

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS NA
CONDUTIVIDADE IÔNICA DE CERÂMICAS A BASE DE
 $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ PARA APLICAÇÕES EM SENSORES
DE OXIGÊNIO**

RODRIGO ARBEY MUÑOZ MENESES

ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS.

PUBLICAÇÃO: ENM.DM – 32A/10

BRASÍLIA/DF: MARÇO - 2010

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS NA
CONDUTIVIDADE IÔNICA DE CERÂMICAS A BASE DE
 $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ PARA APLICAÇÕES EM SENSORES DE
OXIGÊNIO**

RODRIGO ARBEY MUÑOZ MENESES

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM SISTEMAS MECATRÔNICOS.**

APROVADA POR:

Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, PhD (ENM-UnB)
(Orientador)

Prof. Flaminio Levy Neto, PhD (ENM-UnB)
(Examinador Interno)

Emmanuel Pacheco Rocha Lima, Dr (FGA-UnB)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 4 DE MARÇO DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

MUÑOZ MENESES, RODRIGO ARBEY

Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas a Base de $ZrO_2:3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ para Aplicações em Sensores de Oxigênio. [Distrito Federal] 2010.

xviii, 92 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Sistemas Mecatrônicos, 2010).
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Estabilização de fases

2. Zircônia tetragonal e cúbica

3. Refinamento Rietveld

4. Condutividade iônica

I. ENM/FT/UnB

II. Título (serie)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MUÑOZ M., R. A. (2010). Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas a Base de $ZrO_2:3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ para Aplicações em Sensores de Oxigênio. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM.DM-32A/10, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 110 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.

TÍTULO: Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas a Base de $ZrO_2:3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ para Aplicações em Sensores de Oxigênio.

GRAU: Mestre ANO: 2010

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.
SQN 409 Norte Bloco P Apto 209.
70.857-160 Brasília-DF- Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

Ao Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva pela orientação, apoio e confiança durante estes anos.

Ao Dr. Carlos Humberto Llanos, coordenador do programa de pós-graduação em sistemas Mecatrônicos, pela sua amizade e constante apoio na realização deste trabalho.

Ao Dr. Claudinei dos Santos pela sua amizade, sugestões e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN), pelo fornecimento do concentrado de terras raras (OTR) para fins desta pesquisa.

Ao Dr. Jorge Enrique Rodriguez Paez pela sua amizade e constantes conselhos e sua importante colaboração.

Ao Dr. José Antonio Huamani Coaquira, pela sua amizade, colaboração e orientação nas realizações dos refinamentos Rietveld realizados às diferentes amostras.

Ao Dr. José Alvez Dias, pela sua amizade e realização das análises DRX das amostras.

À Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues, por sua amizade, disponibilidade e orientação na realização das caracterizações elétricas.

Ao Mestre Jose Luis Narváez, pela sua amizade, colaboração e apoio durante todos estes anos.

A todo o pessoal da Faculdade de Engenharia de Materiais de Lorena (DEMAR) por terem disponibilizado a infra-estrutura necessária para realizar as misturas dos pós, compactação, sinterização e DRX das amostras de interesse.

A todos meus amigos do Laboratório de Materiais Vítreos LAMAV (UFSCAR), por terem disponibilizado a infra-estrutura necessária para as caracterizações elétricas.

A Paola Cristina Cajas Daza, por seu amor, paciência, compreensão nos anos que estamos juntos.

A meu filho Miguel Angel Muñoz Cajas por seu amor incondicional e por ter que suportar minha ausência em todo este tempo.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio, dedicação e conselhos em todos os momentos de minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro, fundamental na realização deste projeto.

E a Deus por todo o recebido...

DEDICATÓRIA

Quero dedicar este trabalho

Aos meus pais, Edilma e Pedro.

A minha família.

A Paola minha esposa

Miguel meu filho.

Aos meus amigos e colegas.

RESUMO

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS NA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE CERÂMICAS A BASE DE $ZrO_2: 3 \text{ mol} \% Y_2O_3$ PARA APLICAÇÕES EM SENSORES DE OXIGÊNIO.

Autor: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.

Orientador: Cosme Roberto Moreira da Silva

Programa de Pós-graduação em Sistemas Mecatrônicos

Brasília, Março de 2010

Eletrólitos sólidos contendo $ZrO_2: 3 \text{ mol} \% Y_2O_3: n \text{ wt} \% \text{OTR}$ ($n = 5.39, 10.54, 15.45$), foram preparados pelo método de mistura de óxidos. O óxido de terras raras (OTR) foi fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), os pós $ZrO_2: 3 \text{ mol} \% Y_2O_3$ foram obtidos comercialmente (Tosoh-Corporation) e pelo método do precursor polimérico (Pechini). Esses materiais de partida foram analisados por difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR), análise granulométrica a laser e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Amostras compactadas e sinterizadas foram analisadas por difração de raios X para análise e qualitativa e quantificação de fases, densidade aparente pelo método de Arquimedes, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medições de condutividade iônica por espectroscopia de impedância.

Os resultados da caracterização evidenciam que o óxido de terras raras (OTR) comporta-se como um único óxido e que por tal motivo pode substituir ao óxido de ítrio (Y_2O_3) como aditivo de estabilização, produzindo cerâmicas condutoras de íons de oxigênio com um custo menor, além disso, os valores de condutividade iônica nas cerâmicas $ZrO_2: 3 \text{ mol} \% Y_2O_3$ podem ser melhorados devido à adição do OTR, que promove a estabilização da fase cúbica da zircônia.

ABSTRACT

EFFECT OF RARE EARTH OXIDES ADDITION IN THE IONIC CONDUCTIVITY OF $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ BASED CERAMICS FOR APPLICATIONS IN OXYGEN SENSORS

Author: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.
Supervisor: Cosme Roberto Moreira da Silva
Master degree in Mechatronics Systems
Brasília, March of 2010

This document presents the preparation of solid electrolytes containing $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3: n \text{ wt} \% \text{ REO}$ ($n = 5.39, 10.54, 15.45$). Rare earth oxides (REO) were provided by the Institute of Energy and Nuclear Research (IPEN). $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ powders were obtained commercially (Tosoh-Corporation) and also by the polymeric precursor method (Pechini). These starting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TG), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), laser particle size analysis and electronic transmission microscopy (TEM).

Some tests were carried out in the compacted and sintered samples in order to characterize them. These are: X-ray diffraction for qualitative and quantitative analysis of crystalline phases, Archimedes method for the density calculation, impedance spectroscopy for ionic conductivity and scanning electron microscopy (SEM).

The characterization results show that the rare earth oxide (REO) behaves as an unique oxide and can replace, the yttrium oxide (Y_2O_3) as an additive stabilization, producing ceramic conductors of oxygen ions with a lower cost. The values of ionic conductivity in $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ ceramics can be improved by the addition of rare earth oxides (REO) which promotes the stabilization of the cubic phase of zirconia.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 ESTRUTURA DO DOCUMENTO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ZIRCÔNIA	4
2.1.1 Zircônia parcialmente estabilizada	6
2.1.2 Zircônia tetragonal policristalina.....	7
2.1.3 Zircônia totalmente estabilizada.....	7
2.2 ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA	7
2.3 ESPECTROCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	11
2.3.1 análise de impedância	19
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1 MATERIAIS.....	21
3.2 OBTENÇÃO DOS PÓS	22
3.2.1 Obtenção dos Pós $ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ pelo método Pechini.....	22
3.2.2 Obtenção dos Pós $ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ comerciais.....	23
3.2.3 Obtenção dos óxidos de terras raras	23
3.2.4 Obtenção das misturas de pós	23
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	25
3.3.1 ATD/TG.....	25
3.3.2 ATD	25
3.3.3 TG.....	25
3.3.4 Espectroscopia infravermelha.....	25
3.3.5 Análise de fases cristalinas presentes	26
3.3.6 O método de Rietveld	26
3.3.7 Determinação do tamanho de partícula por análise granulométrica a laser...27	
3.4 CONFORMAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS	28
3.4.1 Compactação	28
3.4.2 Sinterização.....	28

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS	29
3.5.1 Fases cristalinas presentes	29
3.5.2 Massa específica aparente	30
3.5.3 Caracterização microestrutural.....	31
3.5.4 Caracterização elétrica	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO FISCOQUÍMICA DOS PÓS	35
4.1.1 Caracterização físico-química do pó obtido pelo método Pechini	35
4.1.2 Caracterização físico-química do pó da zircônia comercial	41
4.1.3 Caracterização físico-química do concentrado de terras raras	45
4.2 MISTURA DE ÓXIDOS	51
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS	51
4.3.1 Análise qualitativa e quantitativo de fases cristalinas presentes nos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia comercial.....	51
4.3.2 Análise qualitativa e quantitativo de fases cristalinas presentes nos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia sintetizada.....	60
4.3.3 Estudo da densidade aparente nos eletrólitos sólidos	67
4.3.4 Análise por MEV da microestrutura dos eletrólitos sólidos	68
4.3.5 Espectroscopia de impedância	71
4.3.5.1 Condutividade iônica dos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia comercial.....	71
4.3.5.2 Condutividade iônica dos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia sintetizada.....	81
5. CONCLUSÕES	85
5.1 CONCLUSÕES	85
5.2 SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Bandas características do pó cerâmico obtidos pelo método Pechini..	36
Tabela 4.2	Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e monoclínica	39
Tabela 4.3	Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e monoclínica	43
Tabela 4.4	Composição química do pó do OTR.....	47
Tabela 4.5	Valores estruturais teóricos e experimentais da ítria	48
Tabela 4.6	Bandas características do óxido de ítrio	49
Tabela 4.7	Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e cúbica sinterizada a 1400°C/2h	57
Tabela 4.8	Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e cúbica sinterizada a 1500°C/2h	58
Tabela 4.9	Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e cúbica sinterizada a 1580°C/2h	58
Tabela 4.10	Valores das porcentagens em massa calculados pelo refinamento Rietveld.....	59
Tabela 4.11	Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e monoclínica calculados na amostra C9 sinterizada a 1500°C/2h	65
Tabela 4.12	Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e	

	monoclínica calculados na amostra C9 sinterizada a 1580°C/2h	65
Tabela 4.13	Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e Cúbica calculados na amostra C12 sinterizada a 1500°C/2h	66
Tabela 4.14	Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e Cúbica calculados na amostra C12 sinterizada a 1580°C /2h	66
Tabela 4.15	Densidades dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura de 1400°C/2h	67
Tabela 4.16	Densidades dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura de 1500°C/2h	67
Tabela 4.17	Densidades dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura de 1580°C/2h	68
Tabela 4.18	Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1400°C/2h	80
Tabela 4.19	Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1500°C/2h	80
Tabela 4.20	Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1580°C/2h	80
Tabela 4.21	Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1500 °C/2h	84
Tabela 4.22	Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1580°C/2h	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diferentes estruturas cristalinas presentes na zircônia durante aquecimento/resfriamento: (1) Monoclínica (2) Tetragonal e (3) Cúbica.....	5
Figura 2.2	Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia durante aquecimento/resfriamento.....	5
Figura 2.3	Diagrama de fases para a zircônia/ítria	6
Figura 2.4	Diagrama de impedância no plano complexo ou diagrama de Nyquist característico de um circuito composto por uma resistência r em serie com um circuito RC ligado em paralelo.....	12
Figura 2.5	Impedância Z representada no plano complexo.....	14
Figura 2.6	Composição de uma resistência r em serie com um circuito RC paralelo.....	15
Figura 2.7	Diagrama de impedância de materiais que apresentam contribuições distintas para seu comportamento eletroquímico	18
Figura 2.8	Diagrama de impedância esperado para amostras de $ZrO_2 : 8\% \text{ mol } Y_2O_3$	18
Figura 3.1	Fluxograma do procedimento experimental	21
Figura 3.2	Procedimento experimental para obtenção de $ZrO_2 : 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ utilizando o método Pechini	22

Figura 3.3	(a) Moinho de atrito utilizado para fazer as misturas físicas neste trabalho, (b) estufa modelo Quimis utilizada para realizar a secagem	24
Figura 3.4	Prensa Schulz utilizada para a conformação dos eletrólitos sólidos ...	28
Figura 3.5	(a) Forno resistivo utilizado na sinterização dos eletrólitos sólidos, (b) cronograma aquecimento do forno	29
Figura 3.6	Balança utilizada para o calculo da massa específica das amostras sinterizadas	31
Figura 3.7	Porta mostras dentro do microscópio eletrônico de varredura.....	32
Figura 3.8	Sistema de medidas de impedância, (a) arranjo experimental (b) câmara de medidas elétricas adaptada para três amostras.....	33
Figura 4.1	Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó obtido após o método Pechini.....	35
Figura 4.2	Espectro infravermelho de ZrO_2 , (a) monoclinica, (b) Tetragonal obtida por método Pechini tratada termicamente a 620 °C, (c) Tetragonal obtida por método Pechini tratada termicamente a 600 °C	36
Figura 4.3	Difratogramas de raios X das mostras obtidas pelo método Pechini tratada a 620°C por duas horas.....	37
Figura 4.4	Padrões de difração calculado e observado para ZrO_2 : 3% Mol de Y_2O_3 Obtido pelo método Pechini, (a) Difratograma para as amostras na faixa de 10 ate 70 ° para 2 θ , (b) Difratograma ao redor de 30 ° para 2 Θ	38

Figura 4.5	(a) Distribuição granulométrica dos pós de zircônia, (b) micrografias obtidas por MET com aumento de 80000X	40
Figura 4.6	Espéctro infravermelho de ZrO_2 tetragonal.....	41
Figura 4.7	Difratograma de raios X da mostra comercial	42
Figura 4.8	Padrões de difração calculado e observado para ZrO_2: 3% Mol de Y_2O_3 comercial	42
Figura 4.9	(a) Distribuição granulométrica do pó de zircônia comercial, (b) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do pó ZrO_2: 3% Mol de Y_2O_3 comercial utilizado com aumento de 80000X	44
Figura 4.10	DSC do concentrado de terras raras	45
Figura 4.11	Difratograma de raios de: (a) Concentrado de terras raras (CTR), (b) Óxido de terras raras (OTR) tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas	46
Figura 4.12	Refinamento Rietveld realizado ao OTR introduzindo dados da ítria pura (Y_2O_3)	47
Figura 4.13	Espéctro infravermelho da ítria pura e o OTR	49
Figura 4.14	(a) Distribuição granulométrica do pó OTR, (b) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do pó com aumento de 60000 e 80000X, respectivamente.....	50
Figura 4.15	Misturas físicas de óxidos correspondentes: (a) zircônia comercial,	

	(b) zircônia sintetizada	51
Figura 4.16	Difratogramas de raios X correspondentes a amostras comerciais sinterizadas às diferentes temperaturas, (a)1400°C/2h, (b)1500°C/2h, (c)1580°C/2h	52
Figura 4.17	Refinamento Rietveld realizado á amostra contendo 3% mol de Y_2O_3 sinterizada a 1400°C /2h. Padrões observados e calculados.....	53
Figura 4.18	Refinamento Rietveld realizado às diferentes misturas sinterizadas a 1400°C/2h. (a), (c), (e) são os padrões observados e calculados (b), (d), (f) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\Theta = 60^\circ$	54
Figura 4.19	Refinamento Rietveld realizado às diferentes amostras sinterizadas a 1500°C/2h. (a), (c), (e) são os padrões observados e calculados (b), (d), (f) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\Theta = 60^\circ$	56
Figura 4.20	Refinamento Rietveld realizado às diferentes misturas sinterizadas a 1580°C/2h. (a), (c), (e) são os padrões observados e calculados (b), (d), (f) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\Theta = 60^\circ$	56
Figura 4.21	Difratogramas das amostras ZrO_2 sinterizadas evidenciando a desestabilização da fase tetragonal	60
Figura 4.22	DSC das amostras $CZrO_2$	61
Figura 4.23	Difratograma da amostra C6 sinterizada a 1500°C/2h	61
Figura 4.24	Difratograma das amostras (a) C9, (b) C12 sinterizadas 1500°C /2h e 1580°C/2h	62

Figura 4.25	Refinamento Rietveld realizado à amostra C9 sinterizada a 1500°C/2h e 1580°C/2h. (a), (c) Padrões observados e calculados. (b), (d) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\theta = 30,5^\circ$	63
Figura 4.26	Refinamento Rietveld realizado à amostra C12 sinterizada a 1500°C/2h e 1580°C/2h. (a), (c) Padrões observados e calculados. (b), (d) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\theta = 60^\circ$	64
Figura 4.27	Micrografias obtidas por MEV dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1400°C/2h, (a) (b) JZrO ₂ , (c) (d) J6, (e) (f) J9 e (g) (h) J12	69
Figura 4.28	Micrografias obtidas por MEV dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1500°C/2h, (a) (b) JZrO ₂ , (c) (d) J9 e (e) (f) J12	70
Figura 4.29	Micrografias obtidas por MEV dos eletrólitos sólidos nomeados como C12. (a) (b) sinterizados a 1500°C/2h, (c) (d) sinterizados a 1580°C/2h	71
Figura 4.30	Diagramas de impedância, obtidos a 325°C, dos eletrólitos sólidos sinterizados nas diferentes temperaturas: (a) 1400°C/2h, (b) 1500°C/2h, (c) 1580°C/2h	72
Figura 4.31	Superposição dos diagramas de impedância, obtidos a 325°C, das amostras: (a) JZrO ₂ , (b) J6	73
Figura 4.32	Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para JZrO ₂ sinterizada nas diferentes temperaturas.....	74

Figura 4.33	Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para J6 sinterizada nas diferentes temperaturas	75
Figura 4.34	Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para J9 sinterizada nas diferentes temperaturas	76
Figura 4.35	Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para J12 sinterizada nas diferentes temperaturas	77
Figura 4.36	Gráficos de Arrhenius para os melhores resultados de condutividade total	78
Figura 4.37	Gráficos de Arrhenius para: (a) melhores resultados na faixa de temperatura 250–700 °C evidenciando melhor comportamento elétrico para J6 sinterizada a 1500°C/2h, (b) ampliação da área de interesse	79
Figura 4.38	Diagramas de impedância, obtidos a 325°C, dos eletrólitos sólidos sinterizados nas diferentes temperaturas: (a) 1500°C/2h, (b) 1580°C/2h.....	81
Figura 4.39	Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para C9 sinterizada nas diferentes temperaturas	84
Figura 4.40	Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para C12 sinterizada nas diferentes temperaturas	85

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

A pesquisa de novos materiais está em constante evolução em diferentes engenharias, podendo ser citadas a engenharia mecânica, mecatrônica, física, de materiais entre outras. O desenvolvimento de novos materiais, o avanço tecnológico e a abundância de matérias primas tornam os materiais cerâmicos um dos principais objetos de estudo atualmente, por suas amplas possibilidades de aplicação em diferentes áreas.

Os materiais cerâmicos são atrativos por serem constituídos dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Propriedades como alta relação resistência mecânica/peso, alto módulo de elasticidade, alta resistência à abrasão, além de excelentes propriedades em altas temperaturas fazem os materiais cerâmicos promissores para aplicações que exijam alto desempenho em condições adversas (Pereira, 2009).

Os materiais cerâmicos são geralmente divididos em dois grandes grupos: os cerâmicos tradicionais e os cerâmicos técnicos. Normalmente, os cerâmicos tradicionais são obtidos a partir de três componentes básicos: a argila (silicato de alumínio hidratado, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com aditivos), a sílica (SiO_2) e o feldspato ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). As telhas, a porcelana e a louça sanitária são exemplos de aplicação deste grupo de materiais (Smith, 1998).

Ao contrário dos cerâmicos tradicionais, os cerâmicos técnicos são geralmente formados por compostos de alta pureza, tais como, por exemplo, o óxido de alumínio (alumina - Al_2O_3), óxido de zircônio (zircônia - ZrO_2), o carboneto de silício (SiC) e o nitreto de silício (Si_3N_4). Como exemplos de aplicação destes cerâmicos pode-se citar a utilização de zircônia em sensores de oxigênio, o carboneto de silício em ferramentas de corte e a alumina em painéis de fornos, parafusos e invólucros cilíndricos de lâmpadas de alta intensidade (Burke, 1996).

Dentre os materiais cerâmicos mais pesquisados, por suas múltiplas aplicações, destacam-se as cerâmicas de zircônia, por apresentarem excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à flexão, alta tenacidade à fratura e condutividade iônica elevada. É interessante notar que a zircônia pode encontrar-se em diferentes fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica, cada uma destas com aplicações diferentes. A zircônia tetragonal e a cúbica não são estáveis em condições normais na temperatura ambiente. Só ocorrem a altas temperaturas e a estabilização destas fases à temperatura ambiente é obtida pela adição de certos óxidos tais como os óxidos de ítrio, de cálcio, de magnésio e de elementos de terras raras.

Essas cerâmicas apresentam diferentes aplicações, dependendo da fase cristalina com a qual se esteja trabalhando. A fase monoclinica tem aplicações em catalisadores, pigmentos cerâmicos; a fase tetragonal é utilizada como cerâmica estrutural de alto desempenho mecânico e a fase cúbica é mais adequada para aplicações como células de combustível de óxidos sólidos, bombas eletroquímicas e sensores de oxigênio, por sua alta condutividade iônica em uma grande faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio (Mineiro, 2008).

Em particular, os sensores de oxigênio de cerâmicas a base de zircônia estão sendo cada vez mais usados como dispositivos de sistemas de controle em motores automobilísticos, projetados para reduzir a emissão de poluentes e o consumo de combustível, e nas indústrias siderúrgicas, pelas severas condições de operação em que são submetidos (Caproni, 2007).

As aplicações dos eletrólitos sólidos à base de zircônia dependem de suas propriedades elétricas, estruturais e térmicas. Assim, a otimização destes parâmetros, tanto como a redução nos custos de fabricação, são os desafios dos pesquisadores nesta área, utilizando compostos cerâmicos, (Fonseca, 2001). Em função disso, são estudados possíveis substitutos dos estabilizantes mais usados como a ítria, por aditivos mais baratos, mas que mantenham as mesmas propriedades já conhecidas.

Devido aos desafios supracitados, neste trabalho propõe-se estudar o comportamento de uma nova formulação: a zircônia dopada com 3% Mol de ítria, que se sabe ter boas propriedades elétricas a baixas temperaturas (Muccillo, 2008), foi co-

dopada, pelo método de mistura de óxidos, com um concentrado de terras raras constituída por óxidos de ítrio, disprósio, érbio e hólmio, principalmente visando otimizar suas propriedades elétricas. Neste contexto, verificou-se a necessidade de avaliar-se o emprego de concentrados de terras raras, o que reduziria o custo das matérias primas e, em consequência, do produto final.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral.

Determinar o efeito da adição de óxidos de terras raras (OTR) na condutividade iônica de compósitos cerâmicos a base de $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$, tendo em vista sua aplicação como eletrólito sólido em sensores de oxigênio.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterização físico-química dos materiais de partida;
- ✓ Quantificação de fases cristalinas presentes no pó de partida como nos compostos cerâmicos obtidos após sinterização;
- ✓ Melhorar as propriedades elétricas, como a condutividade iônica, dos compostos cerâmicos $ZrO_2: 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$, com adição de terras raras;
- ✓ Avaliar o uso de terras raras como substituto de estabilizantes puros.

1.3 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

O presente documento encontra-se estruturado em cinco capítulos. O capítulo um é a introdução ao trabalho e seus respectivos objetivos. No capítulo dois é apresentada a revisão de literatura, onde se podem encontrar aspectos gerais da zircônia, estabilização de fases cristalinas, aplicações das cerâmicas de zircônia como eletrólito sólido e por último a descrição de um dos métodos de caracterização elétrica. O capítulo três apresenta a metodologia experimental proposta, como a descrição das demais técnicas de caracterização. O capítulo quatro apresenta os resultados obtidos após a realização do procedimento experimental, discutindo cada um deles e, finalmente no capítulo cinco apresentam-se as conclusões do trabalho, contribuições e sugestões para futuras pesquisas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura relativa aos eletrólitos sólidos de zircônia. São apresentados os conceitos gerais, estabilização de fases cristalinas de interesse e a técnica de caracterização que descreve o comportamento elétrico dos compósitos cerâmicos.

2.1 ZIRCÔNIA

O zircônio é um elemento químico que pertence ao grupo IVB da tabela periódica, seu número atômico e número de oxidação são 40 e 4, respectivamente. Um dos principais compostos de interesse do zircônio é o óxido de zircônio ou zircônia, ZrO_2 , por sua aplicabilidade tecnológica tais como: refratários, cerâmicas estruturais, biomateriais, sensores de oxigênio, eletrólito de células a combustível, entre outros, devido às suas boas propriedades químicas, mecânicas, elétricas e térmicas (Garcia, 2007), etc.

A zircônia (ZrO_2) é um óxido que tem aumentado seu consumo nos últimos anos, principalmente em aplicações que exigem propriedades termo-mecânicas, eletroeletrônicas e química-biológica. Suas principais propriedades são alto ponto de fusão ($2680^\circ C$), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, alto índice de refração e boa condutividade iônica (Paiva *et al*, 2006).

A zircônia pura (ZrO_2) apresenta polimorfos em sua estrutura cristalina que vão desde temperatura ambiente até sua temperatura de fusão ($2680^\circ C$), estas mudanças acontecem durante aquecimento (figura 2.1). Em condições normais de temperatura e pressão, adota a estrutura monoclínica ou baddeleyite ($M - ZrO_2$), com aumento da temperatura, aproximadamente até $1150^\circ C$, transforma-se em zircônia tetragonal com estrutura fluorita distorcida ($T - ZrO_2$). Finalmente, à temperatura de $2370^\circ C$ transforma-se em zircônia cúbica com estrutura fluorita ($F - ZrO_2$) (Zhuiykov, 2008). Estas transformações de fases são reversíveis no resfriamento.

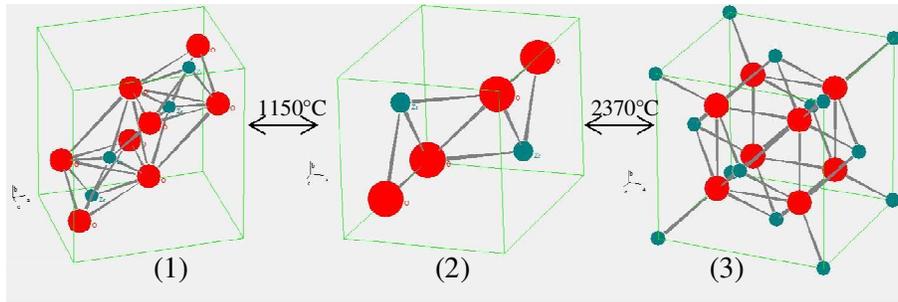


Figura 2.1 Diferentes estruturas cristalinas presentes na zircônia durante aquecimento/resfriamento: (1) monoclinica (2) tetragonal e (3) cúbica

Para algumas aplicações a zircônia pura não é indicada, devido à transformação de fase reversível tetragonal-monoclinica, pois esta é acompanhada de uma expansão volumétrica de 3-5% aproximadamente, (figura 2.2), provocando trincas em toda extensão do material, limitando seu uso em altas temperaturas. Esta transformação de fase denomina-se transformação martensítica, fazendo referencia à martensita em metais. A transformação monoclinica-tetragonal é atérmica, ou seja, a quantidade de fase transformada altera-se com variação da temperatura, mas mantém-se constante em temperatura fixa. Porém, incorporando cátions que possuem números de valência pequenos como, por exemplo, os cátions alcalinos terrosos Mg^{2+} , Ca^{2+} e os cátions com terras raras estáveis TR^{3+} e Y^{3+} à estrutura cristalina da zircônia pura, para formar solução sólida substitucional, as fases cúbica e tetragonal estáveis em temperaturas altas, podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas e elétricas necessárias para sua utilização (Mineiro, 2008).

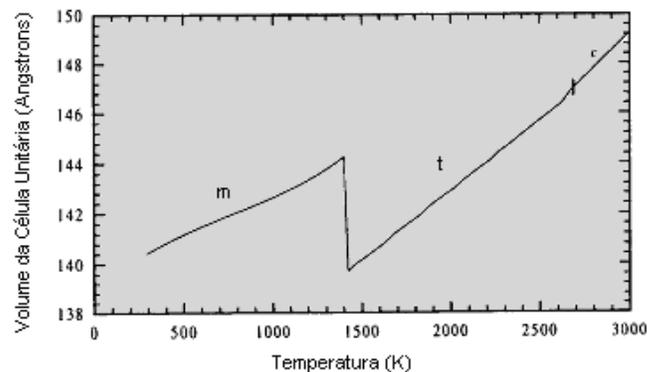


Figura 2.2 Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia durante aquecimento/resfriamento (Kisi, 1998).

Quando a dopagem se faz com Y_2O_3 , uma concentração acima de 8% em mol leva à zircônia cúbica, com 3% em mol à zircônia tetragonal e para valores entre esses extremos obtém-se uma mistura de fases estável até a temperatura ambiente, conhecida como “*Partially stabilized Zirconia*” (PSZ), como mostrado no diagrama de fases para a zircônia/ítria da figura 2.3

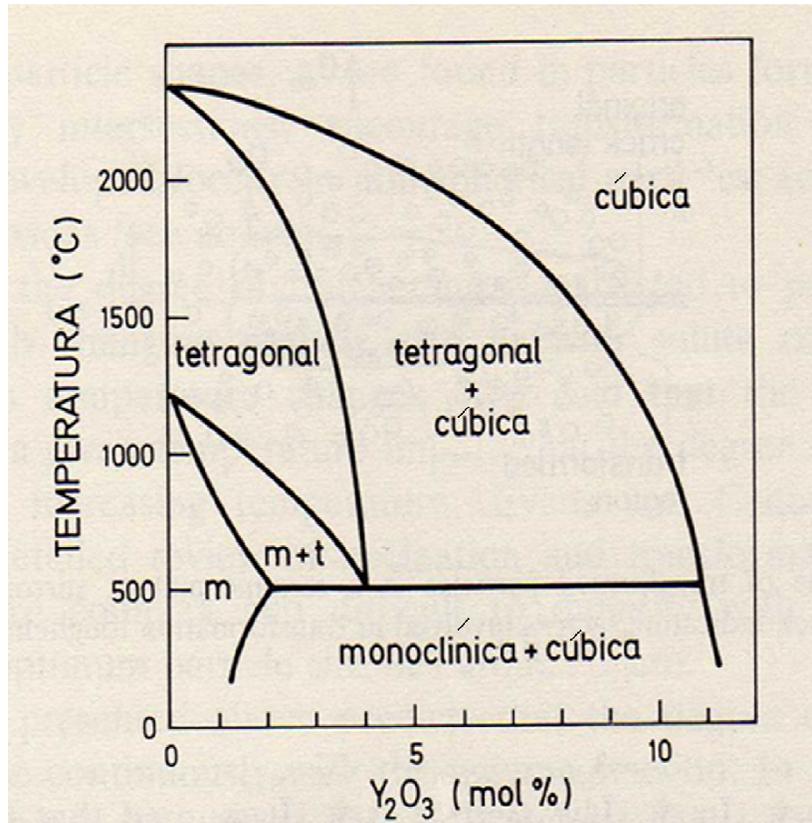


Figura 2.3 Diagrama de Fases para a zircônia/ítria (Zhuikov, 2008).

2.1.1 Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)

A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) é uma mistura polimórfica da zircônia em fase cúbica e fase tetragonal metaestável ou monoclinica. Usualmente, a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) consiste de quantidades maiores que 8% mol (2,77 % peso) de MgO; 8 % mol (3,81 % peso) de CaO ou ainda 3 % - 4 % mol (5,4 % - 7,1 % peso) de Y_2O_3 (Moraes, 2004).

2.1.2 Zircônia tetragonal policristalina (TZP)

Uma pequena quantidade de estabilizante adicionada à zircônia pura levará a sua estrutura a uma fase tetragonal, em temperaturas superiores a 1000°C e uma mistura de fase cúbica e monoclinica ou fase tetragonal em temperaturas menores. Portanto, a zircônia parcialmente estabilizada é também conhecida como zircônia tetragonal policristalina (TZP). A zircônia tetragonal policristalina (TZP) consiste numa quantidade de estabilizante menor do que a PSZ, por exemplo, 4 % - 5 % em peso de Y_2O_3 . A zircônia TZP típica apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 1 μm a 5 μm (Heuer, Lee, 1988).

2.1.3 Zircônia totalmente estabilizada.

É necessário que seja adicionada uma quantidade maior que 16 % mol (7,9% peso) de CaO, ou 16 % mol (5,86 % peso) de MgO, ou ainda 8 % mol (13,75 % peso de Y_2O_3), para que se possa obter uma estrutura de zircônia totalmente estabilizada. Sua estrutura é uma solução sólida cúbica, a qual não apresenta transformação de fase da temperatura ambiente até 2500°C (<http://www.stanfordmaterials.com/>).

A presença de defeitos e/ou vacâncias de oxigênio dificulta a transformação de fases cristalinas através do impedimento dos movimentos atômicos necessários para se obter a fase mais estável, no caso a fase monoclinica

2.2 ELETRÓLITOS SÓLIDOS A BASE DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA

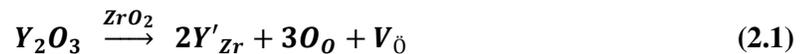
Um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de alta condutividade iônica é a concentração de vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias de oxigênio podem ser nativas (condutores intrínsecos) ou podem ser introduzidas por meio de substituições parciais convenientes (condutores extrínsecos).

Nos condutores intrínsecos as vacâncias de oxigênio se encontram ordenadas na estrutura cristalina a baixas temperaturas e, portanto, são praticamente imóveis. Nesse caso, a condutividade iônica intrínseca é baixa a temperaturas não muito elevadas (>600

°C). Porém, com o aumento da temperatura, as vacâncias adquirem a mobilidade suficiente para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica. Essa transição do estado, ordenado para desordenado, se dá por meio de uma transformação estrutural de fase, sendo que a fase de alta temperatura e alta condutividade é também a de mais alta simetria cristalina. Dessa forma, as aplicações de um condutor intrínseco estão primariamente relacionadas com a temperatura de transição de fase, com a estabilidade da fase estrutural responsável pela alta condutividade para o íon oxigênio, e com a magnitude relativa da condução iônica a uma temperatura específica.

Os condutores extrínsecos são aqueles nos quais as vacâncias aniônicas são geradas por meio da substituição parcial do cátion da matriz (hospedeiro) por outro de valência diferente (aliovalente). No caso de óxidos com deficiência de oxigênio o cátion aliovalente deve possuir valência inferior ao da matriz para a criação de vacâncias de oxigênio como defeito complementar. Nesses materiais os aspectos mais importantes são: a distribuição homogênea do aditivo, além do tipo e teor relativo, (Muccillo, 2008).

De acordo à definição anterior, a zircônia dopada está na divisão dos condutores extrínsecos. A estabilização da zircônia nas fases cristalina tetragonal e cúbica é acompanhada pela formação de defeitos (formação de vacâncias aniônicas), sendo eles os responsáveis pelo aumento na mobilidade dos íons oxigênio o que é refletido no aumento da condutividade iônica se comparada com a zircônia monoclinica, usando a notação de Kröger e Vink (Kröger, Vink, 1956), a relação de formação de defeitos pela solução sólida substitucional da ítria na matriz de zircônia pode ser escrita como:



Onde Y'_{Zr} é um ítrio ocupando o sitio do zircônio e $V_{\bar{O}}$ representa a vacância de oxigênio introduzida para efeito de compensação de carga. Quando o ZrO_2 é dopado com Y_2O_3 , uma grande concentração de vacâncias é produzida, tornando o material um condutor iônico, o transporte de íons de oxigênio nos meios materiais ocorre por meio de vacâncias aniônicas ($V_{\bar{O}}$), pelas quais os O^{2-} podem migrar através de um

mecanismo de saltos, de uma vacância de oxigênio para outra na estrutura cristalina, movendo-se seqüencialmente para sítios vazios de energia equivalente (Freitas, 2000).

Particularmente, os sensores de oxigênio aproveitam estes defeitos introduzidos mediante a estabilização, para gerar uma força eletromotriz (E), que teoricamente, é dada pela equação de Nernst (equação 2.2) quando os eletrodos do sensor estão em equilíbrio com o gás (Steil et al, 2002). Se as pressões PO_{Teste} e PO_{Ref} (de referência) são mantidas constantes, então a tensão E é proporcional à temperatura absoluta. Conhecendo-se a pressão parcial de referência e medindo-se a força eletromotriz determina-se a pressão parcial de oxigênio desconhecida (PO_{Teste}) para uma dada temperatura, T , segundo a equação 2.2 (Leitão, 2002).

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p O_{Teste}}{p O_{Ref}} \right) \quad (2.2)$$

Onde R é a constante dos gases (8,134 J/mol*K), F constante de Faraday (9,65 x 10⁴ C/mol), T temperatura absoluta (K) e, p é a pressão parcial de oxigênio nos dois meios.

A relação é obtida assumindo-se que existe equilíbrio termodinâmico e que a cinética da reação na interface do eletrodo seja o suficientemente rápida para que obtenha medidas representativas. Pela equação anterior pode-se ver que a f.e.m. (E) é também proporcional à temperatura.

Idealmente, um eletrólito sólido é condutor de uma única espécie química e um isolante eletrônico. Isto significa que a concentração de defeitos iônicos deve ser superior à de defeitos eletrônicos. A dependência da condutividade iônica (σ) com a temperatura é expressa por uma equação do tipo Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(\frac{E_a}{KT} \right) \quad (2.3)$$

Onde: σ_0 é o fator pré-exponencial da condutividade, E_a é a energia de ativação do processo de condução, K é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Além disso, a condutividade total (σ_T) é a soma das contribuições iônica (σ_i) e eletrônica (σ_e), (Callister, 2006):

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_e \quad (2.4)$$

Neste caso a condutividade é essencialmente iônica, então $\sigma_T = \sigma_i = \sigma$, (Subbarão, 1981). Para um íon se mover através da rede cristalina, sob a ação de uma força motriz, este deve ter uma energia térmica suficiente para sobrepor uma barreira de energia, a posição intermediária entre os sítios da rede (biz, 2005).

As vantagens dos eletrólitos sólidos sobre os eletrólitos líquidos, em dispositivos eletroquímicos, podem ser enumeradas: longa vida útil; operação em largas faixas de temperatura, devido à sua alta estabilidade, principalmente no caso dos cerâmicos; possibilidade de miniaturização e, permitir a modulação de suas propriedades através de seu processamento, principalmente pela síntese química. Tais vantagens tornam estes materiais uma ótima opção para aplicação em pilhas de combustível e sensores de oxigênio, principalmente, (Amado et al, 2007).

Soluções sólidas de zircônia/íttria são amplamente estudados devido às boas propriedades mecânicas e elétricas, já tendo sido determinado que $\sigma_c > \sigma_t > \sigma_m$ (σ :condutividade iônica, c:cúbica, t:tetragonal, m:monoclínica), podendo ser citados as de **ZrO₂: 8 mol% Y₂O₃** (alto valor da condutividade iônica), e de **ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃** (além de apresentar alta condutividade iônica, apresenta alta tenacidade) (Caproni, 2007).

Devido à alta condutividade iônica, que chega a ser próxima da condutividade de eletrólitos líquidos, a zircônia completamente estabilizada faz parte de uma relativamente nova categoria de materiais, os condutores sólidos de íons rápidos. Os eletrólitos sólidos são materiais cristalinos ou amorfos cujas estruturas permitem o transporte de íons (de Florio, 1998).

Além de uma elevada densidade (para evitar passagem de gases) e uma alta condutividade do íon oxigênio, um eletrólito deve satisfazer os seguintes critérios:

- Número de transporte iônico próximo a 1, sobre uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de O^{2-} .
- Baixa resistência interfacial, para transferência de massa no interior e a partir do material.
- Estabilidade química e expansão térmica compatível com os eletrodos e/ou substratos (Goodenough, 1994).

2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A análise de impedância tem sido utilizada como ferramenta importante no estudo do comportamento de materiais em diversas áreas; tais como:

- ✓ Centros de pesquisa e desenvolvimento.
- ✓ Indústrias que envolvem a fabricação de materiais.
- ✓ Controle de qualidade de produtos farmacêuticos e eletrônicos.
- ✓ Produção de vidros.
- ✓ Tecnologia de filmes finos.

Através da espectroscopia de impedância pode-se estudar o comportamento dielétrico de diversos materiais, as respostas elétricas de eletrólitos sólidos e líquidos, caracterizar componentes elétricos como capacitores, resistores e indutores. A espectroscopia de impedância envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser freqüentemente relacionados com variáveis físicas complexas como:

- ✓ Transporte de massa
- ✓ Taxas e reações químicas.
- ✓ Corrosão.
- ✓ Propriedades dielétricas e efeitos de polarização.
- ✓ Defeitos.
- ✓ Microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos.

Esta correspondência é possível devido à utilização de medidas da condutividade total em corrente alternada (ac) em uma faixa de frequência que pode se estender de 10^{-4} Hz até 10^7 Hz, obtendo uma corrente no mesmo instante da aplicação da tensão. O quociente entre o potencial e a corrente é chamado de impedância (Mota, 2007). A impedância é uma grandeza imaginária e a representação no plano cartesiano das partes real e imaginária da impedância é conhecido como diagrama de Nyquist, onde a frequência angular (ω) aumenta da direita para esquerda, (figura 2.4).

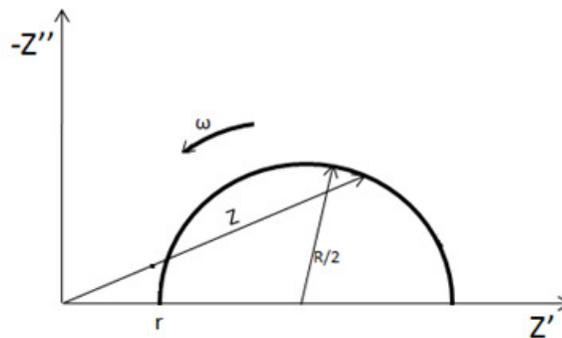


Figura 2.4 Diagrama de impedância no plano complexo ou diagrama de Nyquist característico de um circuito composto por uma resistência r em serie com um circuito RC ligado em paralelo

É possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos microestruturais, obter informações sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica.

Para materiais policristalinos ou cerâmicos podem ser observadas contribuições intragranular e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada; ou efeitos de eletrodo podem ser evidenciados. A condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos e tamanho de grão, (Barsoukov, Macdonald, 2005).

A espectroscopia de impedância consiste em submeter à mostra a ser analisada a um campo elétrico alternado com frequência variável ($f = \frac{\omega}{2\pi}$) e de pequena amplitude

$(V(\omega) = V_0 \exp(i\omega t))$. O material responde a este sinal com uma corrente elétrica $(I(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)])$.

Ao se aplicar em um elemento de circuito uma diferença de potencial alternada, de forma senoidal, por exemplo, $(V(t) = V_m \cos(\omega t))$, onde a frequência do sinal é $(f = \frac{\omega}{2\pi})$, obtém-se como resposta uma corrente do tipo $I(t) = I_m \cos(\omega t + \theta)$, onde θ corresponde à diferença de fase entre a tensão e a corrente, a qual será nula em sistemas puramente resistivos.

Para um elemento de circuito puramente resistivo, a relação entre a corrente e a tensão é expressa pela lei de Ohm dada por $V(t) = R \times I(t)$, onde R corresponde à resistência do elemento de circuito.

O tratamento matemático de sistemas que apresentam maior complexidade é facilitado quando se representa na forma de números complexos. Assim, podemos escrever a tensão e a corrente da forma, (de Florio, 1998)

$$V(t) = V_m(\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)) = V_m e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

$$I(t) = I_m e^{i(\omega t + \theta)} \quad (2.6)$$

De forma que a impedância é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m}{I_m} e^{-i\theta} \quad (2.7)$$

Onde θ , é o ângulo de fase da função

A impedância elétrica (Z) é um conceito mais geral que a resistência (R) porque inclui os efeitos indutivos e capacitivos e assim considera a diferença de fase no tratamento matemático. Utilizando a equação de Euler para escrever $Z(\omega)$ na forma retangular, e representá-la no plano complexo, tem-se:

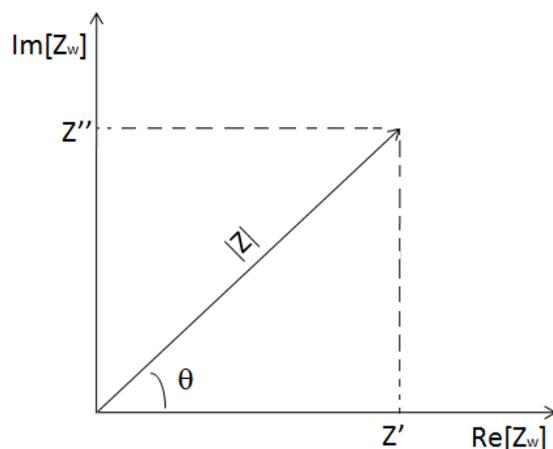


Figura 2.5 Impedância Z representada no plano complexo

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}' + i\mathbf{Z}'' \quad (2.8)$$

$$\mathbf{Z}' = \mathbf{Re}[\mathbf{Z}] = |\mathbf{Z}|\cos(\theta) \quad (2.9)$$

$$\mathbf{Z}'' = \mathbf{Im}[\mathbf{Z}] = |\mathbf{Z}|\sin(\theta) \quad (2.10)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\mathbf{Z}''}{\mathbf{Z}'}\right) \quad (2.11)$$

É importante observar que, apesar da tensão aplicada e da corrente serem variáveis com o tempo, a impedância complexa é uma grandeza temporalmente invariante, mas que depende da frequência da tensão aplicada.

Para se estudar um material através da espectroscopia de impedância, preenche-se um capacitor com o material a ser analisado e observa-se o comportamento da parte real e da parte imaginária da impedância do sistema, dentro de um intervalo de frequências.

A análise de impedância consiste no estudo de \mathbf{Z} , em função da variação ω , dentro de um intervalo de frequências que possa fornecer informações sobre as propriedades do meio. Essa análise é feita considerando-se que existe uma relação entre a eletroquímica do sistema estudado e a de um circuito equivalente idealizado (composto de elementos de circuito ideais). Na análise ajusta-se os dados de impedância ao circuito equivalente. Estes raramente são únicos (Gomes, 2003).

Na figura 2.6 a resistência do conjunto experimental é representada por (r). A resistência R representa todos os mecanismos de transferência de carga e a capacitância C representa todos os mecanismos de armazenamento de carga, relacionada à célula de medida preenchida com o material a ser analisado.

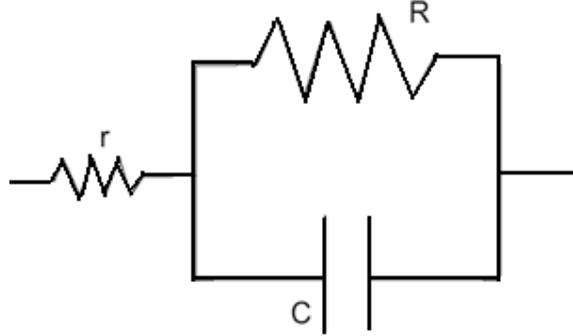


Figura 2.6 composição de uma resistência r em serie com um circuito RC paralelo.

A impedância de um elemento puramente resistivo é a própria resistência $Z_R = R$. Para um capacitor ideal tem-se que a capacitância é dada por $C = \frac{Q}{V}$, onde Q é a carga armazenada no capacitor e V a tensão entre suas placas.

Como a corrente I pode ser escrita da forma $I = \frac{dQ}{dt}$, e como $V = V_m e^{i\omega t}$, tem-se:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega C V_m e^{i\omega t} \quad (2.12)$$

Então a impedância de um capacitor é dada por:

$$Z_C = \frac{V}{I} = \frac{V_m e^{i\omega t}}{i\omega C V_m e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.13)$$

Para o circuito mostrado na figura 2.5 tem-se a impedância equivalente

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1+i\omega RC}{R} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{Z}_{RC} = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad (2.16)$$

Ou seja, a impedância total do circuito é:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_r + \mathbf{Z}_{RC} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{Z} = r + \frac{R}{1+i\omega RC} \quad (2.18)$$

Para o segundo termo da equação multiplicando-se o numerador e denominador por $(1 - \omega RC)$. Pode-se escrever a impedância complexa do circuito através de sua parte real (\mathbf{Z}') e sua parte imaginaria (\mathbf{Z}''). E como $(i)^2 = -1$, obtem-se:

$$\mathbf{Z} = r + \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - i \frac{(\omega R^2 C)}{1+(\omega RC)^2} \quad (2.19)$$

Ou de outra forma $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}' + i\mathbf{Z}''$, Separando a parte real da imaginaria obtem-se:

$$\text{Re}[\mathbf{Z}(\omega)] = r + \frac{R}{1+(\omega RC)^2} = \mathbf{Z}' \quad (2.20)$$

$$\text{Im}[\mathbf{Z}(\omega)] = -\frac{(\omega R^2 C)}{1+(\omega RC)^2} = \mathbf{Z}'' \quad (2.21)$$

Reescrevendo-se a parte imaginaria de \mathbf{Z} em função da parte real tem-se:

$$(\mathbf{Z}' - r)\omega RC = -\mathbf{Z}'' \quad \rightarrow \quad \omega RC = \frac{-\mathbf{Z}''}{\mathbf{Z}' - r} \quad (2.22)$$

Substituindo a relação (2.22) em \mathbf{Z}' tem-se

$$\mathbf{Z}' = r + \frac{R}{1+\left(\frac{-\mathbf{Z}''}{\mathbf{Z}' - r}\right)^2} \quad (2.23)$$

Ou seja, desenvolvendo matematicamente obtem-se:

$$(\mathbf{Z}' - r)^2 - R(\mathbf{Z}' - r) + (\mathbf{Z}'')^2 = 0 \quad (2.24)$$

Escrita na forma de quadrado perfeito, após adicionar-se $\frac{R^2}{4}$ em ambos lados,

$$(\mathbf{Z}' - \mathbf{r})^2 - R(\mathbf{Z}' - \mathbf{r}) + \frac{R^2}{4} + (\mathbf{Z}'')^2 = \frac{R^2}{4} \quad (2.25)$$

$$\left[(\mathbf{Z}' - \mathbf{r}) - \frac{R}{2} \right]^2 + [\mathbf{Z}'']^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (2.26)$$

$$\left[\mathbf{Z}' - \left(\mathbf{r} + \frac{R}{2} \right) \right]^2 + [\mathbf{Z}'']^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (2.27)$$

A relação é a equação paramétrica de uma circunferência no plano complexo, centrada no ponto

$$(\mathbf{Z}', \mathbf{Z}'') = \left(\mathbf{r} + \frac{R}{2}, \mathbf{0} \right) \quad (2.28)$$

Para sistemas que podem ser representados por um circuito como o citado na figura 2.5, o diagrama obtido terá a forma do diagrama mostrado na figura 2.4 quando a variação de ω ocorre

O diagrama mostrado representa o tipo de resposta típica, obtida para materiais sólidos e líquidos quando submetidos à análise de sua impedância.

Alguns materiais têm constituintes que apresentam contribuições distintas para seu comportamento eletroquímico. De acordo com (Barsoukov, 2005), estas contribuições podem ser observadas através de características específicas das curvas de impedância, em regiões de frequências distintas, (figura 2.7). Nestes casos, pode-se comparar o sistema a circuitos compostos pela associação de conjuntos **RC** (em paralelo), conforme ilustra-se na figura 2.7.

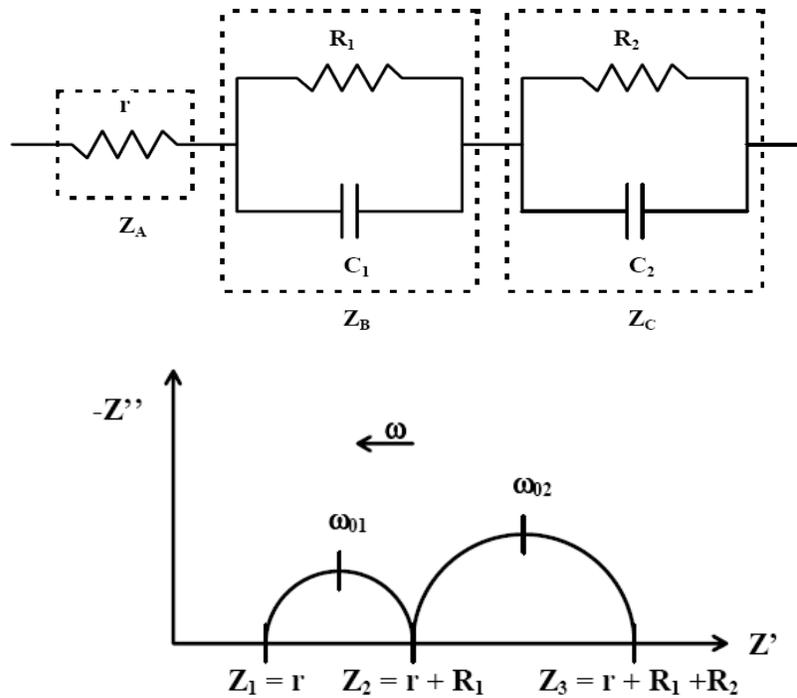


Figura 2.7 Diagrama de impedância de materiais que apresentam contribuições distintas para seu comportamento eletroquímico.

O diagrama de impedância de uma célula, contendo um eletrólito sólido de $\text{ZrO}_2 : 8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$, consiste em três arcs de semicircunferências como mostrado na figura 2.8, (Caproni, 2005).

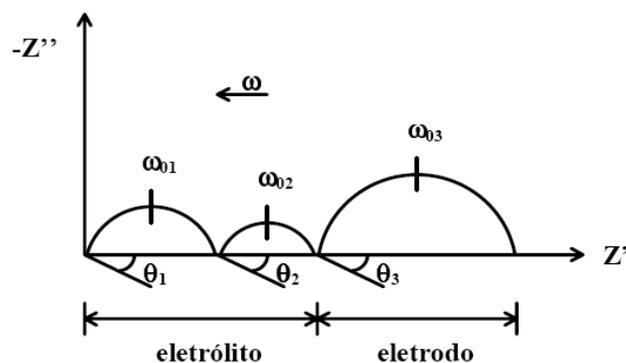


Figura 2.8 Diagrama de impedância esperado para amostras de $\text{ZrO}_2 : 8\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$.

O arco de semicircunferência de frequências menores está relacionado com reações que ocorrem na interface eletrólito-eletrodo, denominadas genericamente de polarização dos eletrodos. O arco de semicircunferência de frequências intermediária estão

relacionados com os defeitos microestruturais (contornos de grão, fase precipitada, ilhas condutoras etc.). O arco de semicircunferência de frequências maiores está relacionado com características como a condutividade elétrica e permissividade dielétrica do interior dos grãos.

2.3.1 Análise de impedância.

A partir dos dados experimentais plotados no plano complexo, são determinados os valores correspondentes à resistência do grão e do contorno de grão das amostras. Estes valores são correspondentes aos elementos do circuito sugerido, figura 2.7. Na correspondente análise existem três situações comuns que devem ser consideradas.

- Quando o arco não passa pela origem: provavelmente é dado por que a resistência do contato (eletrodo) é diferente de zero, ou por que pode existir outro arco em frequências mais altas, caracterizando uma resistência do “*bulk*” maior que zero.
- Quando o centro do arco observado apresenta-se deslocado numa posição abaixo do eixo real: Na maioria dos casos está relacionado com a forma e distribuição dos eletrodos no material.
- Quando são verificadas pequenas distorções no arco: pode estar relacionado a relaxações cujas constantes de tempo médias encontram-se com duas ordens de grandeza, acima ou abaixo do arco em análise, (Gomes, 2003).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

É apresentada a metodologia adotada para preparação e caracterização de eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com 3% Mol de ítria com adições de 5,39; 10,45 e 15,34 % em massa de óxidos de terras raras (OTR). Os pós de partida ($ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$), foram obtidos pelo método Pechini, no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos CYTEMAC (Universidade do Cauca-Colômbia) e comercialmente (Tosoh, Japão). As misturas homogêneas com os óxidos de terras raras foram feitas pelo método de mistura de óxidos. É apresentada a respectiva caracterização em cada etapa do procedimento experimental conforme no fluxograma da figura 3.1. Os procedimentos anteriores forem feitos cuidadosamente, objetivando reprodutibilidade.

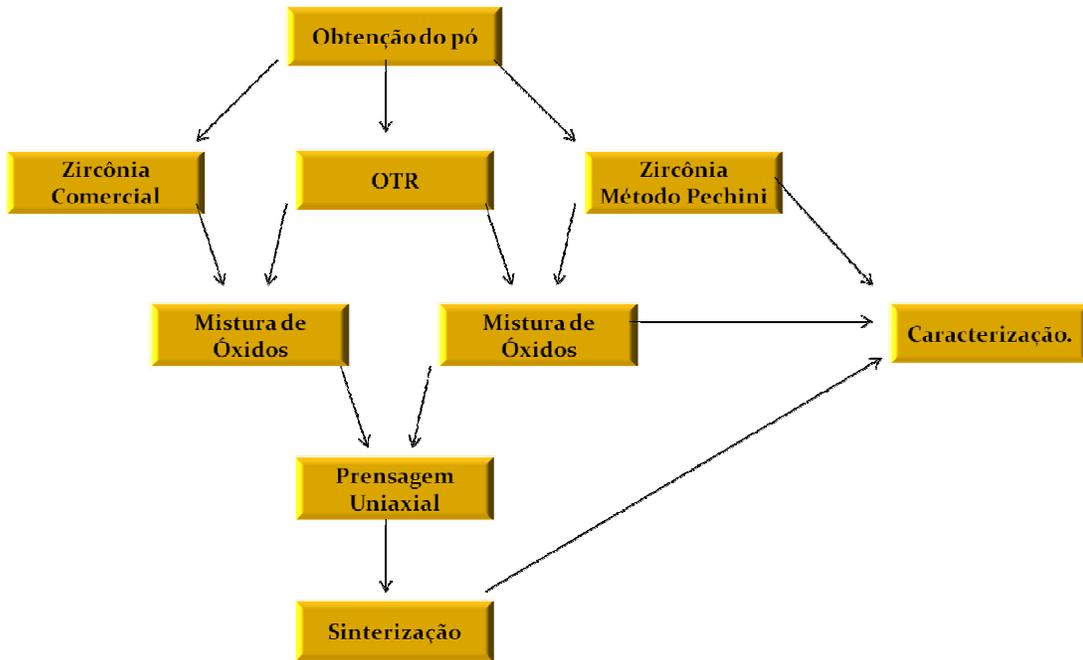


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.

3.1 MATERIAIS.

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais os quais são disponíveis comercialmente:

- ✓ Zircônia estabilizada com ítria ($ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$) TZ-3YB-E;
- ✓ Concentrado de terras raras (CTR), fornecido pelo IPEN;
- ✓ Etileno glicol ($C_2H_6O_2$) (Mallinckrodt);
- ✓ Acido cítrico monohidratado ($H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) (Merck);
- ✓ Acetato de ítrio (III) ($C_6H_9O_6Y_x H_2O$) de alta pureza (99,9%);
- ✓ (IV) Butóxido de zircônio, solução em 1-butano ($Zr[O(CH_2)3CH_3]_4$) de pureza 80%;
- ✓ Álcool isopropílico;
- ✓ Hidróxido de amônio (NH₄OH, Mallinckrodt).

3.2 OBTENÇÃO DOS PÓS.

3.2.1 Obtenção dos Pós $ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ pelo Método pechini.

O ácido cítrico na forma sólida e granulada, foi dissolvido no etileno glicol com uma relação em massa de 1/4:1 e mantido sob agitação na temperatura de 70 °C. A seguir, foi adicionado o acetato de ítrio. Após a sua completa dissolução foi adicionado o (IV) butóxido de zircônio que apresenta forma líquida, devido a que este precursor hidrolisa facilmente foi adicionado hidróxido de amônio para garantir sua dissolução. A mistura foi mantida sob agitação constante até completa homogeneização da solução. A solução foi aquecida e mantida a temperatura de 120 °C ocorrendo a reação de polimerização, resultando em um gel. A continuação do aquecimento o gel torna numa resina viscosa. Após esta etapa foi realizada a secagem do material a partir da pirólise da resina, que corresponde à queima deste gel, por 24 horas na temperatura de 350 °C. O tratamento térmico foi realizado em um forno do tipo mufla. O material resultante da pirólise foi desaglomerado em almofariz de ágata e submetido à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) para a identificação da temperatura mais adequada para a calcinação do material, com o objetivo de se obter o óxido de zircônio (ZrO_2). (Mosquera, Rodriguez, 2008).

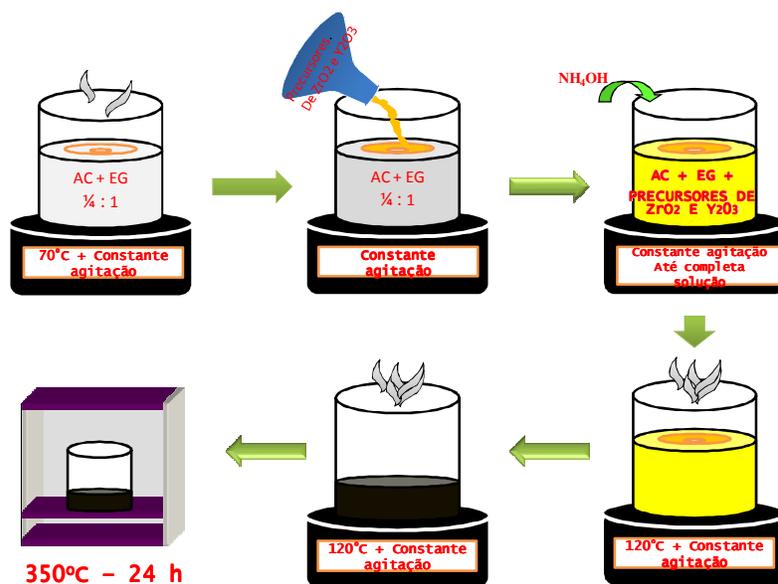


Figura 3.2. Procedimento experimental para obtenção de $ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ utilizando o Método Pechini.

Nesta etapa, uma pequena quantidade da amostra foi separada para ser encaminhada para análise térmica diferencial, termogravimétrica e difração de raios X. Após estes resultados, o pó foi calcinado na temperatura de 620 °C por 2h. As amostras foram então caracterizadas por espectroscopia infravermelha e por difração de raios X (DRX). Além destas caracterizações, foi feita a análise quantitativa de fases cristalinas presentes pelo método Rietveld e determinação do tamanho médio de partícula/aglomerado por análise granulométrica a laser.

3.2.2 Obtenção dos pós $ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ comerciais.

Os pós de zircônia estabilizada com ítria ($ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$) TZ-3YB-E foram fornecidos pela empresa ProtMat-Materiais Avançados (Guaratinguetá, SP) para fins desta pesquisa. Estes pós foram caracterizados quanto a fases cristalinas presentes, tamanho médio de partícula/aglomerado por análise granulométrica a laser, quantificação de fases cristalinas presentes pelo método de Rietveld.

3.2.3 Obtenção dos óxidos de terras raras

Para determinar a temperatura de calcinação do concentrado de terras raras (CTR) foi efetuada a análise DSC deste pó num equipamento NETZSCH DSC 404. Os óxidos de terras raras (OTR) foram obtidos a partir do concentrado de terras raras (CTR) (Hwang, 2006). Após esta análise o pó foi calcinado a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. e patamar de 1 hora. Foi efetuada difratometria de raios X para pó CTR e OTR. Foi determinado o tamanho médio de partícula por análise granulométrica a laser para o OTR.

3.2.4 Obtenção das misturas de pós

Foram preparadas três composições de misturas de pós, adicionando teores de OTR distintos, 5,4, 10,54 e 15,45 % em peso nas matrizes de zircônia tetragonal sintetizada e comercial. Para análise comparativa, amostras de $ZrO_2: 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ sem adição de OTR foram preparadas. Para efeito da distinção das amostras comercial e sintetizada com os diferentes teores de OTR, foram identificadas da seguinte maneira:

- ✓ JZrO₂ amostra comercial sem adição de OTR.
- ✓ J6 amostra comercial com adição de 5.4 % em massa de OTR.
- ✓ J9 amostra comercial com adição de 10.54 % em massa de OTR
- ✓ J12 amostra comercial com adição de 15,45% em massa de OTR.

As amostras sintetizadas pelo método Pechini têm os mesmos nomes, substituindo-se a letra J pela letra C. CZrO₂ é a amostra sintetizada sem adição de OTR. As demais são identificadas de maneira similar.

As quantidades calculadas foram pesadas em balança analítica Marte - SHIMADZU AY220, e misturadas em moinho rotativo de atrito, em meio a álcool isopropílico e agitadas a 1100 rpm por 1 hora. A haste de agitação e a câmara de moagem foram fabricadas com polipropileno, visando evitar a contaminação. A figura 3.3 (a) mostra o moinho utilizado.

Para cada 30g de mistura para moagem, foram utilizadas aproximadamente 90g de bolas de zircônia sinterizada com diâmetro de 2 mm, para uma relação de 1:3. Após a moagem, foi efetuada a secagem do material em uma estufa modelo Quimis a 100 °C por 24h, figura 3.3 (b). Os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e peneirados em peneira de malha 63 µm.



(a)



(b)

Figura 3.3. (a) Moinho de atrito utilizado para fazer as misturas físicas neste trabalho, (b) estufa modelo Quimis utilizada para realizar a secagem.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.

3.3.1 ATD/TG

Analises térmica, ATD e TG, foram feitas ao pó preto obtido pelo método Pechini. Essa análise mostra a evolução da perda de matéria orgânica com a temperatura. As medidas foram feitas no intervalo de temperatura de 26°C até 900°C.

3.3.2 ATD

A análise térmica diferencial (ATD) mede as variações de energia envolvidas na formação e decomposição de compostos químicos e na transformação de fases cristalinas da amostra, quando esta é exposta a uma determinada faixa de temperatura. Estas medições das temperaturas são diferenciais, pois se trata da diferença entre a temperatura da amostra e um material usado como referência, que deve ser termicamente inerte nas temperaturas de trabalho. As curvas obtidas são compostas por picos proporcionais à quantidade de calor das reações.

3.3.3 TG

A análise termogravimétrica gera como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura. As informações obtidas foram importantes para se analisar como ocorreu a coordenação em cada complexo (Pinto, 2006). As curvas de ATG e ATD foram obtidas utilizando uma termobalança da marca Setaram, modelo TG_DTA92, do LCP/CTE/INPE, na Universidade Nacional de Colômbia. O intervalo de temperatura adotado para o ATD compreendeu desde a temperatura ambiente até 1478 °C. Para a análise térmica diferencial foi utilizado um cadinho de alumina e pó de alumina na fase cristalina α , como material de referência.

3.3.4 Espectroscopia infravermelha

Utilizou-se um Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho, marca Nicolet modelo IR-2000 na Universidade do Cauca-Colômbia, para observar as bandas características dos pós sintetizados, coletando-se os dados com intervalos de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de $4,0 \text{ cm}^{-1}$ e varredura de $0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e número de scans de 120. Preparou-se pastilhas dos pós com KBr.

3.3.5 Análise das fases cristalinas presentes.

A técnica de difratometria de raios X é utilizada neste trabalho para a identificação das fases cristalinas. Os espectros das amostras foram coletados pelo método do pó em um equipamento de difração de raios X (DRX) modelo D8 FOCUS da Bruker localizado no IQ/UnB, utilizando-se fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA; a velocidade do goniômetro foi de 0,05° por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 20 a 80°. A interpretação foi feita pela comparação com padrões contidos em banco de dados do programa “*crystallographica*” utilizando a versão 3.1 livre por 90 dias.

A análise de fases cristalinas presentes foi feita para o pó preto obtido pelo método Pechini, para as diferentes misturas de pós, e para as amostras de zircônia sintetizada e comercial sinterizadas.

3.3.6 O Método de Rietveld

Para a quantificação das fases cristalinas presentes na matriz de zircônia tetragonal foi realizado o refinamento Rietveld. O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, tais como:

- a) simetria do grupo espacial;
- b) posições atômicas;
- c) posições de ocupação; e
- d) parâmetros de rede.

O padrão calculado, ao se ajustar ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração (Fancio, 1999).

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, entre outras. A partir da publicação da teoria do método por H.M.Rietveld (1969), foram desenvolvidas várias versões de programas de aplicação, como por exemplo, DBWS (1981), GSAS (1991), RIETAN, XRS-82, Fullproof, Maud, entre outros.

A versão utilizada neste trabalho foi desenvolvida por R.A.Young, A.Sakthivel, T.S.Moss e C.O.Paiva Santos (1995) e denomina-se DBWS9411. A execução do programa é feita a partir da criação de um arquivo de dados (data.dat) que contém as intensidades obtidas no difratômetro e de um arquivo de entrada (IN). Os resultados estão contidos em um arquivo de saída gerado pelo programa (OUT), que contém todas as informações necessárias para avaliação do refinamento e os resultados das porcentagens em massa e molar de cada fase para amostras compostas.

3.3.7 Determinação do tamanho de partícula por análise granulométrica a laser.

A granulometria das matérias primas é fundamental na maior parte dos processos industriais, inclusive de materiais cerâmicos e está diretamente relacionada com o comportamento dos materiais nas diferentes fases unitárias. O método de Espalhamento de Luz Laser, também chamado de Difração Fraunhofer, utiliza, como princípio, a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido. Quando um feixe de luz monocromático e colimado de gás He-Ne atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é submetida a um espalhamento, parte é absorvida e parte é transmitida. No espalhamento, a luz pode ser difratada, refratada e refletida. Neste método, um conjunto de lentes, detetores foto-elétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se, a princípio, que as partículas têm formato esférico (Florêncio e Selmo, 2006). Neste trabalho foi utilizado um analisador granulométrico a laser marca Horiba Laser Scattering da serie Particle size and distribution analyzer LA-930.

3.4 CONFORMAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS.

3.4.1 Compactação

Aplicando-se o processo da prensagem uniaxial a frio, foram conformadas pastilhas de diâmetro aproximado de 11 mm em uma matriz cilíndrica. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificados utilizando estearina, para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. A pressão utilizada foi de aproximadamente 100 MPa, por um tempo de 30s, utilizando uma prensa Schulz PHS 15 Ton, como a mostrada na figura 3.4. Para cada pastilha foi utilizada 0,7g da mistura de pó.



Figura 3.4. Prensa Schulz utilizada para a conformação dos eletrólitos sólidos.

3.4.2 Sinterização

Os compactados com as diferentes misturas de pó, das duas procedências (pós sintetizados e comerciais), foram sinterizados em forno resistivo do tipo mufla da marca FE1600-INTI (Figura 3.5 (a)), na Escola de Engenharia da USP/Lorena (DEMAR/EEL-USP). Os compactados com pó de origem comercial foram sinterizados em três temperaturas diferentes (1400, 1500, 1580 °C), por duas horas, com o seguinte cronograma de aquecimento:

- ✓ Desde temperatura ambiente (~24°C) até a temperatura de 500°C numa velocidade de 5°C/min,
- ✓ De 500°C a temperatura de 1000°C, com velocidade alterada para 10°C/min, e patamar nesta temperatura de 15 minutos,

- ✓ De 1000°C até a temperatura de sinterização com uma velocidade de 5°C/min e patamar de duas horas. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min.

Este cronograma de aquecimento é ilustrado na figura 3.5 (b). Os compactados com pó sintetizado foram sinterizados em duas temperaturas diferentes 1500, 1580 °C por duas horas com o mesmo cronograma de aquecimento. A temperatura de sinterização em 1400 °C não foi efetuada porque nesta temperatura as amostras evidenciam alto teor de fase monoclinica.

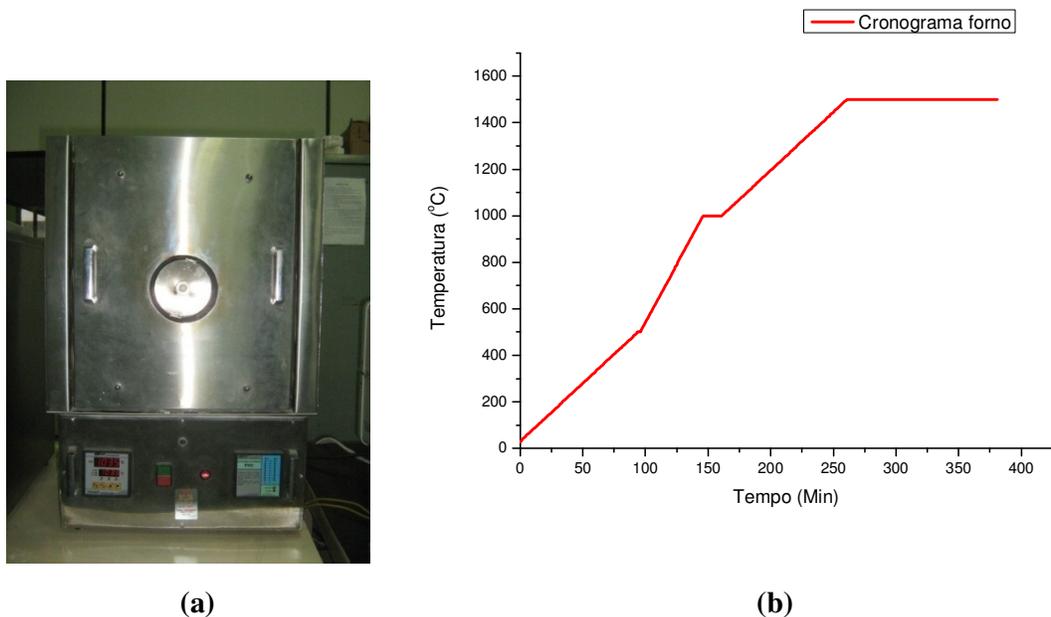


Figura 3.5. (a) Forno resistivo utilizado na sinterização dos eletrólitos sólidos, (b) cronograma aquecimento do forno

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS.

3.5.1 Fases cristalinas presentes

Foram feitas análises de difração de raios X nas amostras sinterizadas, empregando-se as mesmas condições que no pó, radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA; a velocidade do goniômetro foi de 0,05° por passo, com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 20° a 80°. Para esta análise foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-600, na Escola de Engenharia da USP/Lorena (DEMAR/EEL-USP). A quantificação de fases cristalinas presentes nos eletrólitos sólidos foi feita pelo método Rietveld. A

pesquisa dos dados cristalográficos das fases identificadas para a construção dos padrões do óxido de zircônio foi feita no banco de dados ICSD.

3.5.2 Massa específica aparente

O cálculo da massa específica aparente das amostras sinterizadas foi realizado utilizando o princípio de Arquimedes, com a imersão do corpo de prova, em água destilada. Primeiramente é determinada a massa da amostra seca (W_1). Depois os corpos de prova foram imersos em um recipiente com água destilada durante 24 horas, para a eliminação do ar contido nos poros e em seguida foi determinada a massa imersa (W_2) sustentada por um suporte próprio da balança. Por último é determinada a massa da amostra úmida (W_u), secando-se com um pano a água superficial.

Foram realizadas 3 medições em balança de precisão Mettler Toledo AX 204 mostrada na figura 3.6, e cujos resultados foram aplicados na Equação 3.1.

(http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf)

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_u - W_2} \quad (3.1)$$

onde:

ρ_{SINT} = Massa específica das amostras sinterizadas [g/cm³]

W_1 = massa da amostra seca [g]

W_2 = massa da amostra imersa [g]

W_u = massa da amostra úmida [g]

ρ_{H_2O} = massa específica da água [g/cm³].



Figura 3.6. Balança utilizada para o cálculo da massa específica das amostras sinterizadas.

O valor da massa específica da água (ρ_{H_2O}) foi corrigido utilizando a Equação 3.2. A temperatura de ensaio foi tomada na hora (20 °C) e seu valor não variou durante todo o procedimento.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315T \quad (3.2)$$

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{SINT}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T), tomando como referência os valores obtidos após o refinamento Rietveld, como mostrado na Equação 1.4, (Santos, 2004).

$$\rho_{Rel} = \left(\frac{\rho_{sint}}{\rho_T} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (3.3)$$

3.5.3 Caracterização microestrutural

A análise da microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio Quanta 200 3D da PHILIPS na Polícia Federal. Para as análises, as amostras sinterizadas foram lixadas com lixas dos números 150, 400, 1200 e finalmente com pasta de diamante de 6 μm . Para revelação da microestrutura, as

amostras foram atacadas termicamente à temperatura de 1400°C por 20 minutos. As amostras foram metalizadas, aplicando-se um fino filme de ouro para tornar a sua superfície condutora utilizando para isso o método sputtering. Na figura 3.7 é apresentada uma imagem das amostras no microscópio eletrônico de varredura. As análises microestruturais foram utilizadas para correlacionar as propriedades elétricas dos compostos com sua microestrutura, levando-se em conta o tamanho médio de grão, as contribuições das diferentes fases cristalinas e a porosidade.



Figura 3.7. Porta mostrador no microscópio eletrônico de varredura.

3.5.4 Caracterização elétrica

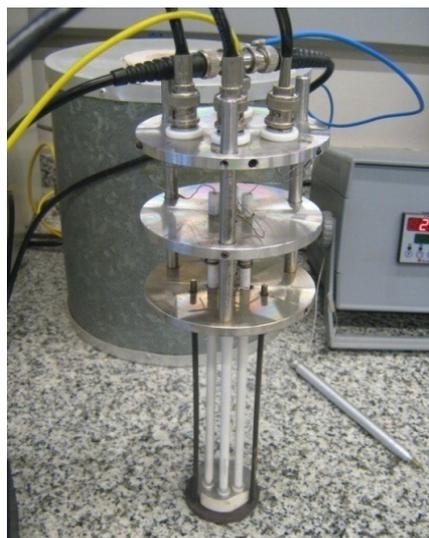
Para avaliar as propriedades elétricas das cerâmicas sinterizadas, foram feitas análises de espectroscopia de impedância em equipamento Solartron 1260 no laboratório de materiais vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos. Para isto as amostras foram lixadas com lixas 150, 400, 1200 e finalmente com pasta de diamante de 6 e 1 μm , respectivamente. Posteriormente, foram depositados eletrodos de pasta de platina de referência Pt- paste Demetron 308-A nas faces paralelas das amostras e curadas a 900 °C, por 20 minutos, para melhorar a aderência do eletrodo na pastilha.

Foram tomados os espectros de impedância em três amostras simultaneamente, numa faixa de frequências de 13 MHz até 5 Hz e temperaturas de 250 até 350 °C. A

tensão aplicada na amostra foi 1000 mV. Na figura 3.8 é apresentado o sistema de medidas de impedância.



(a)



(b)

Figura 3.8. Sistema de medidas de impedância, (a) arranjo experimental (b) câmara de medidas elétricas adaptada para três amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos após realização do procedimento experimental descrito anteriormente. Serão apresentados, em primeiro lugar, os resultados da síntese da zircônia tetragonal pelo método Pechini, seguida das caracterizações dos materiais comerciais. Depois são apresentados os resultados das correspondentes misturas de óxidos e sinterização e, finalmente, são apresentadas as caracterizações elétricas dos eletrólitos sólidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PÓS.

4.1.1 Caracterização físico-química do pó obtido pelo método Pechini.

A análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) do pó preto, figura 4.1, apresenta um pico endotérmico pouco acentuado, próximo aos 100 °C, atribuído à eliminação da água e ao meio ácido residual, acompanhado de uma perda de massa de 10 %, um pico exotérmico agudo, ao redor dos 403 °C, possivelmente associado à eliminação da parte orgânica, decomposição do citrato metálico e à cristalização da amostra (Salem et al, 2006), acompanhado de uma perda de massa de aproximadamente 48 %. Estes resultados mostram que por esta técnica de síntese é possível obter o material cristalizado a baixa temperatura (Souza et al, 2006).

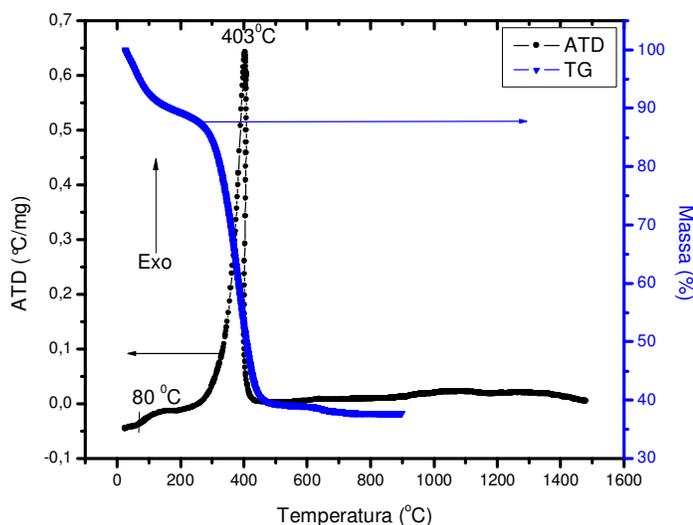


Figura 4.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pó obtido após o método Pechini.

Com base nos resultados anteriores, foi feito o tratamento térmico do pó, inicialmente na temperatura de 600 °C, inferindo-se que esta temperatura fosse suficiente para eliminar completamente o material orgânico. Como pode ser visto no espectro infravermelho a seguir, ainda têm-se bandas na região de 1720 até 1400 cm^{-1} , correspondentes aos grupos orgânicos. Conseqüentemente, aumentou-se o tratamento térmico a 620 °C, resultando numa considerável redução da intensidade nestas bandas. É

de grande importância a eliminação do material orgânico proveniente do processo de conformação, pois sua presença, mesmo de maneira residual, pode ocasionar defeitos tais como porosidade na peça sinterizada.

Observando-se a forma do espectro na região de baixo número de onda (figura 4.2 (b)), é evidente que existe um óxido diferente da zircônia monoclinica (figura 4.2 (a)), com uma única banda a 462 cm^{-1} e um pequeno ombro em 586 cm^{-1} que podem ser associados à fase tetragonal da zircônia. Na tabela 4.1 são indicadas as frequências das bandas mais importantes no espectro obtido e a atribuição aos possíveis grupos funcionais (Narváez et al, 2007).

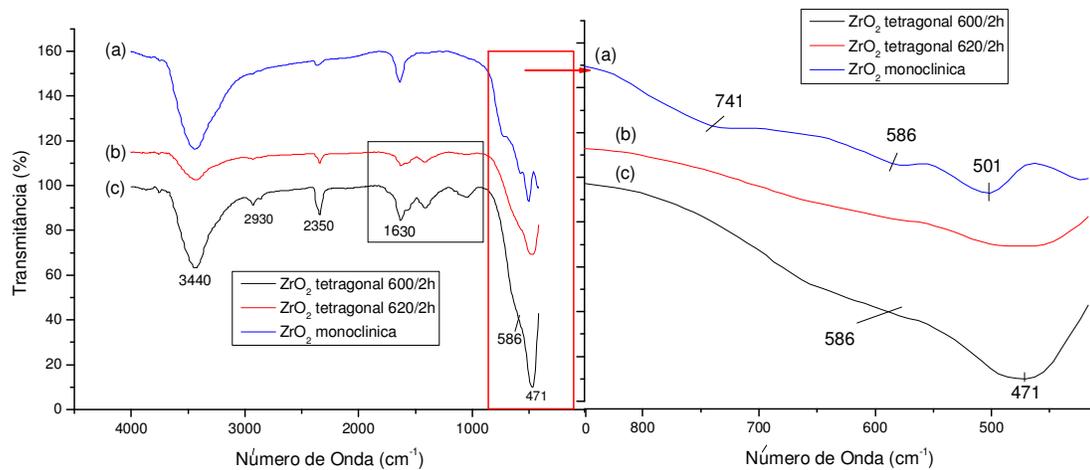


Figura 4.2. Espectro infravermelho de ZrO_2 , (a) monoclinica, (b) Tetragonal obtida por método Pechini, tratada termicamente a $620 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) Tetragonal, obtida por método Pechini tratada termicamente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 4.1. Bandas características do pó cerâmico obtidos pelo método Pechini

Numero de onda (cm^{-1})	Grupo funcional.
3440	Tensão do O-H
2930	Tensão C-H
2350	CO
1630	Tensão assimétrica do COO
586 - 462	Zr-O

A partir dos resultados obtidos por espectroscopia infravermelha, foram feitas as análises de difração de raios X para o pó obtido após o tratamento térmico (figura 4.3). Para a mostra tratada a 620 °C durante duas horas, é evidente a cristalização da estrutura evidenciando a fase tetragonal e monoclinica da zircônia. Devido à dificuldade de distinção das fases presentes por causa das proximidades dos parâmetros de rede dos polimorfos (Castro et al, 2006) foi feito o refinamento da estrutura cristalina pelo método Rietveld (Figura 4.4). Nesta figura pode-se ver com maior clareza as fases presentes na amostra e sua contribuição ao respectivo difratograma. Neste trabalho foi utilizada a ferramenta desenvolvida por R.A.Young, A.Sakthivel, T.S.Moss e C.O.Paiva Santos (1995), denominada DBWS9411. O resultado do refinamento Rietveld está contido em um arquivo de saída gerado pelo programa utilizado, que contém toda a informação necessária para sua avaliação como, por exemplo, densidades e volumes da célula unitária e os resultados da porcentagem em massa e molar de cada fase para amostras compostas.

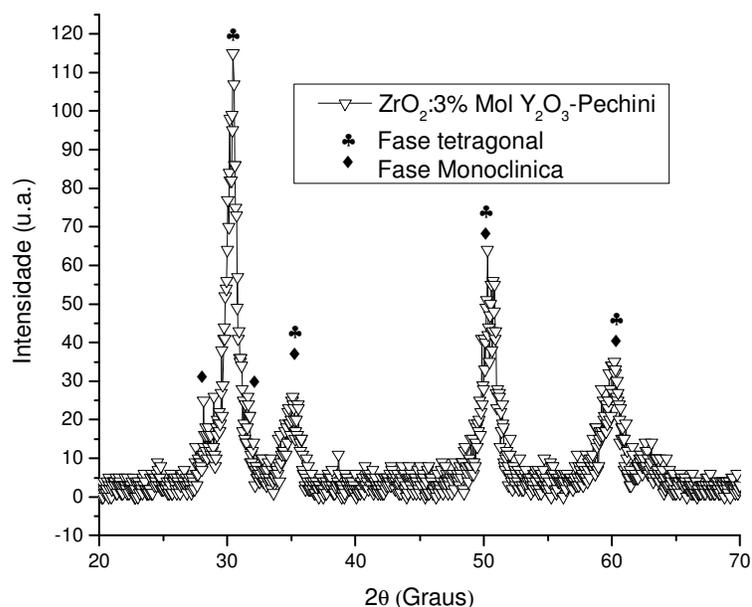


Figura 4.3. Difratogramas de raios X das mostras obtidas pelo método Pechini tratada a 620°C por duas horas.

Os valores, tanto de densidade quanto de volume, foram comparados com os fornecidos pela literatura (Castro, 2007) e indicados na tabela 4.2. Estes valores estão próximos aos teóricos, sugerindo que o cálculo das porcentagens de fases é correto (Fancio, 1999).

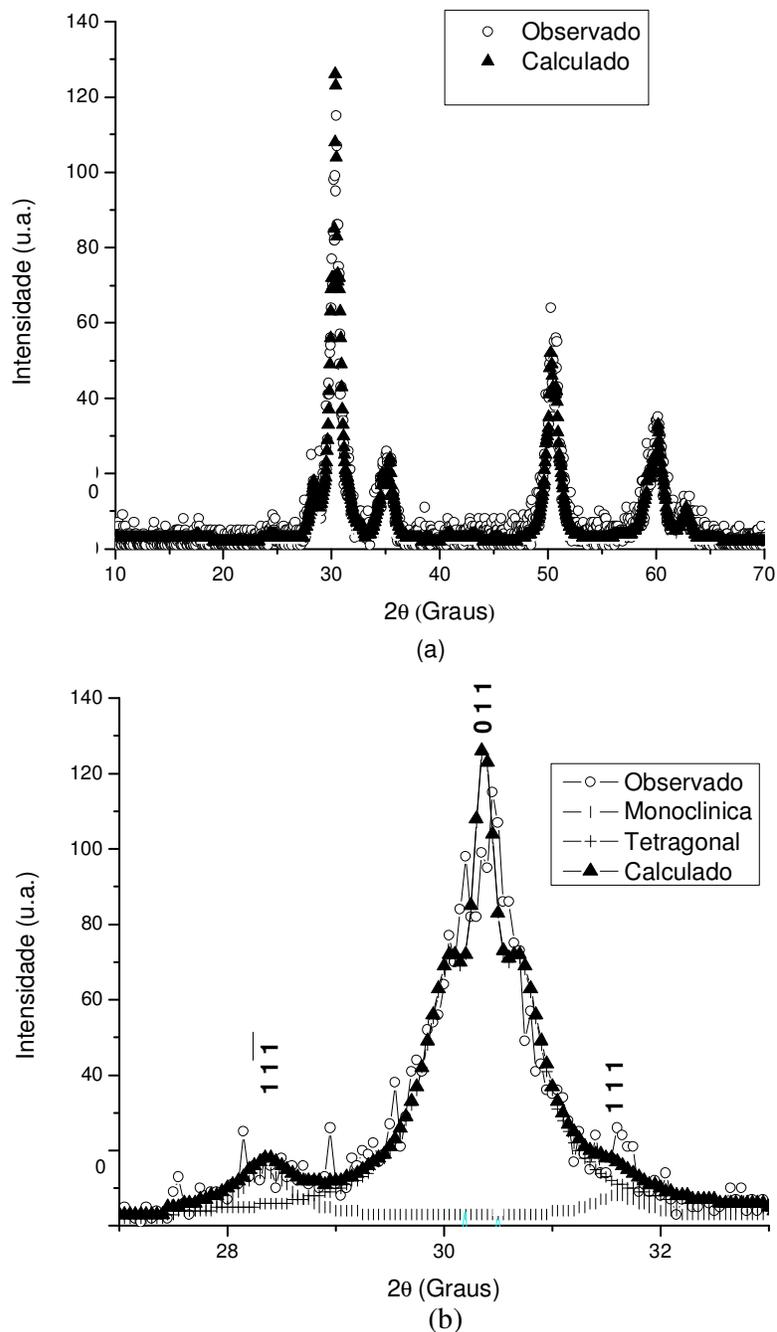


Figura 4.4. Padrões de difração calculado e observado para $ZrO_2: 3\% \text{ Mol de } Y_2O_3$ obtido pelo método Pechini, (a) Difratoograma para as amostras na faixa de 10° até 70° para 2θ , (b) Difratoograma ao redor de 30° para 2θ .

A figura 4.4 foi obtida após o refinamento, utilizando-se para isto a função pseudo-Voigt. A análise mostrou a presença do pico $(1\ 1\ \bar{1})$, o mais intenso da fase monoclinica, ao redor dos 28° para 2θ e picos da fase tetragonal $(0\ 1\ 1)$. Como pode ser visto, o

resultado é uma pequena porcentagem da zircônia monoclinica, levando-se em conta que a razão das intensidades é bastante alta.

Tabela 4.2. Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e monoclinica

Zircônia Tetragonal	Teórico	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 3,6055 c = 5,1797	a = b = 3,6106; c = 5,2116	83,43
Densidade (g/cm³)	6,050*	6,021	
Zircônia Monoclinica	Teórico	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = 5.1516 b = 5.2199 c = 5.3436	a = 5,1770 b = 5,1981 c = 5,3672	16,57
Densidade (g/cm³)	5.767	5,739	

*Densidade da Zircônia estabilizada com 3% Mol de Y_2O_3

Tendo sido identificadas e quantificadas as fases cristalinas presentes na matéria prima, foi feita a análise granulométrica a laser, cujo resultado (figura 4.5(a)) mostra que o pó sintetizado apresenta uma estreita distribuição do tamanho de partícula/aglomerado com tamanho médio 2.8117 μm . Este resultado, apoiado nas micrografias obtidas por MET, onde se observa que o pó esta formado por aglomerados (figura 4.5(b e c)), sugere que o pó preparado por esta técnica é altamente dependente das forças de fricção entre suas partículas, (Van der Waals). Estas forças tornam-se mais significativas de acordo com o tamanho da partícula, como pode ser visto nas micrografias, favorecendo a formação de aglomerados pela tendência à minimização da energia superficial (Mineiro, 2008; Lange, 1989).

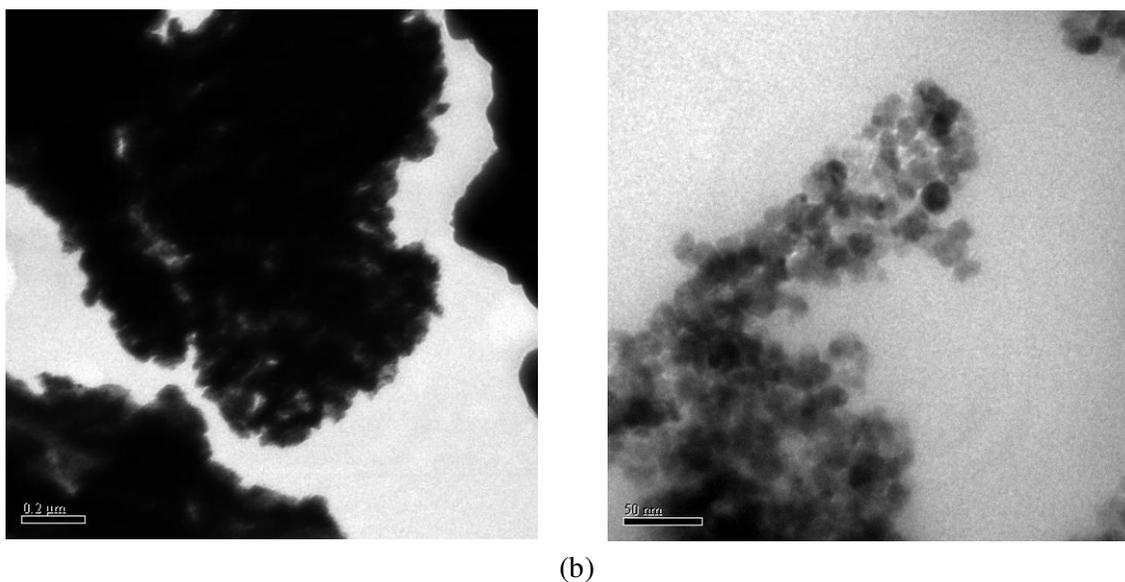
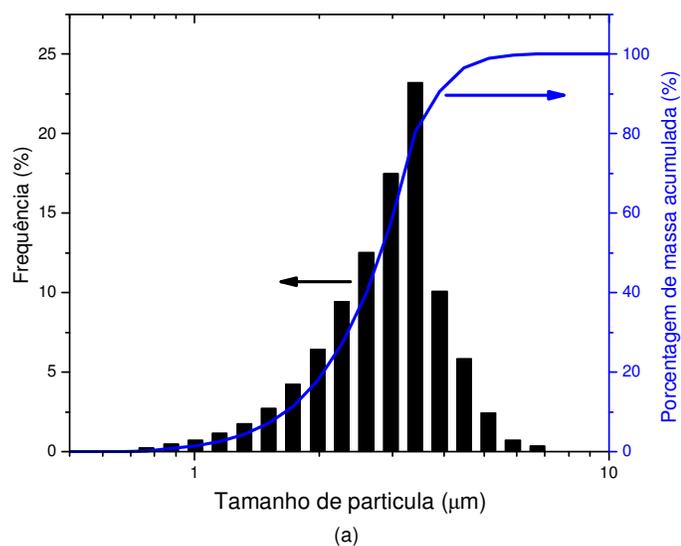


Figura 4.5. (a) Distribuição granulométrica dos pós de zircônia, (b) micrografias obtidas por MET com aumento de 80000X.

Pode-se justificar este comportamento das curvas porque alguns dos aglomerados suportam os choques provocados pelas ondas ultra-sônicas sem romper-se. Então, a leitura do tamanho médio de partícula, na verdade, está mostrando o tamanho médio do aglomerado. As imagens de MET confirmam este resultado, que mostram ainda que os aglomerados são porosos.

4.1.2 Caracterização físico-química do pó da zircônia comercial.

Para fins comparativos com os resultados obtidos anteriormente, foi feita a análise de grupos funcionais presentes no pó comercial (Figura 4.6), verificando-se que a síntese obteve como resultado a zircônia tetragonal estabilizada na temperatura ambiente.

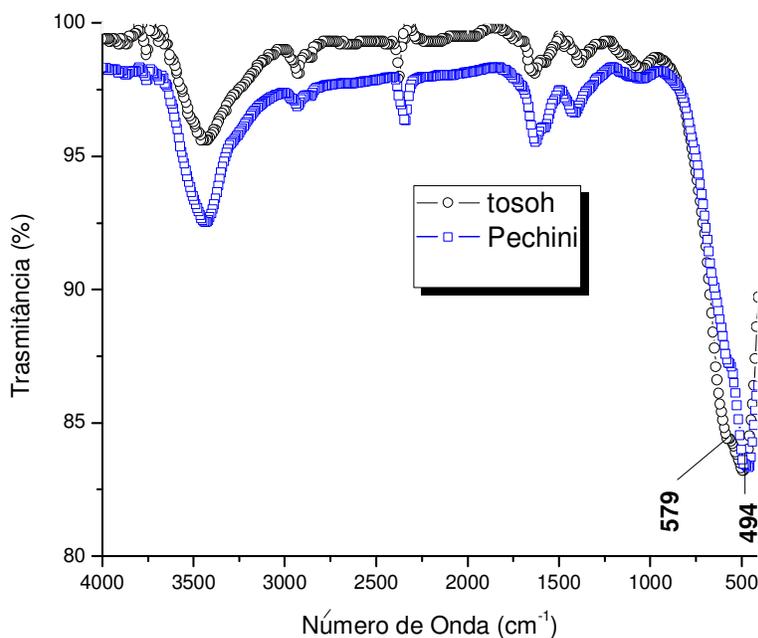


Figura 4.6. Espectro infravermelho de ZrO_2 tetragonal

Na figura 4.7 é apresentado o resultado da difração de raios X para o pó comercial, no qual são mostrados os picos representativos da zircônia tetragonal e monoclinica. Além disso, é feito o refinamento Rietveld para determinar as fases presentes na amostra e sua respectiva porcentagem em massa.

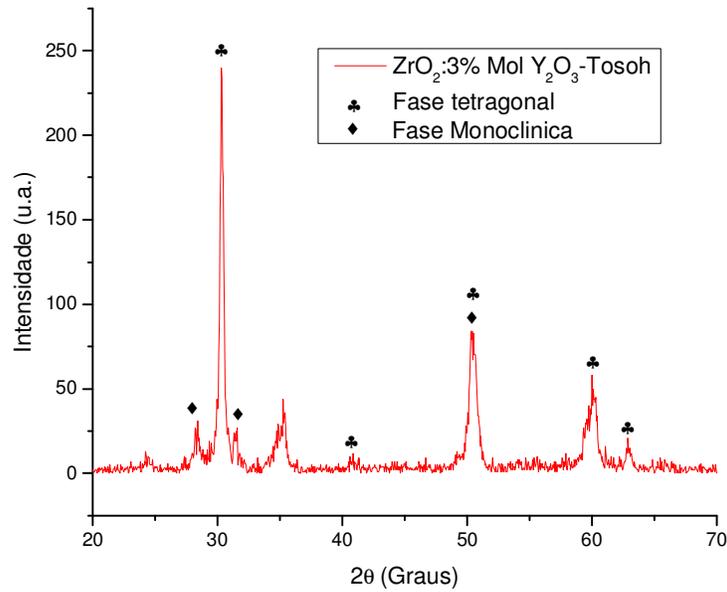
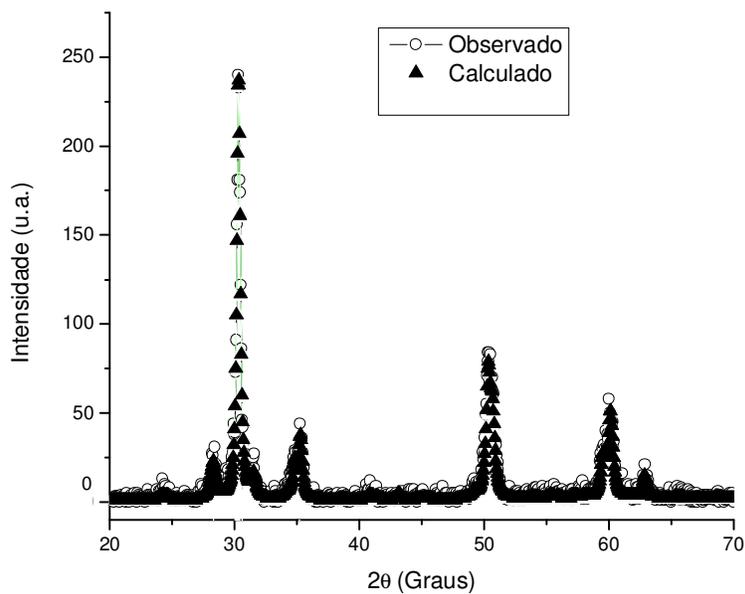


Figura 4.7. Difratoograma de raios X da amostra comercial.

Comparando-se estes picos de difração (figura 4.7) com os obtidos para as amostras sintetizadas (figura 4.3), pode-se observar que a largura à altura média são menores. Possivelmente este resultado está relacionado com seus tamanhos de partícula, característica que é confirmada com as análises de determinação de tamanho de partícula. O refinamento Rietveld (figura 4.8) para a amostra comercial denota uma maior concentração de fase monoclinica. Os dados após o refinamento podem ser observados na tabela 4.3. A análise mostrou a presença do pico (1 1 $\bar{1}$), o mais intenso da fase monoclinica, ao redor dos 28° para 2 Θ , e picos da fase tetragonal (0 1 1).



(a)

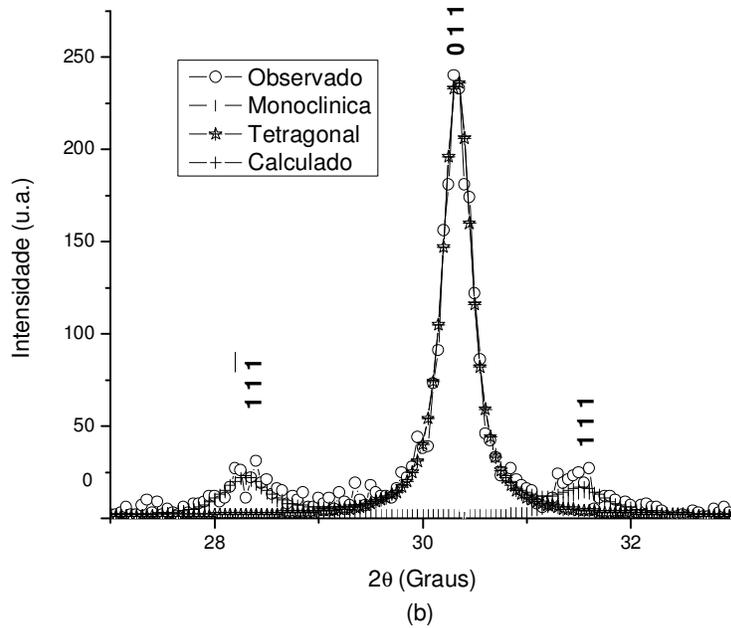


Figura 4.8. Padrões de difração calculado e observado para $ZrO_2: 3\% \text{ Mol de } Y_2O_3$ obtido pelo método Pechini, (a) Difratoograma para as amostras na faixa de 10 até 70 ° para 2θ, (b) Difratoograma ao redor de 30 ° para 2θ.

Tabela 4.3. Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e monoclinica

Zircônia Monoclínica	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = 5.1516 b = 5.2199 c = 5.3436	23.55
Densidade (g/cm^3)	5.767	
Zircônia Tetragonal	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 3,6115; c = 5,1728	76,45
Densidade (g/cm^3)	6.063	

Os resultados de análise granulométrica a laser (figura. 4.9 (a)) mostra que o pó comercial apresenta uma distribuição bimodal do tamanho de partícula/aglomerado com média (0.6665 μm). Este resultado prevê uma boa densidade após sinterização, tendo em vista que as partículas menores podem-se distribuir nos interstícios das partículas maiores. As micrografias (figura 4.9 (b)) mostram que o pó está composto por partículas submicrométricas. Os resultados apresentados anteriormente devem-se referir ao tamanho médio dos aglomerados.

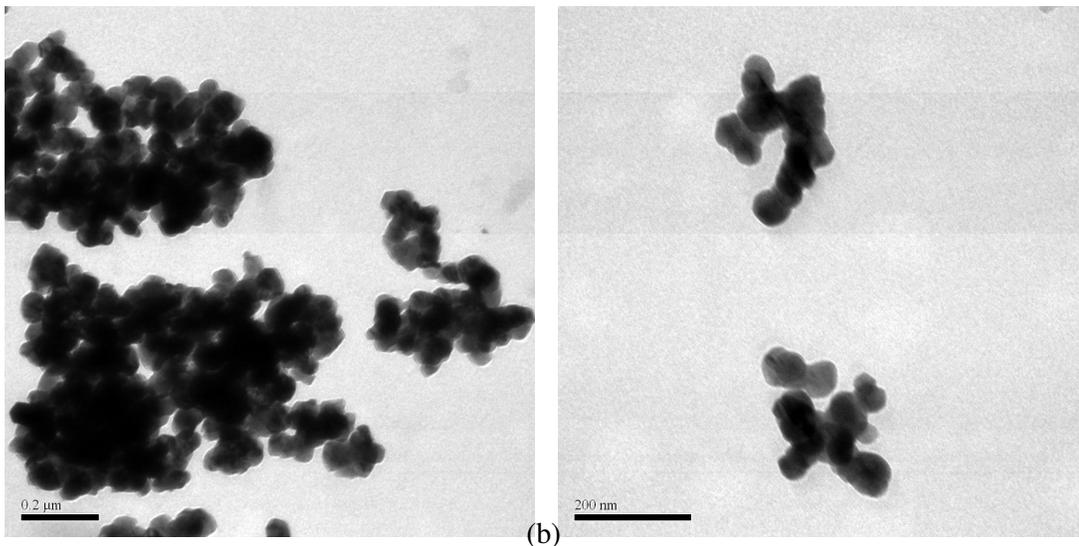
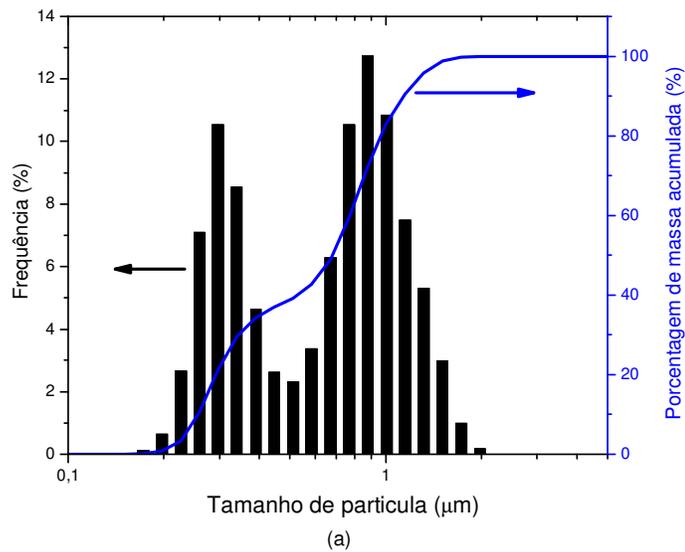


Figura 4.9. (a) Distribuição granulométrica do pó de zircônia comercial, (b) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do pó ZrO_2 : 3% Mol de Y_2O_3 comercial utilizado com aumento de 80000X.

4.1.3 Caracterização físico-química do concentrado de terras raras.

Na figura 4.11(a) é apresentado o difratograma de raios X para o concentrado de terras raras (CTR), onde se pode observar a presença de um pó cristalino identificado como “carbonato de ítrio” (de Vasconcellos, 2006), o qual foi calcinado para a obtenção dos respectivos óxidos de terras raras (OTR). O CTR foi calcinado em 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 1 hora, garantindo assim que todas as reações possíveis para a formação dos óxidos aconteceram. As reações de oxidação que ocorrem neste processo são usuais para obtenção de óxidos a partir de carbonatos, hidróxidos, sulfatos e nitretos (Hwang, 2006), e geralmente, produz óxidos e produtos voláteis. Na curva de DSC apresentada na figura 4.10 são observadas as respectivas temperaturas às quais ocorrem estas reações.

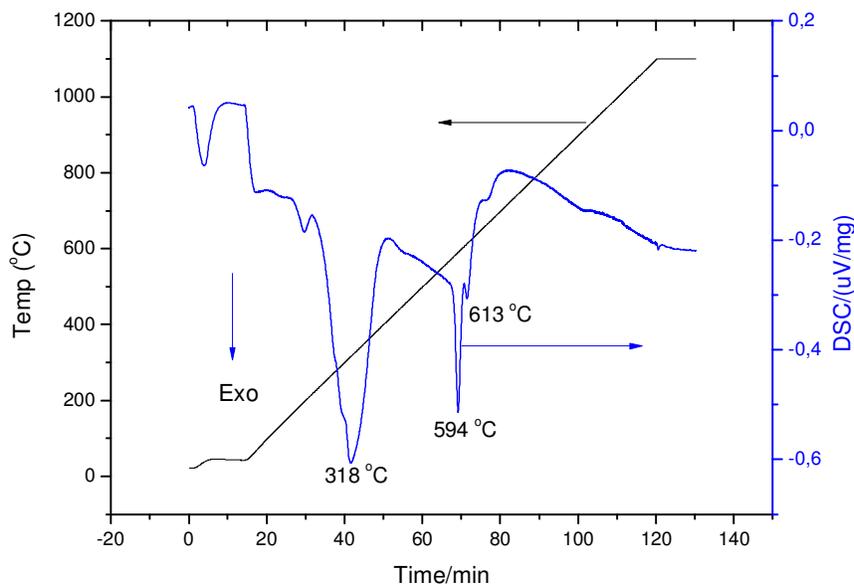


Figura 4.10. DSC do concentrado de terras raras.

O óxido de terras raras (OTR) obtido depois da calcinação do CTR é um óxido no qual se encontram ligados quimicamente o óxido de ítrio (Y_2O_3) e óxidos de várias terras raras, como por exemplo, o óxido de disprósio (Dy_2O_3), o óxido de érbio (Er_2O_3) entre outros (tabela 4.4), possivelmente em solução sólida substitucional (Santos, 2004). Na tabela 4.4 são apresentadas as composições químicas do OTR usadas neste trabalho, (Hwang, 2006).

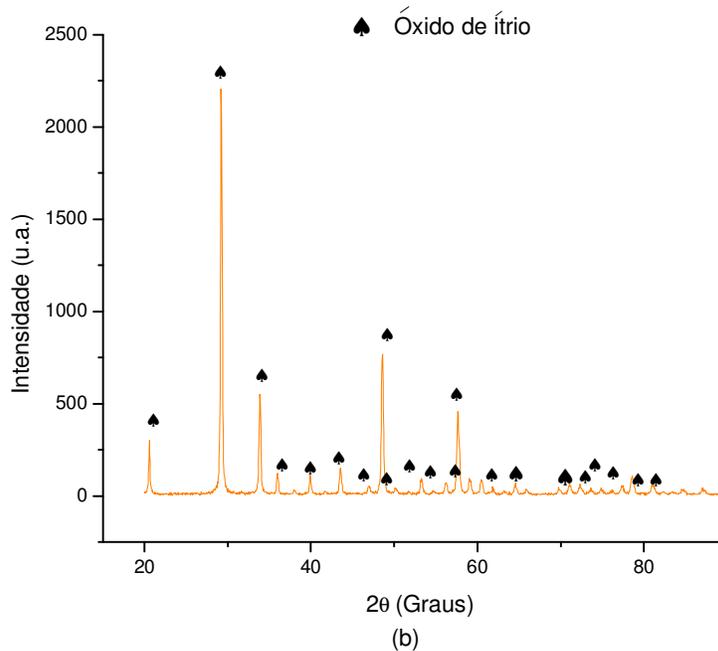
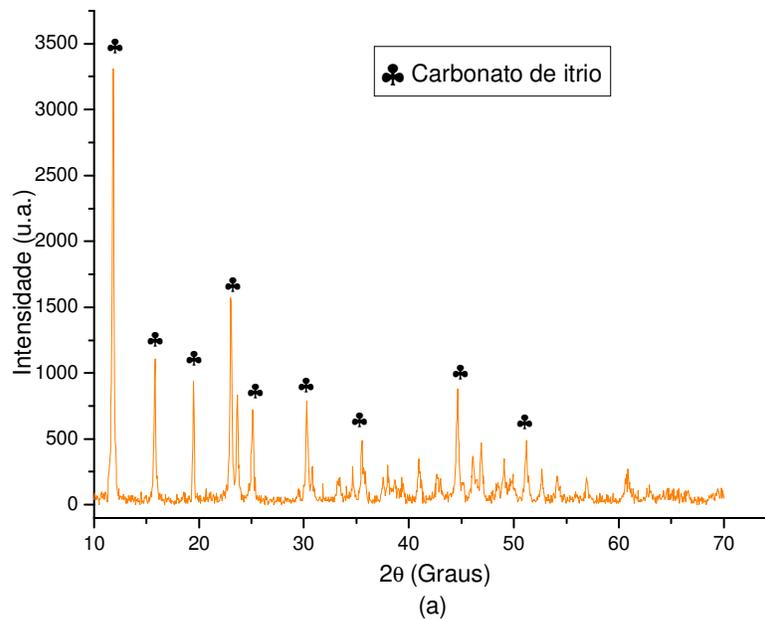
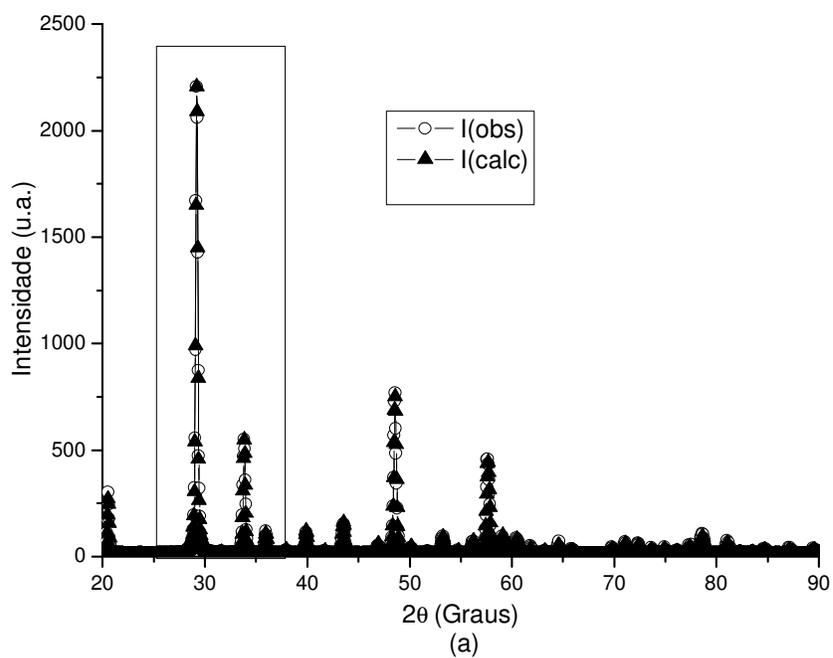


Figura 4.11. Difratoograma de raios X de: (a) Concentrado de terras raras (CTR), (b) Óxido de terras raras (OTR) tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas

Pode-se ver que os picos de difração encontrados para o OTR (figura. 4.11 (b)) são individualizados. Isto sugere a existência de somente um óxido cristalino (Y_2O_3), neste caso é possível supor que os óxidos minoritários estão formando solução sólida na Y_2O_3 (Santos, 2004). Este resultado é confirmado pelo refinamento Rietveld, realizado utilizando somente dados da ítria pura (figura 4.12).

Tabela 4.4. Composição química do pó do OTR.

Composto químico	Quantidade (% massa)
Y_2O_3	75,88
Dy_2O_3	12,10
Er_2O_3	4,04
Ho_2O_3	1,94
Tb_4O_7	1,32
Yb_2O_3	0,97
Gd_2O_3	0,86
Ce_2O_3	0,46
Tm_2O_3	0,32



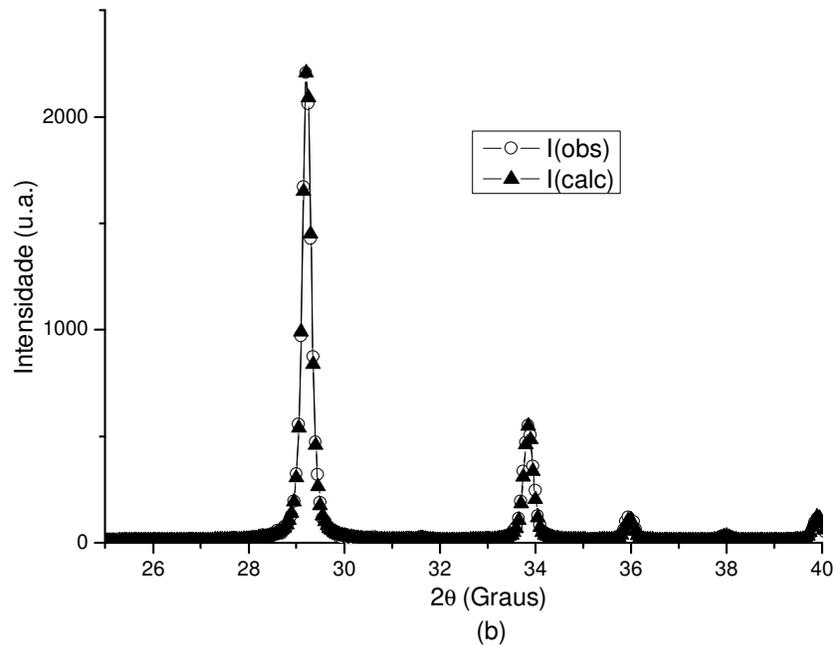


Figura 4.12. Refinamento Rietveld realizado ao OTR introduzindo dados da ítria pura (Y_2O_3). (a) Difratoograma para a faixa de 10° até 90° para 2θ , (b) Difratoograma na faixa 25° e 40° para 2θ .

Apesar da complexidade da estrutura neste caso, o padrão foi muito bem definido pelo método. O refinamento Rietveld (figura 4.11) dá como resultado uma concentração de 100% fase cúbica da ítria. Os dados após o refinamento podem ser observados na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Valores estruturais teóricos e experimentais da *ítria*

Óxido de ítria	Teórico	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = 10.5961 b = 10.5961 c = 10.5961	a = 10.5910 b = 10.5910 c = 10.5910	100%
Densidade (g/cm^3)	5.043	5.050	

Estes resultados indicam que o OTR comporta-se, para o caso da estabilização da zircônia, como um único óxido, sendo de grande importância porque, comercialmente, os óxidos estabilizantes puros para estas aplicações são de preço elevado.

Como a espectroscopia infravermelha foi suficiente para identificar qualitativamente a fase cristalina tetragonal e a monoclinica na zircônia, devido a seus diferentes níveis vibracionais, foi feita esta análise no pó de OTR esperando encontrar diferenças significativas no espectro, se comparadas com o da ítria pura. Como pode ser visto na figura 4.13, os espectros são praticamente idênticos confirmando os resultados anteriores.

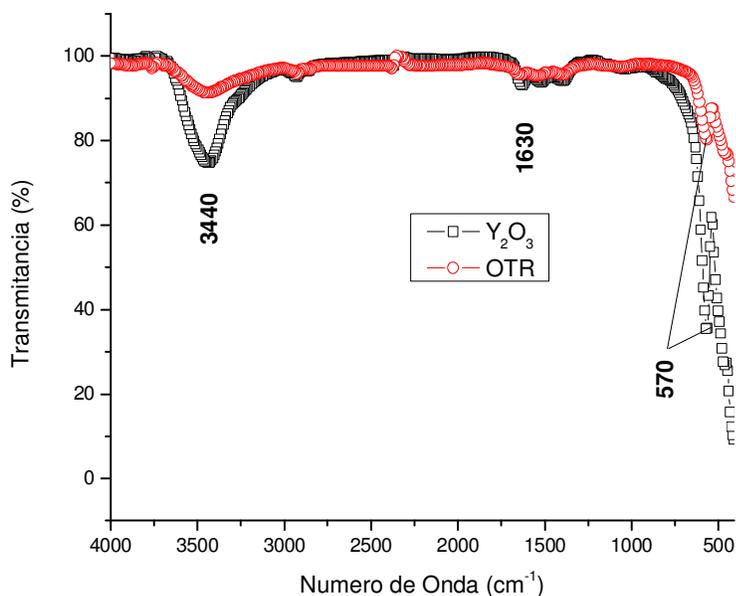


Figura 4.13. Espectro infravermelho da ítria pura e o OTR

Os grupos funcionais presentes nas amostras são indicados na tabela 4.6, onde pode ser visto que as vibrações relacionadas aos enlaces ítrio/oxigênio estão ao redor dos 570 cm^{-1} .

Tabela 4.6. Bandas características do óxido de ítrio

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3440	Tensão do O-H
1630	Tensão assimétrica do COO
570	Y-O

Tendo em conta que a técnica para a obtenção dos eletrólitos sólidos foi a mistura de óxidos, é importante ter em consideração o tamanho médio de partícula já que destes dependem a densidade final do composto cerâmico. Na figura 4.14 (a) pode-se ver que a distribuição granulométrica para o OTR não é tão estreita como para o pó mostrado anteriormente, com um tamanho médio de partícula/aglomerado de $3.5651(\mu\text{m})$. Como pode ser visto nas micrografias obtidas por MET (figura 4.14 (b)), estes pós estão compostos por partículas submicrométricas, sendo evidente a formação de aglomerados, aparentemente fortes devido ao tratamento térmico prévio.

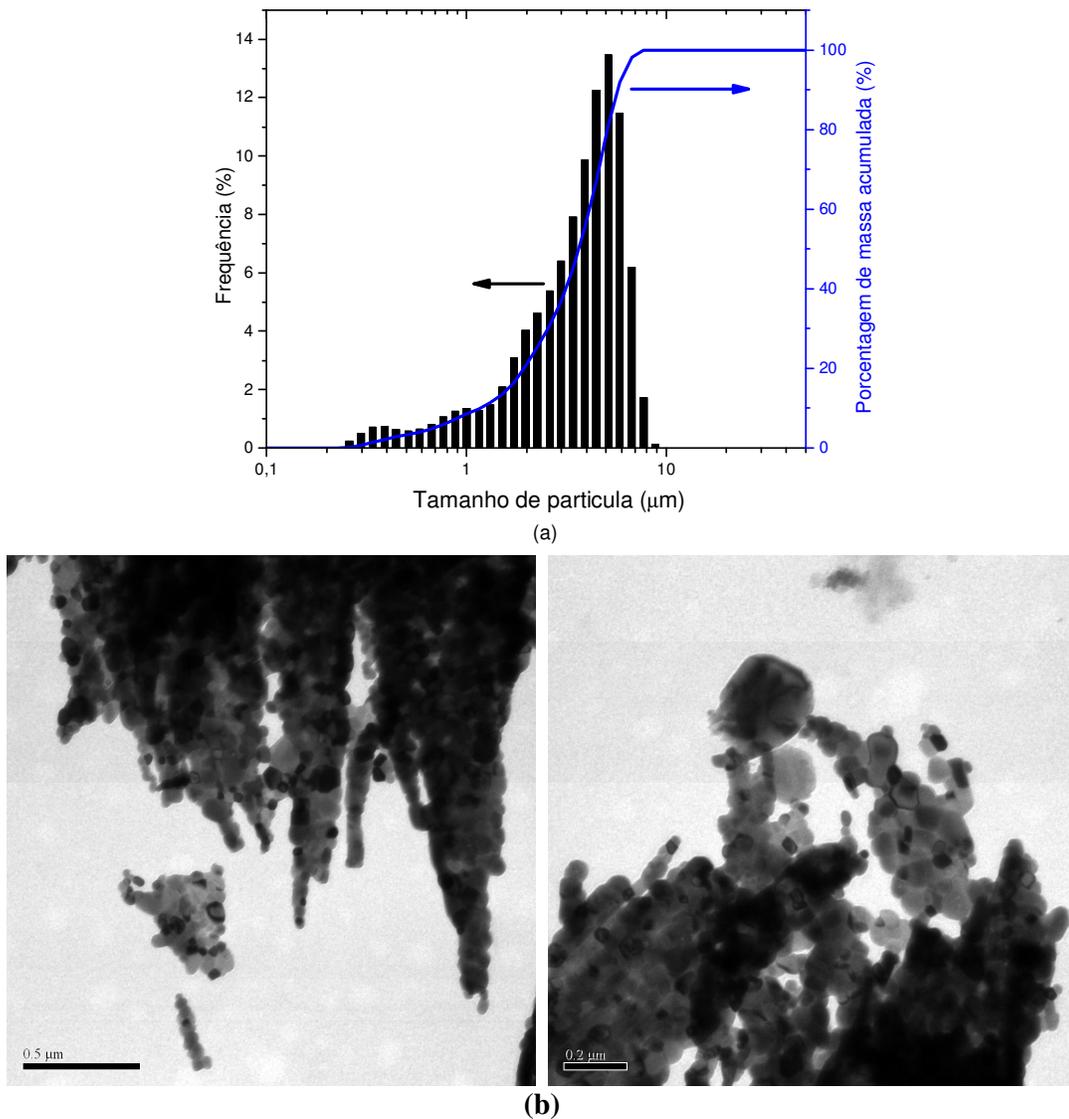


Figura 4.14. (a) Distribuição granulométrica do pó OTR, (b) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do pó com aumento de 60000 e 80000X, respectivamente.

4.2 MISTURA DE ÓXIDOS.

Os difratogramas de raios X das diferentes misturas físicas, para amostras comerciais e sintetizadas, são apresentados na figura 4.15. Observa-se que há superposição dos difratogramas apresentados para a zircônia e para a *ítria*. Para as misturas com os diferentes teores de dopante é evidente o aumento nas intensidades dos picos de difração, conforme o teor de dopante é aumentado.

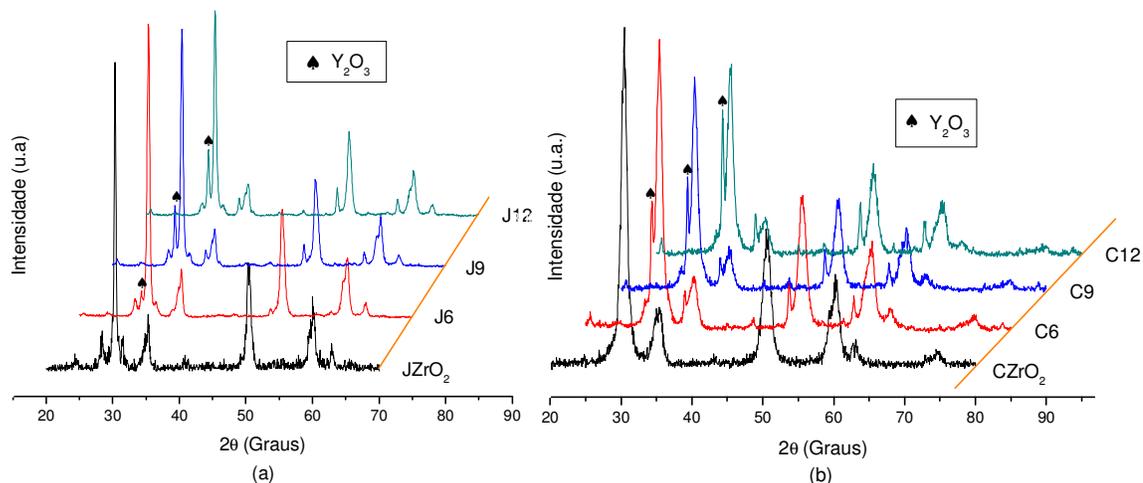


Figura 4.15. Misturas físicas de óxidos correspondentes: (a) zircônia comercial, (b) zircônia sintetizada

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS.

4.3.1 Análise qualitativa e quantitativa de fases cristalinas presentes nos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia comercial.

Já para as amostras comerciais sinterizadas às diferentes temperaturas, observam-se fases cristalinas referentes à zircônia, tetragonal (JZrO₂) e mistura de fases tetragonal e cúbica (J6, J9, J12), (figura 4.16). Como pode ser observado existe dificuldade de distinguir bem estas fases presentes pela proximidade dos picos de difração (Castro et al, 2006), necessitando o refinamento da estrutura cristalina pelo método Rietveld para melhor apreciação destas. Os refinamentos foram conduzidos incluindo, para todas as amostras, a

fase cúbica e tetragonal, mas não a monoclinica, pois não é evidente o pico mais intenso desta fase.

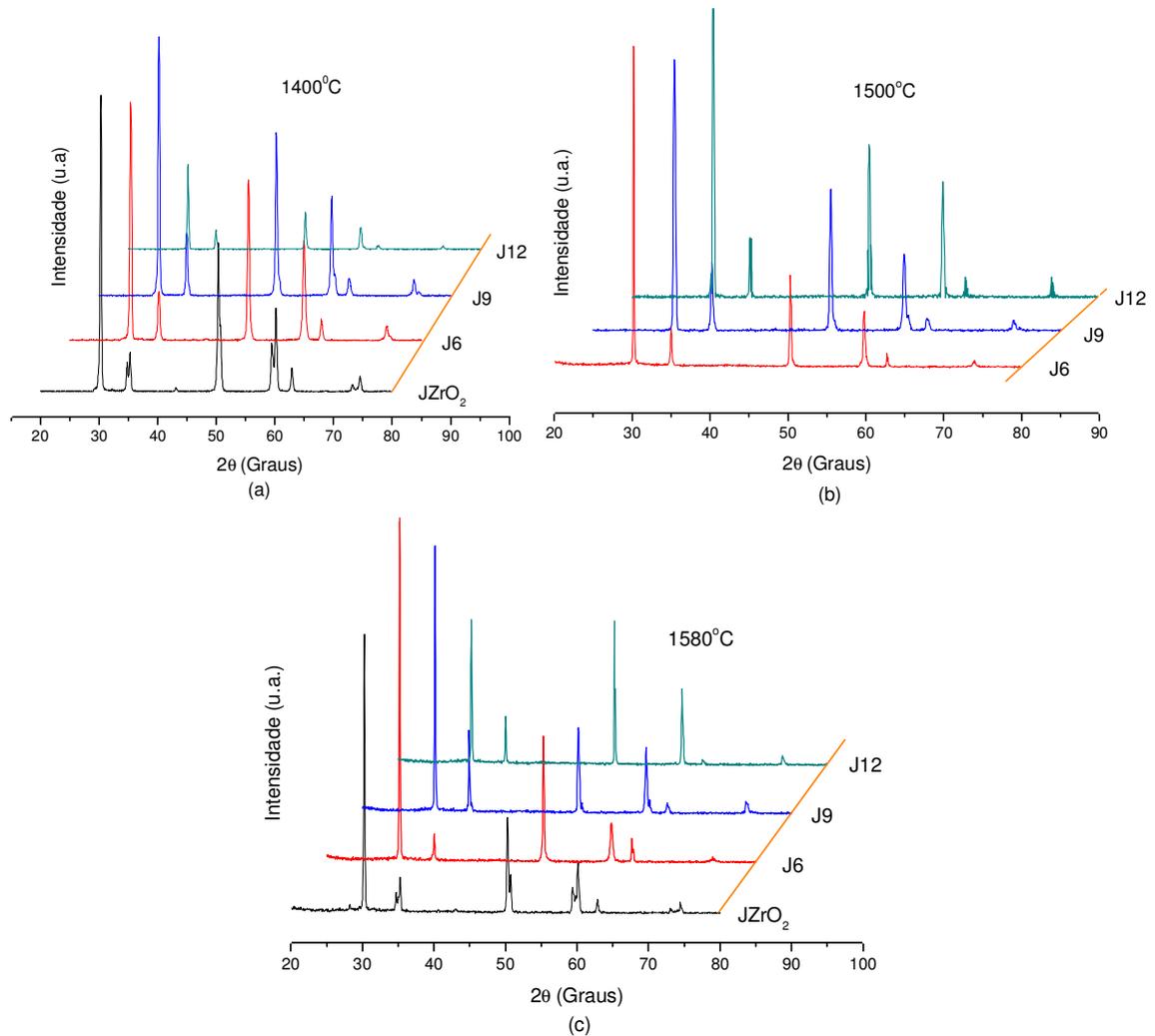


Figura 4.16. Difratogramas de raios X correspondentes a amostras comerciais sinterizadas às diferentes temperaturas, (a)1400 °C/2h, (b)1500 °C/2h, (c)1580 °C/2h

Para a concentração 3% mol de Y_2O_3 ($JZrO_2$) sinterizada, o pico mais intenso da zircônia monoclinica não é visível (figura 4.16). A partir desta concentração é difícil fazer uma estimativa da relação das fases cúbica e tetragonal, uma vez que ocorre a sobreposição dos picos da estrutura cúbica com os picos da estrutura tetragonal (Bhagwat et all, 2003). Pelo diagrama de fases, é esperado que ocorra a coexistência das duas fases (figura 2.3),

com predominância da fase tetragonal e que com o aumento do teor da *ítria* aumenta a fase cúbica até o limite de 100%.

Nas figuras 4.17-4.20 são apresentados os refinamentos realizados para as diferentes misturas sinterizadas a 1400 °C /2h, 1500 °C /2h, 1580 °C /2h, respectivamente. Podem ser vistos os padrões calculados e observados e a respectiva contribuição de cada uma das fases presentes. Nas tabelas 4.7-4.9 são apresentados os resultados do refinamento Rietveld.

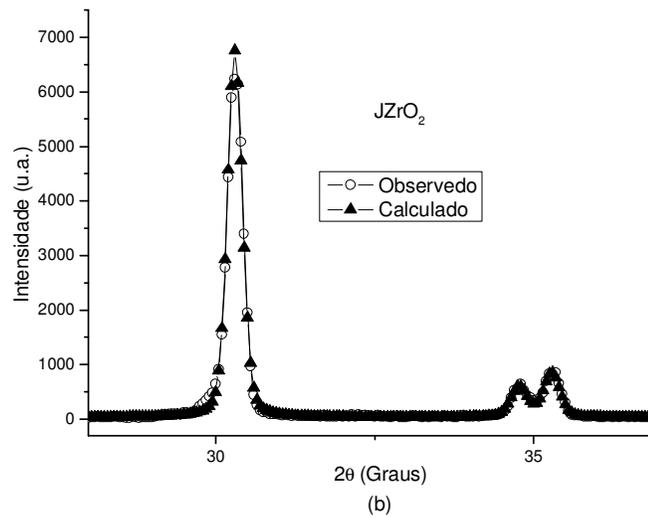
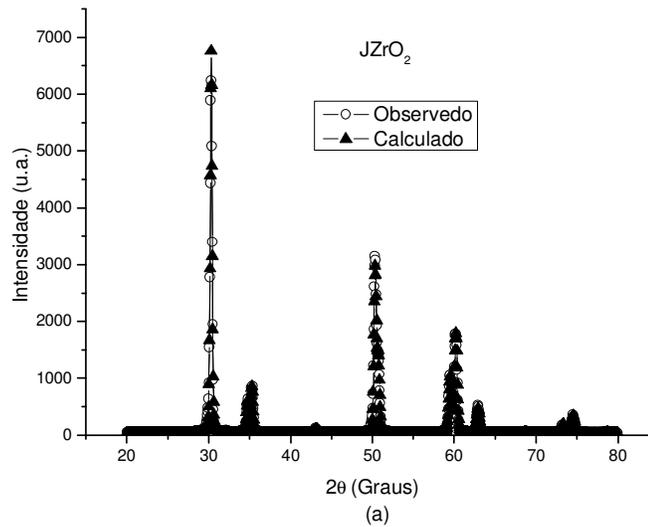


Figura 4.17. Refinamento Rietveld realizado á amostra contendo 3% mol de Y_2O_3 sinterizada a 1400 °C /2h. Padrões observados e calculados.

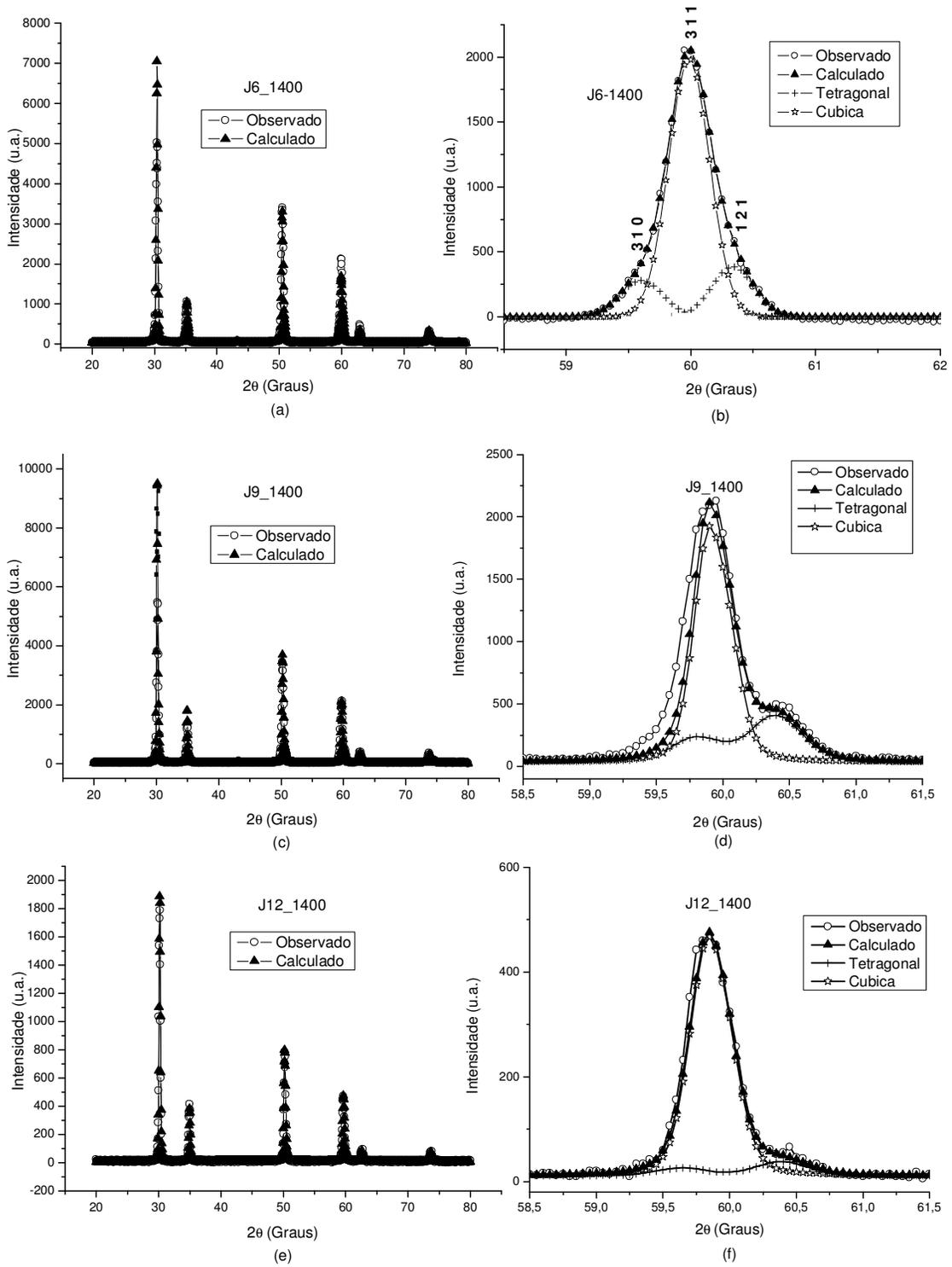


Figura 4.18. Refinamento Rietveld realizado às diferentes misturas sinterizadas a 1400°C/2h. (a), (c), (e) são os padrões observados e calculados (b), (d), (f) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\theta = 60^\circ$

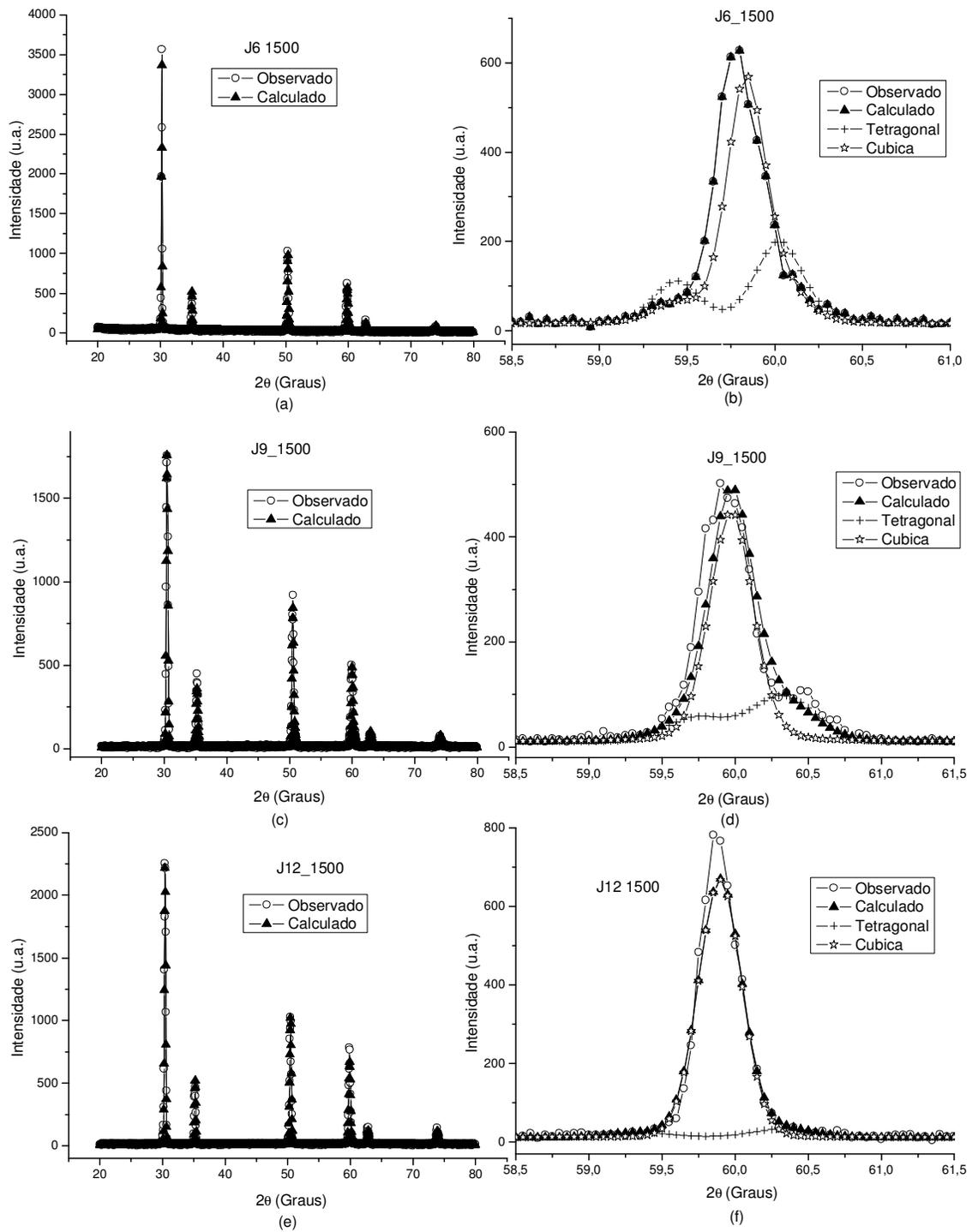


Figura 4.19. Refinamento Rietveld realizado às diferentes amostras sinterizadas a 1500°C/2h. (a), (c), (e) são os padrões observados e calculados (b), (d), (f) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\Theta = 60^\circ$

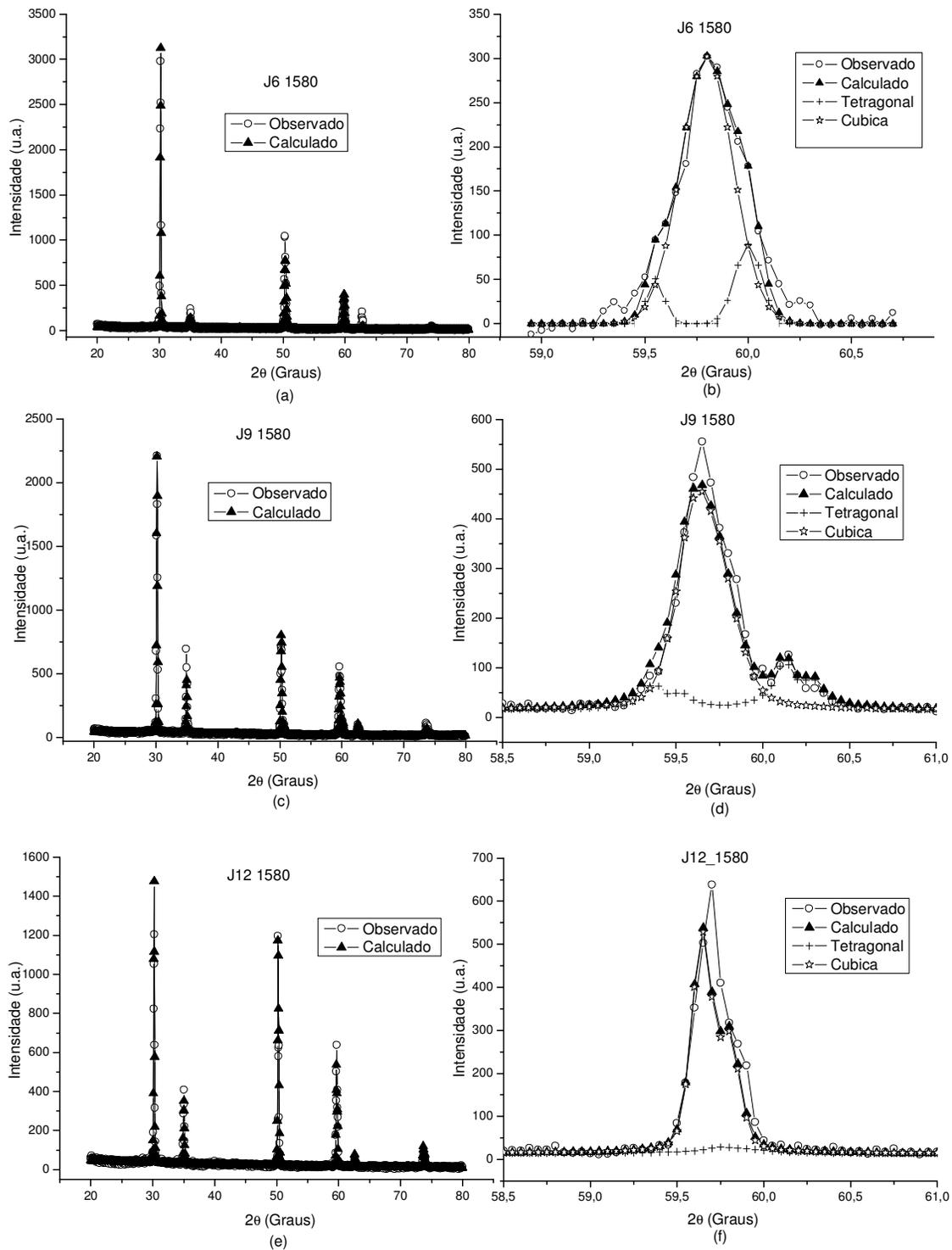


Figura 4.20. Refinamento Rietveld realizado às diferentes misturas sinterizadas a $1580^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a), (c), (e) são os padrões observados e calculados (b), (d), (f) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\theta = 60^\circ$

Para uma melhor compreensão do refinamento são utilizadas reflexões em ângulos maiores para a determinação das proporções Cúbico-Tetragonal (Putvinskis, 2003). A região analisada entre 59 ° e 61 ° contem os picos (3 1 1)c, (3 1 0)t e (1 2 1)t. Os valores obtidos após o refinamento são comparados com os valores fornecidos pela literatura, (Fancio, 1999). Os valores obtidos para o parâmetro de rede das amostras sinterizadas mostram que a “*ítria*” formou solução sólida para estabilizar a estrutura cúbica da zircônia. As frações das fases variam com o teor do dopante, de modo que o aumento da “*ítria*” ocasionou aumento da fase cúbica.

Tabela 4.7. Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e cúbica sinterizada a 1400°C/2h

Zircônia Tetragonal	Teórico	Experimental			% Massa Calculado		
		J6	J9	J12	J6	J9	J12
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 3.6052 c = 5.1797	a = b = 3.6052 c = 5.1715	a = b = 3.5984 c = 5.1520	a = b = 3.6055 c = 5.1797	55	25.8	8.8
Densidade (g/cm ³)	6,050*	6.086	6.132	6.075			
Zircônia cúbica	Teórico	Experimental			% Massa Calculado		
		J6	J9	J12	J6	J9	J12
Parâmetros de rede (Å)	a = b = c = 5,0858	a = b = c = 5.1334	a = b = c = 5.1310	a = b = c = 5.1473	45	74.2	91.2
Densidade (g/cm ³)	6,026	5.583	6.047	5.990			

Tabela 4.8. Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e cúbica sinterizada a 1500°C/2h

Zircônia Tetragonal	Teórico	Experimental			% Massa Calculado		
		J6	J9	J12	J6	J9	J12
Parâmetro de rede (Å)	a = b = 3.6052 c = 5.1797	a = b = 3,6090 c = 5,1595	a = b = 3,5909 c = 5,1412	a = b = 3,5920 c = 5,1840	41	24	5
Densidade (g/cm ³)	6,050*	6,089	6,173	6,118			
Zircônia cúbica	Teórico	Experimental			% Massa Calculado		
		J6	J9	J12	J6	J9	J12
Parâmetro de rede (Å)	a = b = c = 5,0858	a = b = c = 5,1204	a = b = c = 5,1030	a = b = c = 5,1385	59	76	95
Densidade (g/cm ³)	6,026	5,637	6,142	5,804			

Tabela 4.9. Valores estruturais teóricos e experimentais da zircônia tetragonal e cúbica sinterizada a 1580°C/2h

Zircônia Tetragonal	Teórico	Experimental			% Massa Calculado		
		J6	J9	J12	J6	J9	J12
Parâmetro de rede (Å)	a = b = 3.6052 c = 5.1797	a = b = 3,5920 c = 5,1840	a = b = 3,6010 c = 5,1681	a = b = 3,6348 c = 5,1586	34,1	21	5
Densidade (g/cm ³)	6,050*	6,118	6,106	6,002			

Zircônia cúbica	Teórico	Experimental			% Massa Calculado		
		J6	J9	J12	J6	J9	J12
Parâmetro de rede (Å)	a = b = c = 5,0858	a = b = c = 5,1207	a = b = c = 5,1459	a = b = c = 5,1480			
Densidade (g/cm ³)	6,026	6,095	6,006	5,535	65,9	79	95

Para melhor compreensão dos resultados supracitados, a tabela 4.10 tem o resumo dos resultados obtidos após o refinamento Rietveld. As concentrações de 9% e 12% mol de Y_2O_3 mostram predominância da fase cúbica. Esta avaliação é possível verificando cuidadosamente como diminui a intensidade da reflexão (1 2 1)t ao redor do ângulo $2\theta = 61,5^\circ$. Com o aumento do dopante esta reflexão aparece com intensidade bastante reduzida para as duas concentrações, sendo a intensidade menor para a concentração 12%mol de Y_2O_3 .

Tabela 4.10. Valores das porcentagens em massa calculados pelo refinamento Rietveld.

Zircônia Tetragonal	%Massa Calculada 1400 °C			%Massa Calculada 1500 °C			%Massa Calculada 1580 °C		
	J6	J9	J12	J6	J9	J12	J6	J9	J12
	55	25,8	8,8	41	24	5	34,1	21	5
Zircônia Cúbica	%Massa Calculada 1400 °C			%Massa Calculada 1500 °C			%Massa Calculada 1580 °C		
	J6	J9	J12	J6	J9	J12	J6	J9	J12
	45	74,2	91,2	59	76	95	65,9	79	95

4.3.2 Análise qualitativa e quantitativa de fases cristalinas presentes nos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia sintetizada.

Um sucesso curioso resultou da sinterização da zircônia sintetizada pelo método Pechini. Aparentemente, a temperatura de sinterização provoca um efeito conhecido como desestabilização de fase (transformação de fase tetragonal para monoclínica) a qual é termodinamicamente mais estável (Yamaguchi, 1994), levando a pensar que o resultado da síntese é uma zircônia tetragonal metaestável de baixas temperaturas. Visando avaliar este efeito, foi feita uma sinterização adicional numa temperatura menor, 1200 °C/2h, obtendo-se o mesmo resultado como pode ser visto na figura 4.21. O difratograma, para as diferentes temperaturas de sinterização, indica a zircônia monoclínica. Para tentar esclarecer o que está ocorrendo nesta faixa de temperaturas, foi feita a análise DSC, (figura 4.22).

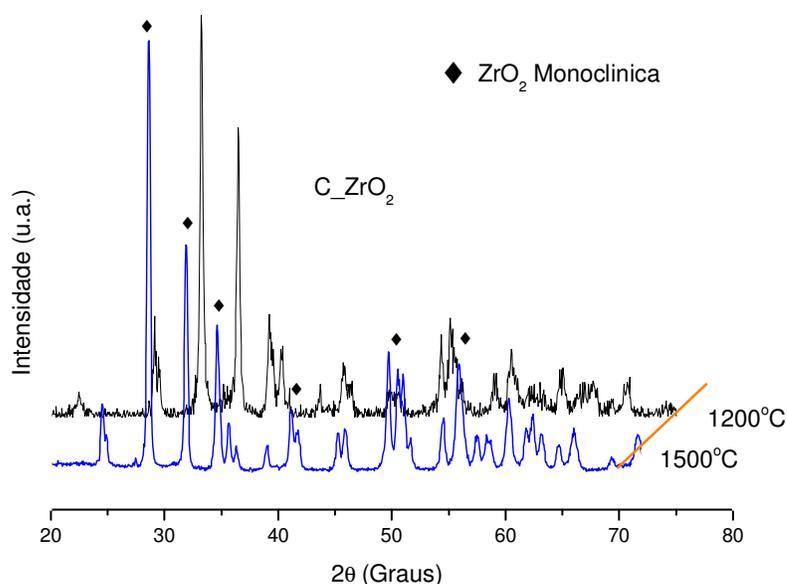


Figura 4.21. Difratogramas das amostras ZrO_2 sinterizadas evidenciando a desestabilização da fase tetragonal.

Pode-se observar claramente que estão ocorrendo dois fenômenos importantes a temperaturas de 901 °C e 1191 °C, possivelmente associados à desestabilização da amostra (901 °C) e novamente transformação de fase monoclínica para tetragonal à temperatura de 1191°C, esta última como reportado na literatura (Zhuiykov, 2008). O fenômeno de desestabilização ainda não é esclarecido.

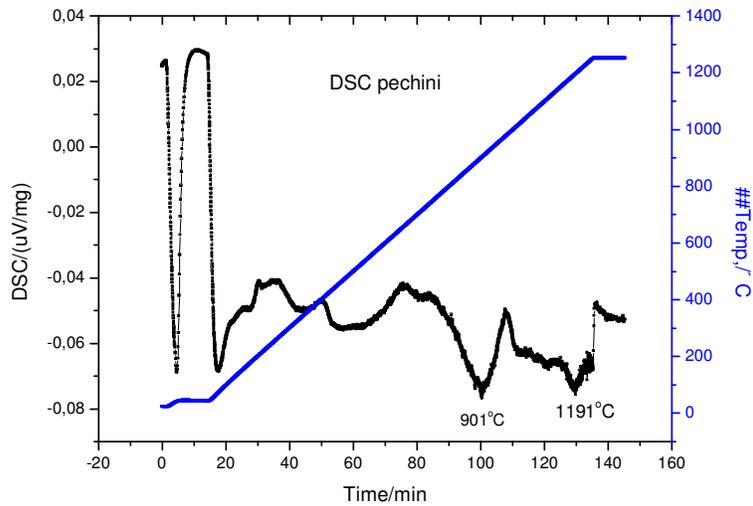


Figura 4.22. DSC das amostras $CZrO_2$

Para amostras identificadas como C6 e sinterizadas, pode-se observar a mistura de fases monoclinica e tetragonal (figura 4.23), todavia, em eletrólitos sólidos para aplicações em sensores de oxigênio, não é conveniente a fase monoclinica em teores elevados, considerando-se que suas propriedades elétricas, como a condutividade iônica, são menores quanto comparadas com as propriedades elétricas da fase tetragonal e cúbica.

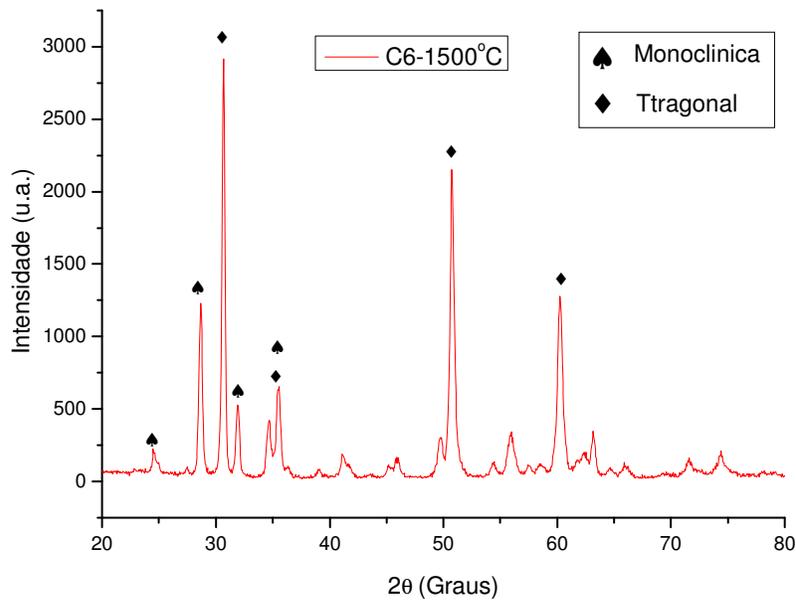


Figura 4.23. Difratoograma da amostra C6 sinterizada a 1500°C/2h

Um resultado diferente é obtido a partir das outras concentrações de dopante nas amostras C9 e C12. Os difratogramas obtidos para a amostra C9 indicam fases cristalinas referentes à zircônia, monoclinica e cúbica (figura 4.24 (a)), e os difratogramas obtidos para a amostra C12 têm fases cristalinas referentes à fase tetragonal e cúbica (figura 4.24 (b)). Foi feito o refinamento Rietveld nestas composições para quantificar as fases cristalinas presentes, figuras 4.25 e 4.26.

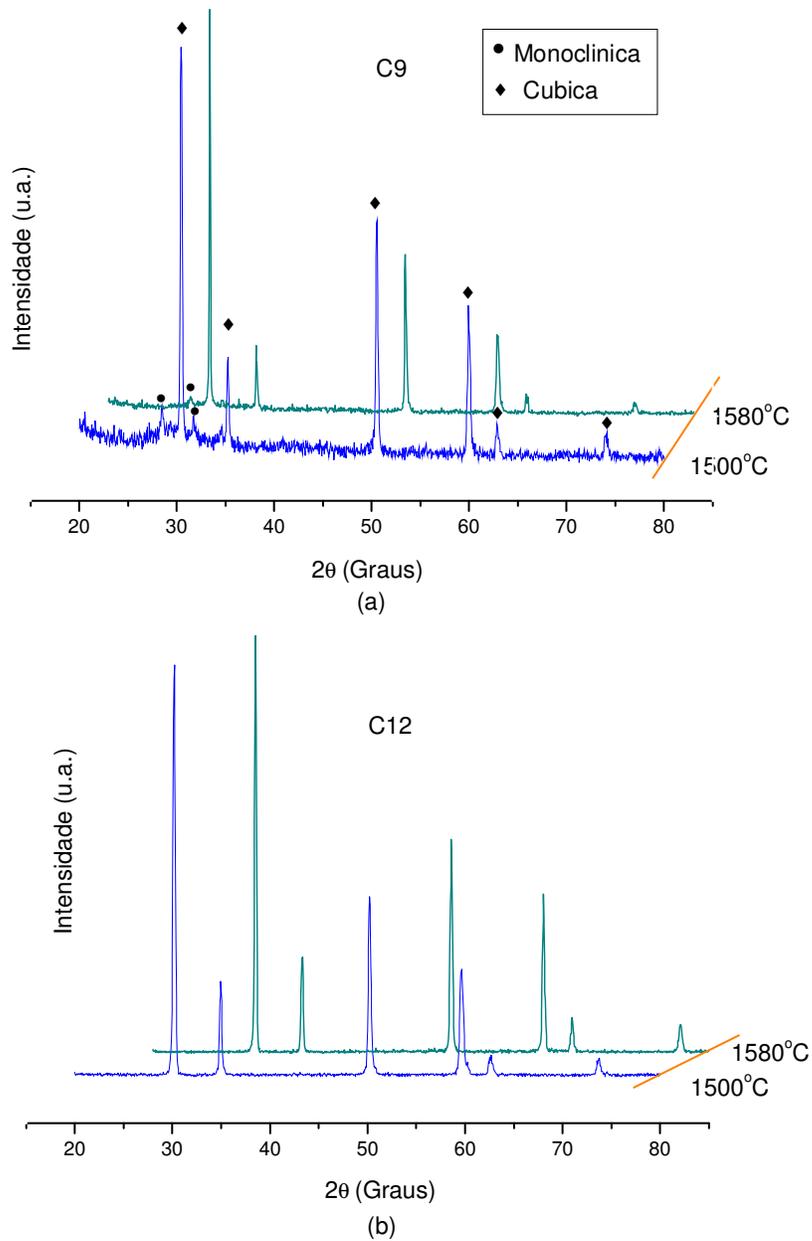


Figura 4.24. Difratoograma das amostras (a) C9, (b) C12 sinterizadas 1500 °C /2h e 1580 °C /2h

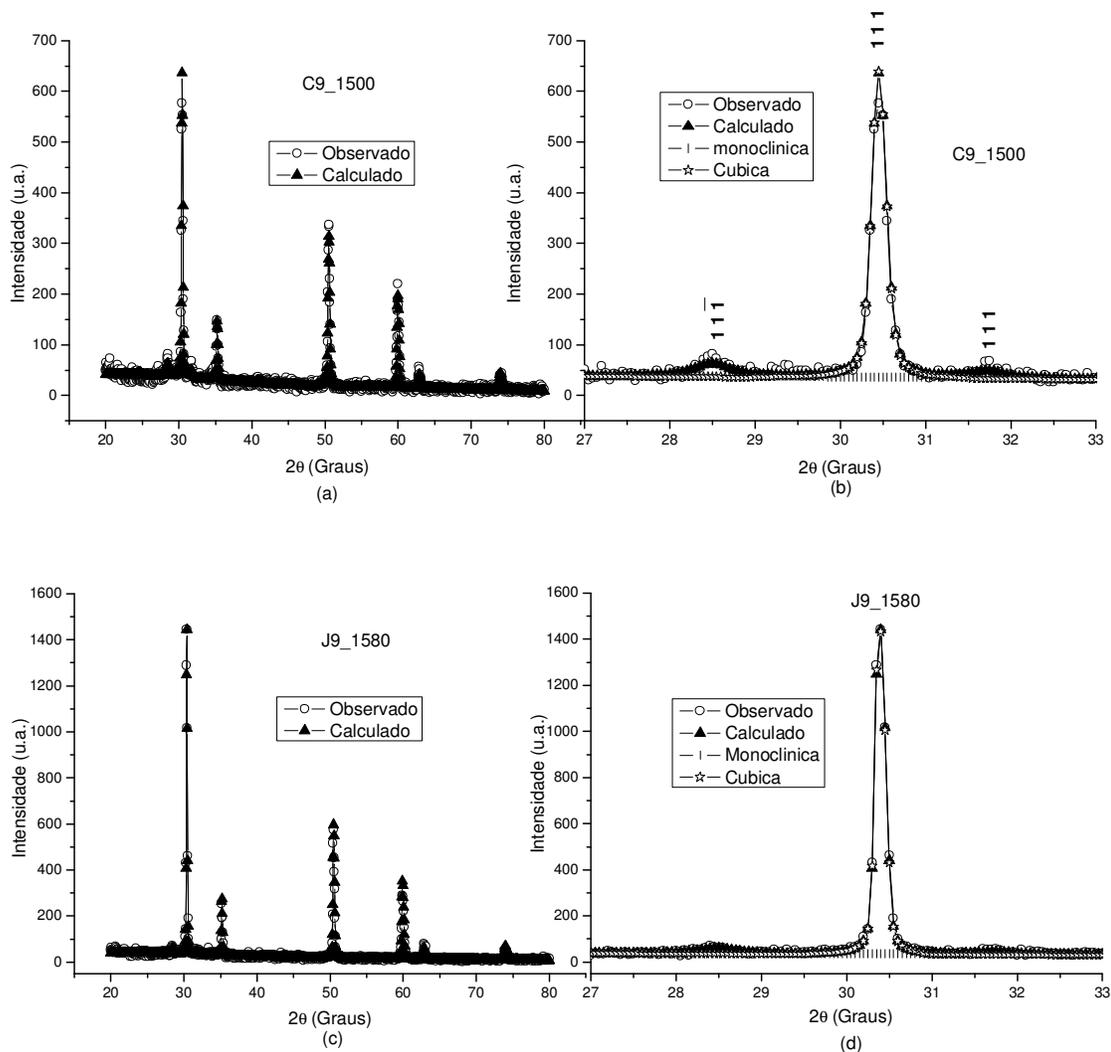


Figura 4.25. Refinamento Rietveld realizado à amostra C9 sinterizada a 1500°C/2h e 1580°C/2h. (a), (c) Padrões observados e calculados. (b), (d) contribuições das diferentes fases cristalinas no padrão observado ao redor do ângulo $2\theta = 30,5^\circ$

Neste caso, para o refinamento são utilizadas reflexões em ângulos baixos para determinação das proporções Cúbico-Monoclínica. A região analisada contém os picos $(111)_c$, $(1\ 1\ \bar{1})_m$, estando situados entre 27° e 33° para 2θ . Os resultados destes refinamentos são apresentados na tabela 4.11-4.14, onde se podem encontrar as porcentagens das fases presentes.

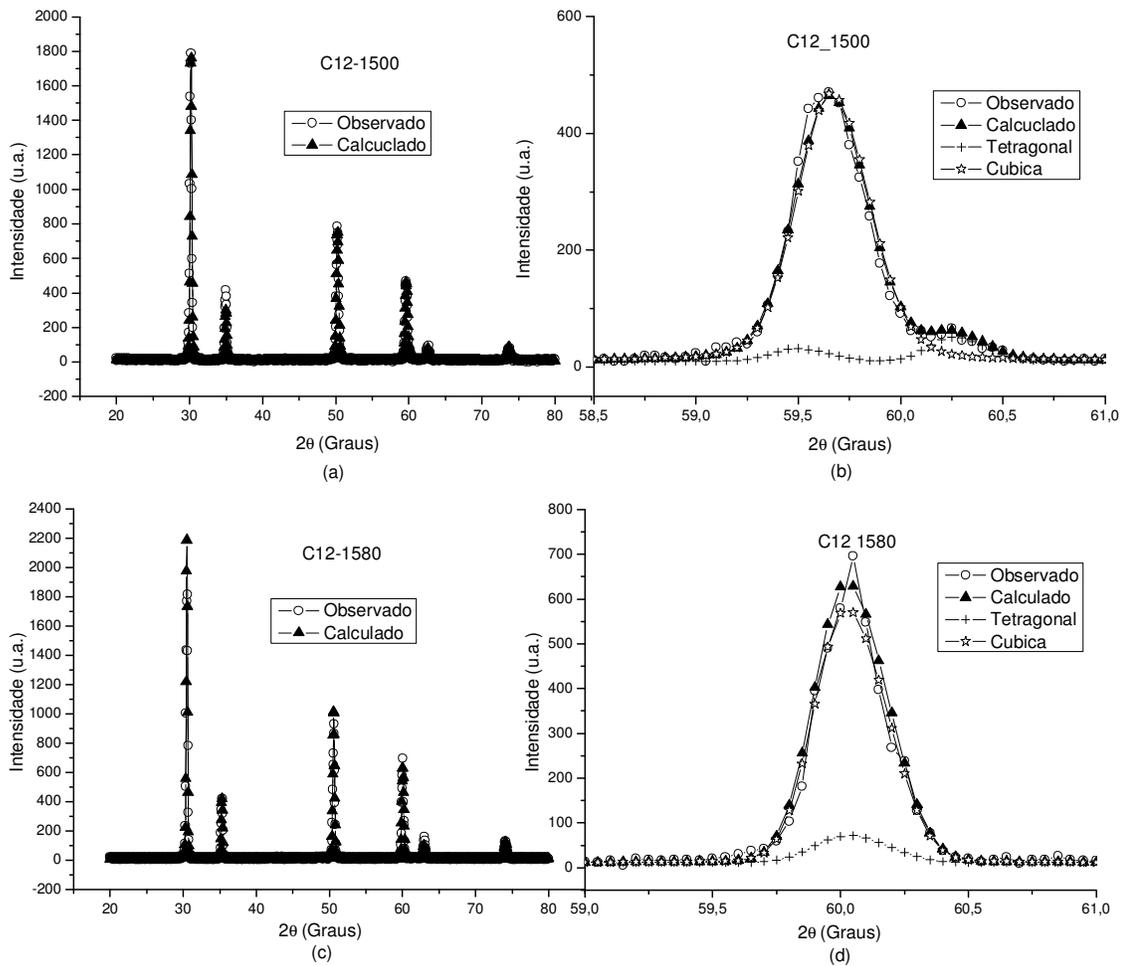


Figura 4.26. Refinamento Rietveld realizado à amostra C12 sinterizada a 1500°C/2h e 1580°C/2h.(a), (c) Padrões observados e calculados. (b), (d) contribuições das diferentes fases cristalina no padrão observado ao redor do ângulo $2\theta = 60^\circ$

Uma evidência interessante obtida a partir dos resultados anteriores, utilizando o OTR como um óxido estabilizante para a zircônia, pode ser apreciada se comparamos os resultados obtidos por outros pesquisadores utilizando ítria pura para obter zircônia parcialmente ou totalmente estabilizada pela mesma técnica (de Florio, 1998), onde também foi identificada a estrutura cúbica da zircônia.

Tabela 4.11. Valores estruturais experimentais da zircônia cúbica e monoclinica calculados na amostra C9 sinterizada a 1500°C/2h

Zircônia Monoclínica	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetro de rede (Å)	a = 5.1732 b= 5.2275 c= 5.3116	24,37
Densidade (g/cm ³)	5,478	
Zircônia Cúbica	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b= c = 5,1421	75,63
Densidade (g/cm ³)	5,554	

Tabela 4.12. Valores estruturais experimentais da zircônia Cúbica e monoclinica calculados na amostra C9 sinterizada a 1580°C/2h

Zircônia Monoclínica	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = 5.1416 b= 5.2026 c= 5.3421	15,39
Densidade (g/cm ³)	5,507	
Zircônia Cúbica	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b= c = 5,1389	84,61
Densidade (g/cm ³)	5,565	

Tabela 4.13. Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e Cúbica calculados na amostra C12 sinterizada a 1500°C/2h

Zircônia Tetragonal	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 3,6011 c = 5.1749	9,70
Densidade (g/cm³)	6,096	
Zircônia Cúbica	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b = c = 5,1465	90,30
Densidade (g/cm³)	5,540	

Tabela 4.14. Valores estruturais experimentais da zircônia tetragonal e Cúbica calculados na amostra C12 sinterizada a 1580°C/2h

Zircônia Tetragonal	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b = 3,6298 c = 5,1449	10,05
Densidade (g/cm³)	6,027	
Zircônia Cúbica	Experimental	% Massa Calculado
Parâmetros de rede (Å)	a = b = c = 5,1392	89,95
Densidade (g/cm³)	5,564	

A concentração de 12% mol de Y_2O_3 mostra predominância da fase cúbica. Esta avaliação é possível verificando-se cuidadosamente como diminui a intensidade da reflexão (1 2 1)t com o aumento do dopante.

4.3.3 Estudo da densidade aparente nos eletrólitos sólidos.

As medidas de densidade relativa dos eletrólitos sólidos sinterizados às diferentes temperaturas, obtidas pelo método de Arquimedes, são estudadas em todas as amostras de interesse e são relacionadas com as densidades teóricas, para este análise é tido em conta os porcentagens de cada fase calculados no refinamento Rietveld.

Tabela 4.15. Densidades dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura de 1400 °C/2h

Amostra	ρ_{Rel} (g/cm^3)	ρ_{teo} (g/cm^3)	ρ_{Rel}/ρ_{teo} (%)
(JZrO ₂)	5,9430	6,0500	98,23
J6	5,8341	6,0392	96,60
J9	5,7602	6,0322	95,49
J12	5,6304	6,0281	93,40

Tabela 4.16. Densidades dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura de 1500 °C/2h

Amostra	ρ_{Rel} (g/cm^3)	ρ_{teo} (g/cm^3)	ρ_{Rel}/ρ_{teo} (%)
(JZrO ₂)	5,9670	6,0500	98,62
J6	5,8458	6,0358	96,85
J9	5,6818	6,0312	94,20
J12	5,5964	6,0272	92,85
C9	4,8969	5,9628	82,12
C12	4,6317	6,0282	76,83

Tabela 4.17. Densidades dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura de 1580 °C/2h

Amostra	ρ_{Rel} (g/cm^3)	ρ_{teo} (g/cm^3)	ρ_{Rel}/ρ_{teo} (%)
(JZrO ₂)	5,9692	6,0500	98,66
J6	5,8682	6,0342	97,24
J9	5,8493	6,0310	96,98
J12	5,6654	6,0272	93,99
C9	5,1044	5,9861	85,27
C12	4,9640	6,0284	82,34

Correlacionando-se os valores de densidade aparente com os resultados obtidos para a morfologia e tamanho de partícula, verifica-se que estes diminuem com o aumento da concentração de aditivo para todas as temperaturas de sinterização. Mesmo assim as densidades dos compósitos cerâmicos obtidos a partir da zircônia comercial estão acima dos 94%. Estes valores podem ser melhorados diminuindo a quantidade de aglomerados densos presentes no aditivo.

Para os eletrólitos sólidos obtidos a partir de da zircônia sintetizada a densidade é menor, comportamento que pode ser justificado por os tamanhos dos aglomerados revelados por MET em ambos pós (OTR, ZrO₂).

Uma conclusão importante desta análise é que a densificação atingida nos eletrólitos sólidos obtidos a partir da zircônia comercial é suficiente para que o material possa ser usado como eletrólito sólido em sensores de oxigênio (Caproni, 2007).

4.3.4 Análise por MEV da microestrutura dos eletrólitos sólidos

Os sensores cerâmicos de oxigênio baseados em zircônia estabilizada, em geral, são policristalinos e sua condução iônica ocorre predominantemente via contorno de grão. Isto justifica a importância de sua microestrutura, sendo vital que apresentem uma densidade relativamente alta (superior aos 94%), além de distribuição de tamanhos de grãos o mais homogênea possível.

Nas figuras 4.27-4.29 são mostradas as micrografias representativas referentes aos diferentes eletrólitos sólidos sinterizados nas diferentes temperaturas, onde pode-se observar claramente os defeitos intergranulares e transgranulares, tais como a porosidade. Observa-se nas misturas uma distribuição bimodal de tamanho de grão onde pode se associar os tamanhos de grão pequenos à fase tetragonal e os grãos maiores à fase cúbica da zircônia (Yamagata et al, 2006), (Souza et al, 2006).

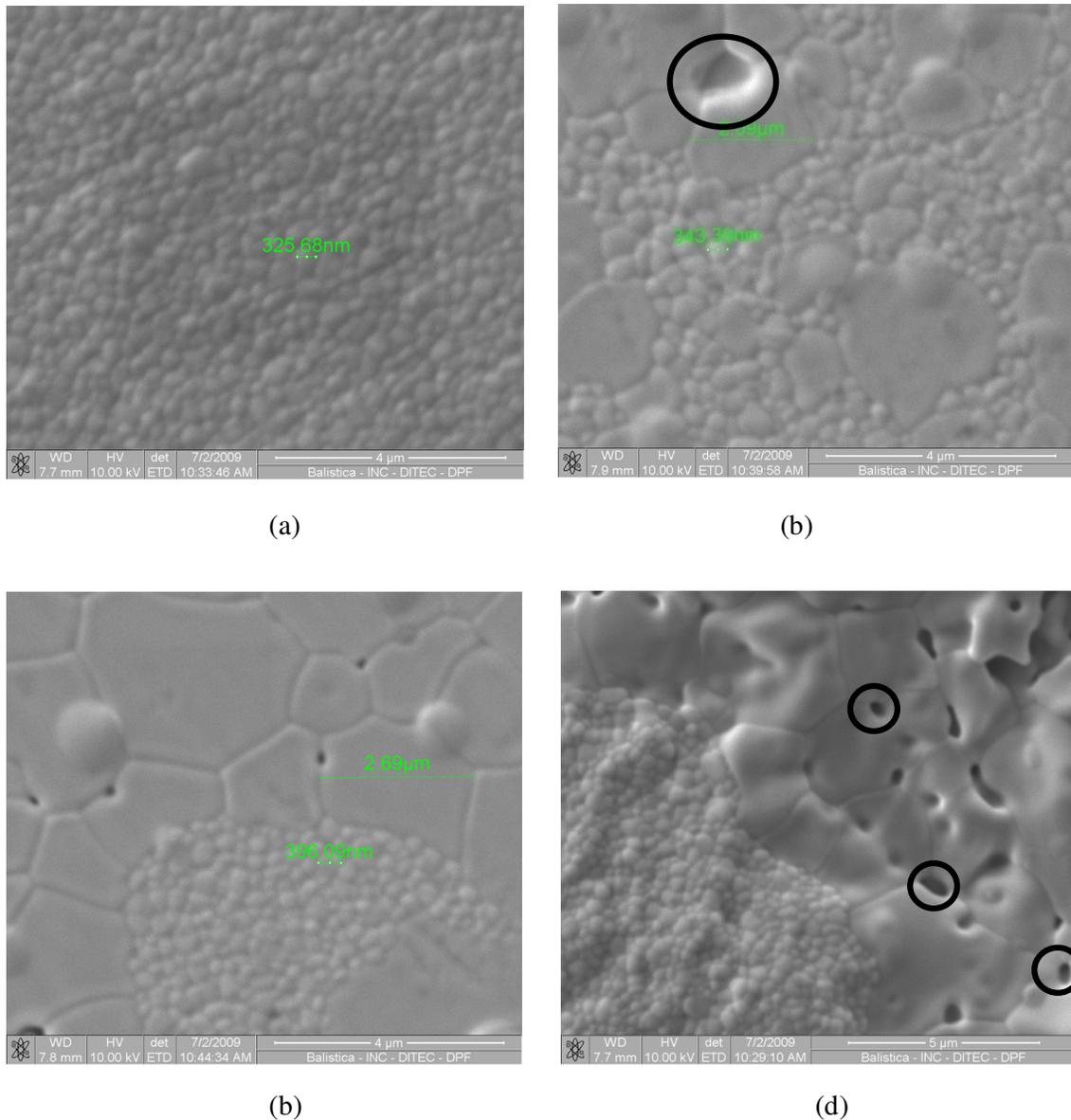
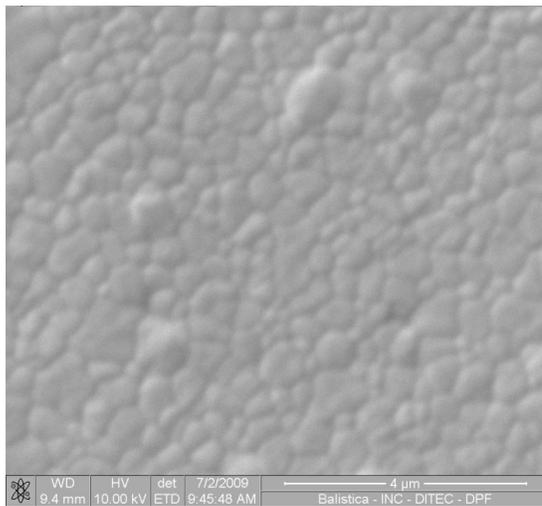
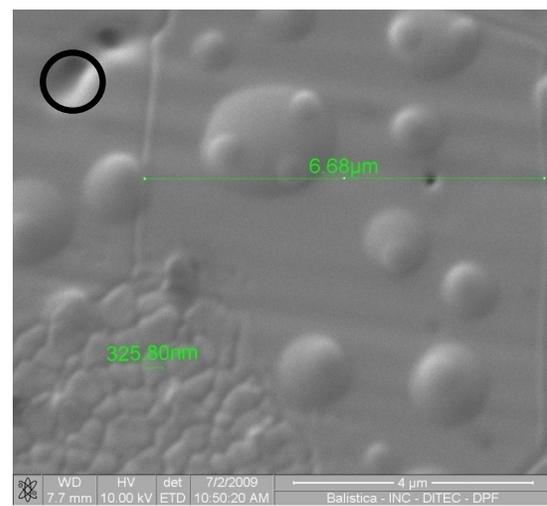


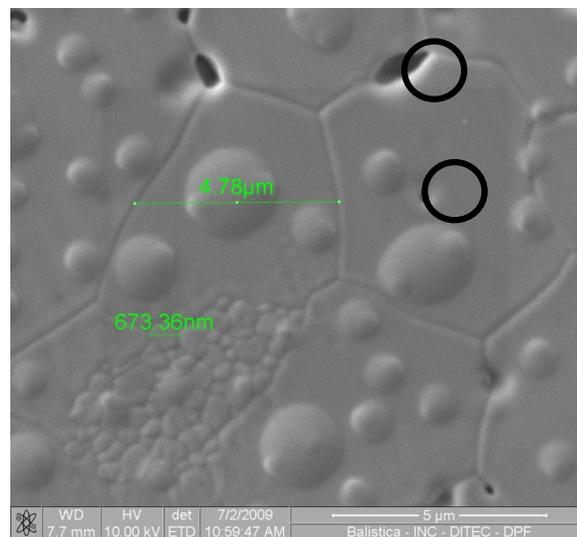
Figura 4.27. Micrografias obtidas por MEV dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1400°C/2h, (a) JZrO₂, (b) J6, (c) J9, (d) J12



(a)



(b)



(c)

Figura 4.28. Micrografias obtidas por MEV dos eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1500°C/2h, (a) JZrO₂, (b) J9, (c) J12.

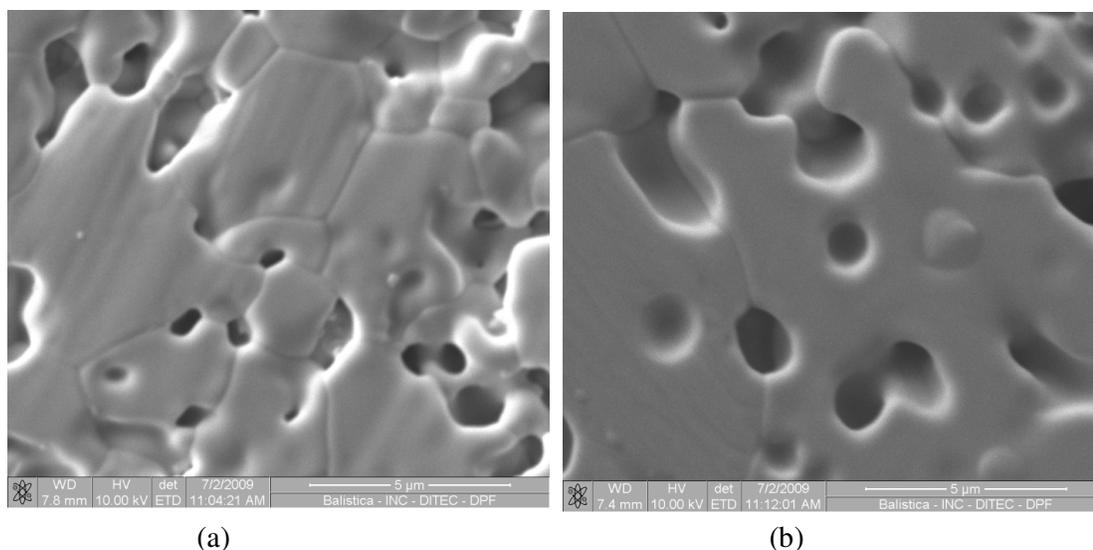


Figura 4.29. Micrografias obtidas por MEV dos eletrólitos sólidos nomeados como C12. (a) sinterizados a 1500°C/2h, (b) sinterizados a 1580°C/2h.

A adição da *íttria* modifica a morfologia e o tamanho médio de grão nos compostos, se comparadas com amostras sem aditivo. Este fenômeno é observado quando é feita a caracterização por meio de MEV, que confirmou também os resultados obtidos por DRX, mostrando que é possível estabilizar a fase cúbica da zircônia a partir da zircônia tetragonal previamente estabilizada para todas as temperaturas de sinterização utilizadas. A formação de solução sólida é obtida e é favorecida com o aumento da temperatura de sinterização. Também é confirmada a diminuição da densidade aparente com aumento no teor do aditivo, favorecendo a criação de porosidade.

4.3.5 Espectroscopia de impedância.

4.3.5.1 Condutividade iônica dos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia comercial.

A resposta elétrica dos eletrólitos sólidos sinterizados nas diferentes temperaturas foi estudada através da espectroscopia de impedância. Diagramas típicos de impedância são mostrados na figura 4.30, para temperatura de ensaio de 325°C. É evidente que as mudanças no comportamento elétrico das amostras estão diretamente relacionadas às temperaturas de sinterização e à adição da *íttria* na matriz de zircônia tetragonal.

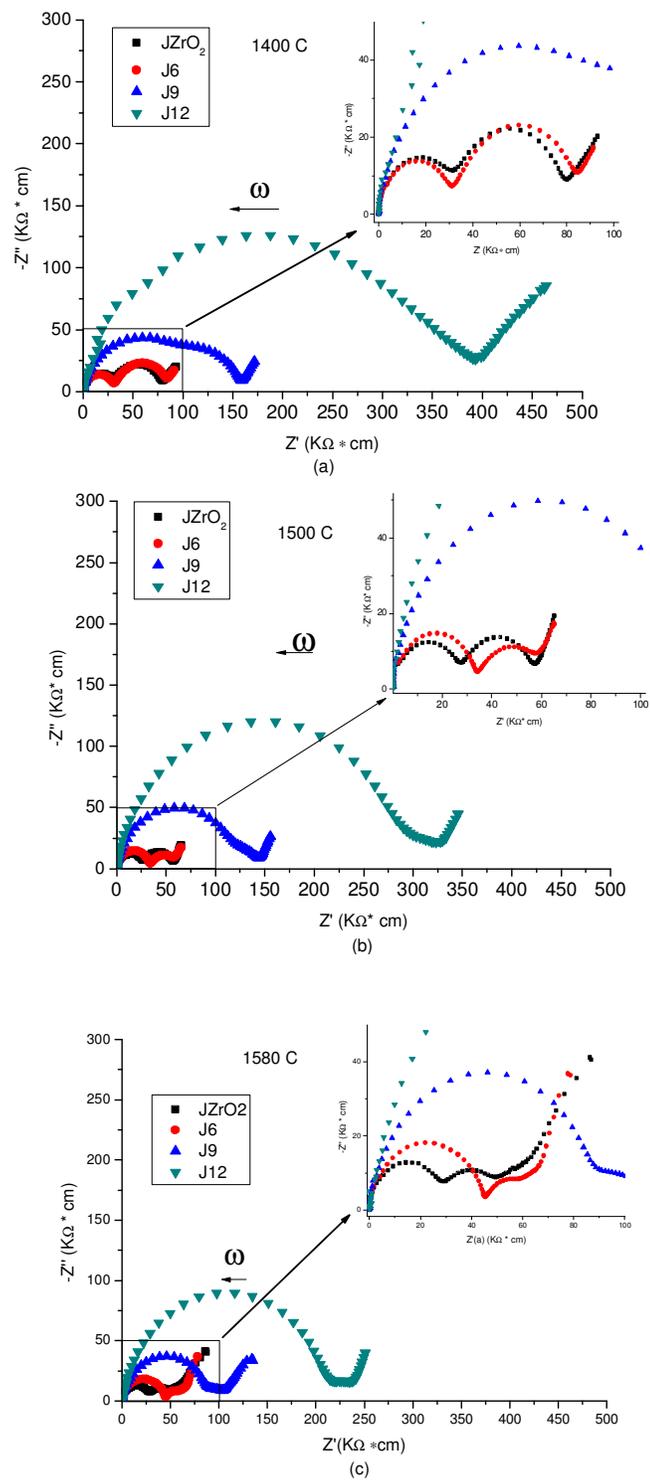


Figura 4.30. Diagramas de impedância, obtidos a 325°C, dos eletrólitos sólidos sinterizados nas diferentes temperaturas: (a) 1400°C/2h, (b) 1500°C/2h, (c) 1580°C/2h

Os diagramas de impedância das amostras JZrO_2 e J6, para todas as temperaturas de sinterização, indicam dois semicírculos bem definidos, o relacionado às propriedades intragranulares R_G (grão) em altas frequências e o relacionado às propriedades intergranulares R_{CG} (contornos de grão) em baixas frequências, (Li et all, 2003).

As amostras J9 e J12, além dos semicírculos correspondentes aos grãos e contornos de grão, apresentam um semicírculo em frequência intermediária ocasionando a superposição destes. Este semicírculo extra pode ser atribuído normalmente à porosidade, trincas ou microtrincas, que neste caso podem-se considerar como uma fase isolante promovendo aumento no bloqueio dos íons oxigênio, aumentando claramente a resistividade elétrica total (Fonseca, 2001).

Podemos notar nas figuras acima, especificamente para JZrO_2 e J6, que o arco de semicírculo devido aos grãos do material não apresenta mudanças significativas em função da temperatura de sinterização. Já o arco de semicírculo devido aos contornos de grão do material apresenta uma diminuição maior em função da temperatura de sinterização. Isso fica mais claro observando a figura 4.31, onde é mostrada a superposição destes diagramas de impedância.

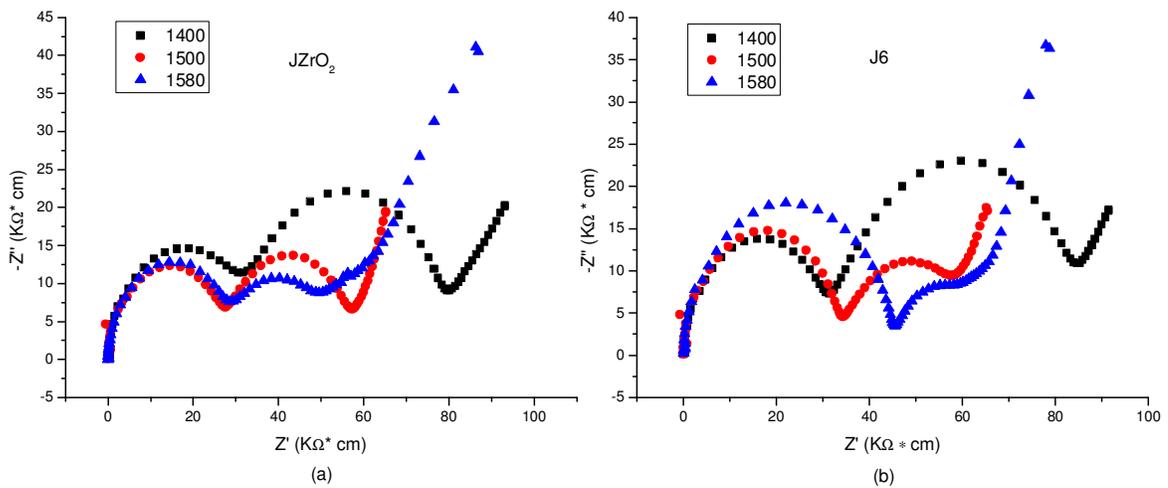


Figura 4.31. Superposição dos diagramas de impedância, obtidos a 325°C, das amostras: (a) JZrO_2 , (b) J6

Uma apreciação importante é que, quanto maior o tamanho médio de grão, menor a densidade de contornos de grão, e conseqüentemente, menor a resistência dos contornos de grão. Para casos comparativos, num monocristal que não apresente contornos de grão, o seu diagrama de impedância é composto de um único semicírculo devido somente ao grão (de Florio, Mucillo, 1999). Nas figuras 4.32-4.35 são apresentados os valores de logaritmo decimal em função da temperatura absoluta das condutividades do grão, contorno de grão e total, para cada uma das amostras estudadas, obtidos a partir dos diâmetros dos semicírculos nomeados anteriormente. Todas as amostras apresentam um comportamento elétrico tipo Arrhenius. Os gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular, intergranular e total das amostras na faixa de temperatura de medida são lineares com o inverso da temperatura absoluta. Além disso, os segmentos de reta são aproximadamente paralelos, mostrando que o mecanismo de condução é o mesmo.

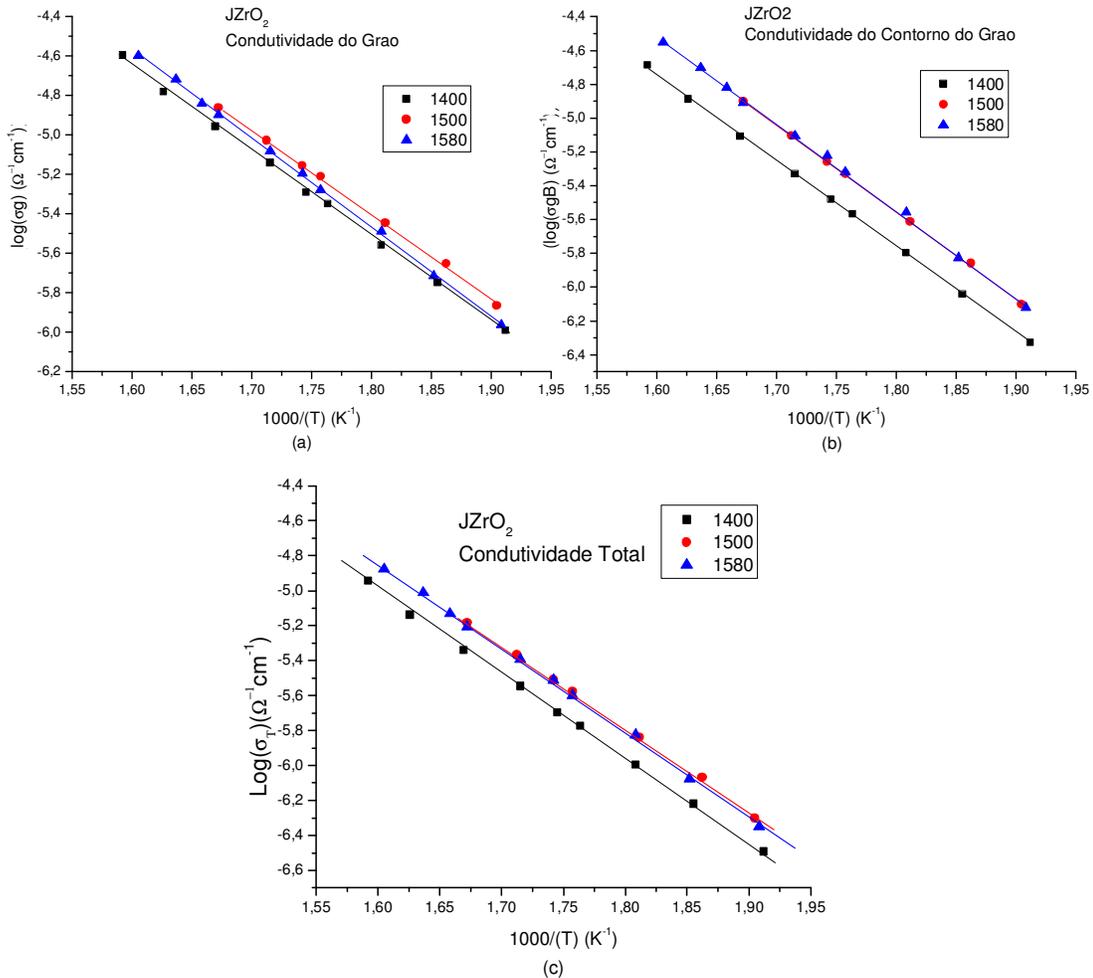


Figura 4.32. Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para $JZrO_2$ sinterizada nas diferentes temperaturas.

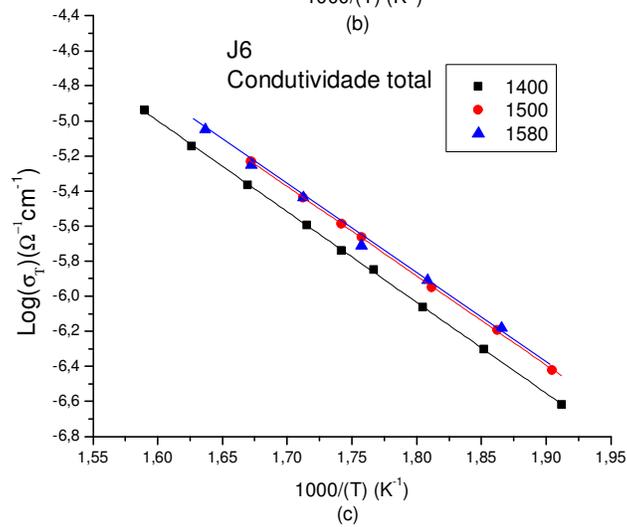
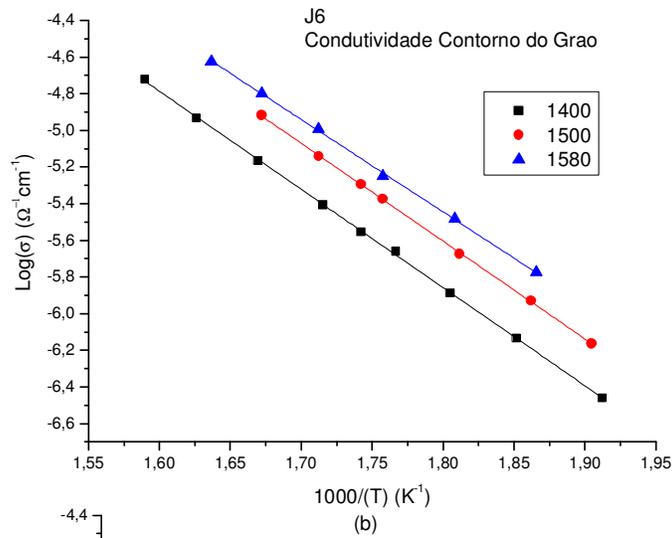
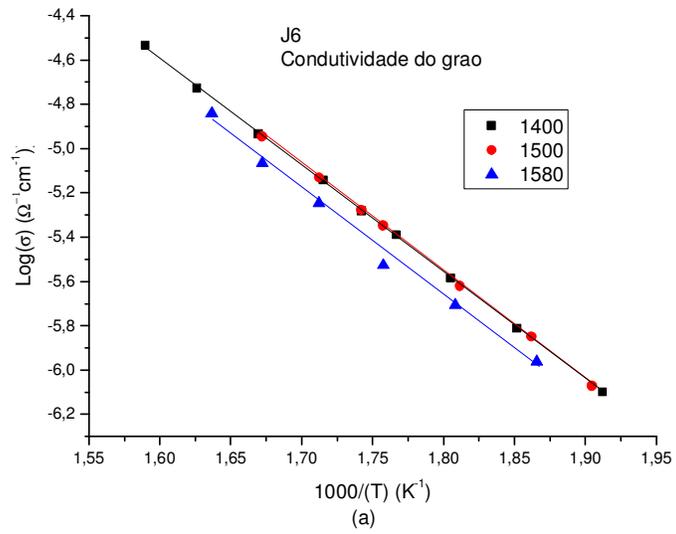


Figura 4.33. Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para J6 sinterizada nas diferentes temperaturas.

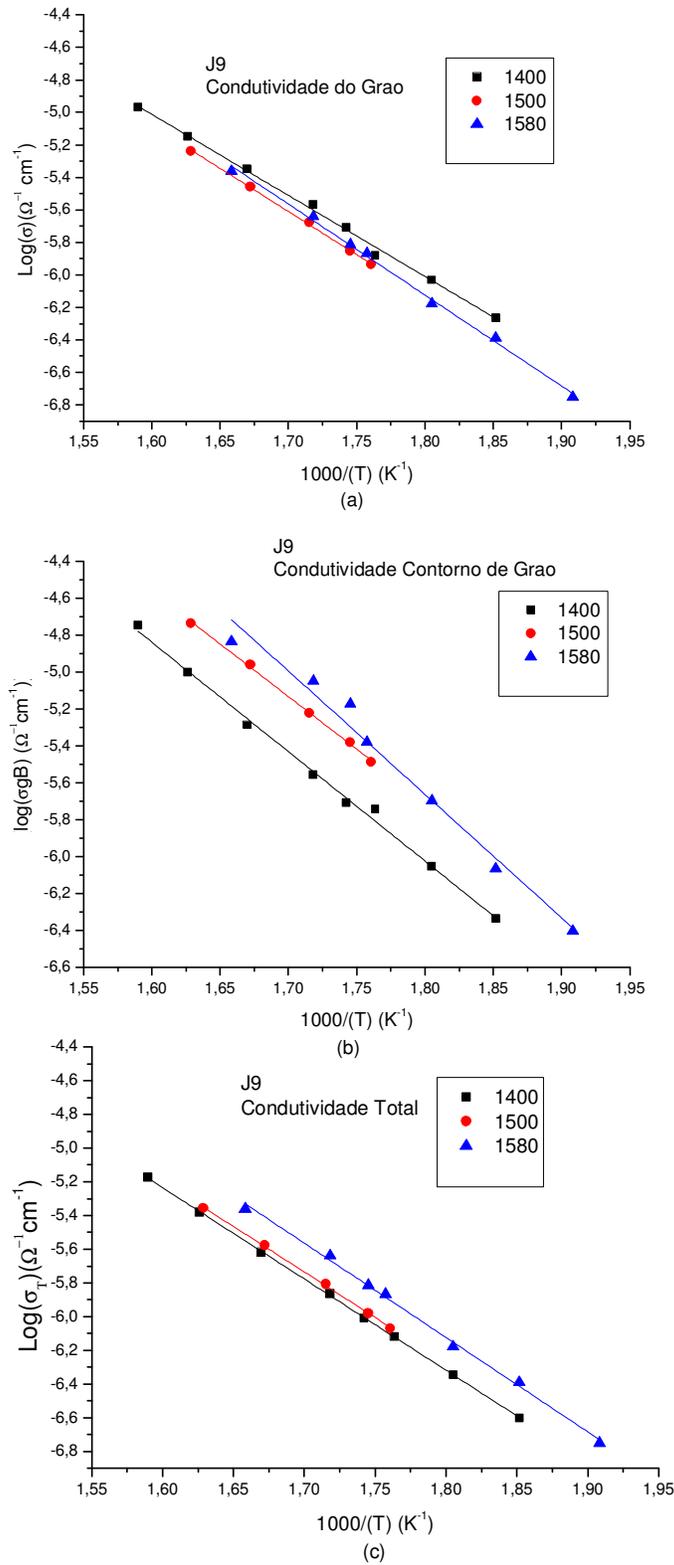


Figura 4.34. Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para J9 sinterizada nas diferentes temperaturas

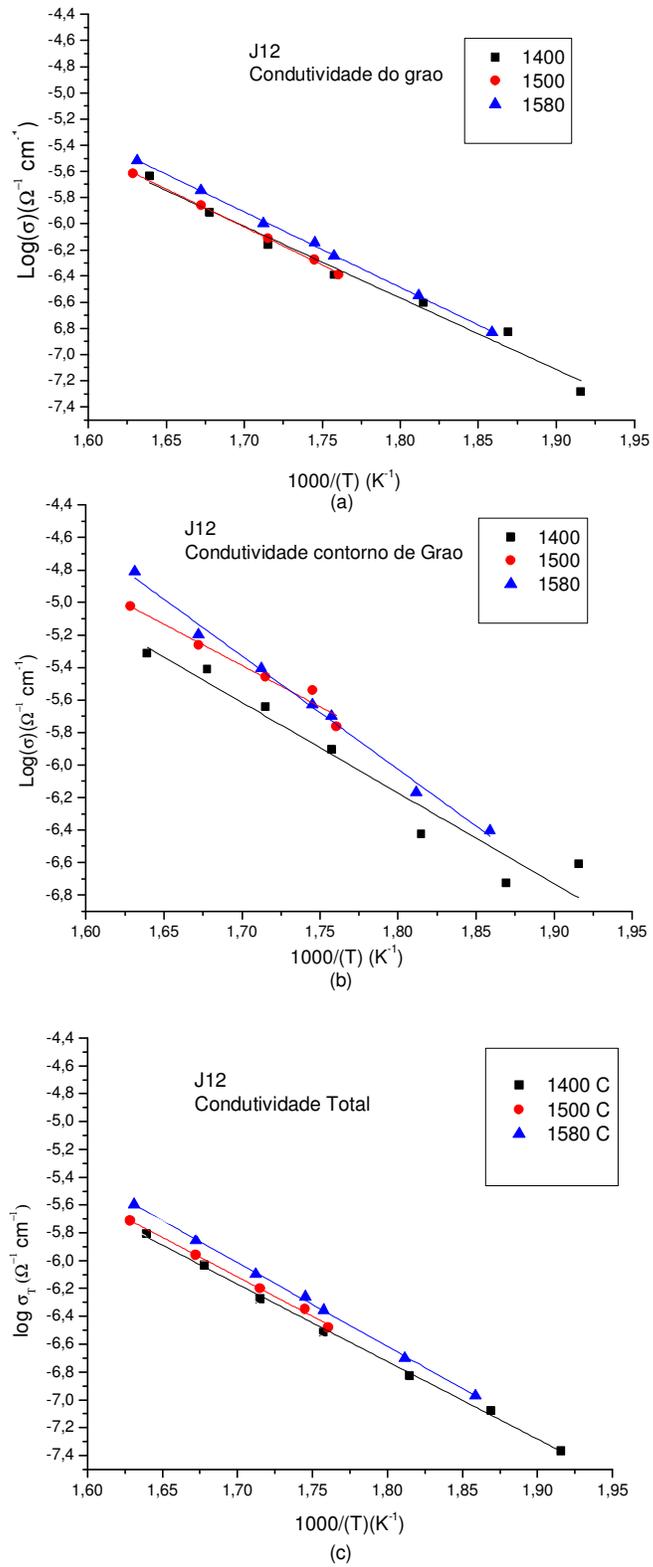


Figura 4.35. Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para J12 sinterizada nas diferentes temperaturas.

Comparando os melhores resultados de condutividade total para todas as composições, figura 4.36, verifica-se que os melhores valores da condutividade, para a faixa de temperatura utilizada (250 - 350°C), correspondem às amostras JZrO₂ e J6, sinterizadas nas temperaturas de 1500°C e 1580°C. Também é evidente que a inclinação das curvas não é a mesma, infere-se que a temperaturas maiores, se o comportamento for linear numa faixa de temperatura maior, a amostra J6 apresente um maior valor de condutividade iônica, (figura 4.37). Para tentar esclarecer este fato, foi feita novamente o análise de impedância numa faixa de temperatura maior, entre (250 – 700 °C), mostrando o melhor valor de condutividade para J6 sinterizada a 1580°C ($2,53 \times 10^{-3} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$) seguida de J6 sinterizada a 1500°C ($2,34 \times 10^{-3} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$), JZrO₂ sinterizada a 1580 ($1,89 \times 10^{-3} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$) e finalmente JZrO₂ sinterizada a 1500 ($1,88 \times 10^{-3} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$). Estes dados de condutividade foram tomados na temperatura aproximada de 600 C°. Pode-se concluir finalmente que pode ser melhorada a condutividade iônica do eletrólito sólido com adição de OTR.

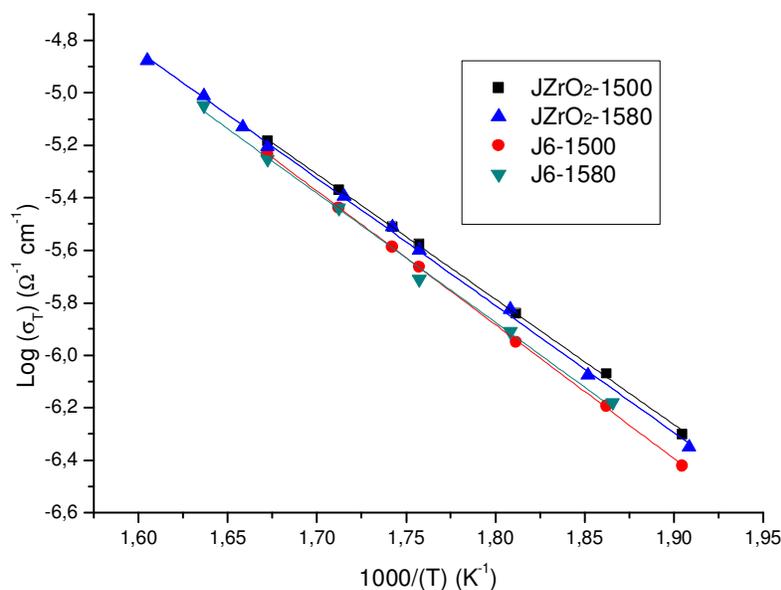


Figura 4.36. Gráficos de Arrhenius para os melhores resultados de condutividade total.

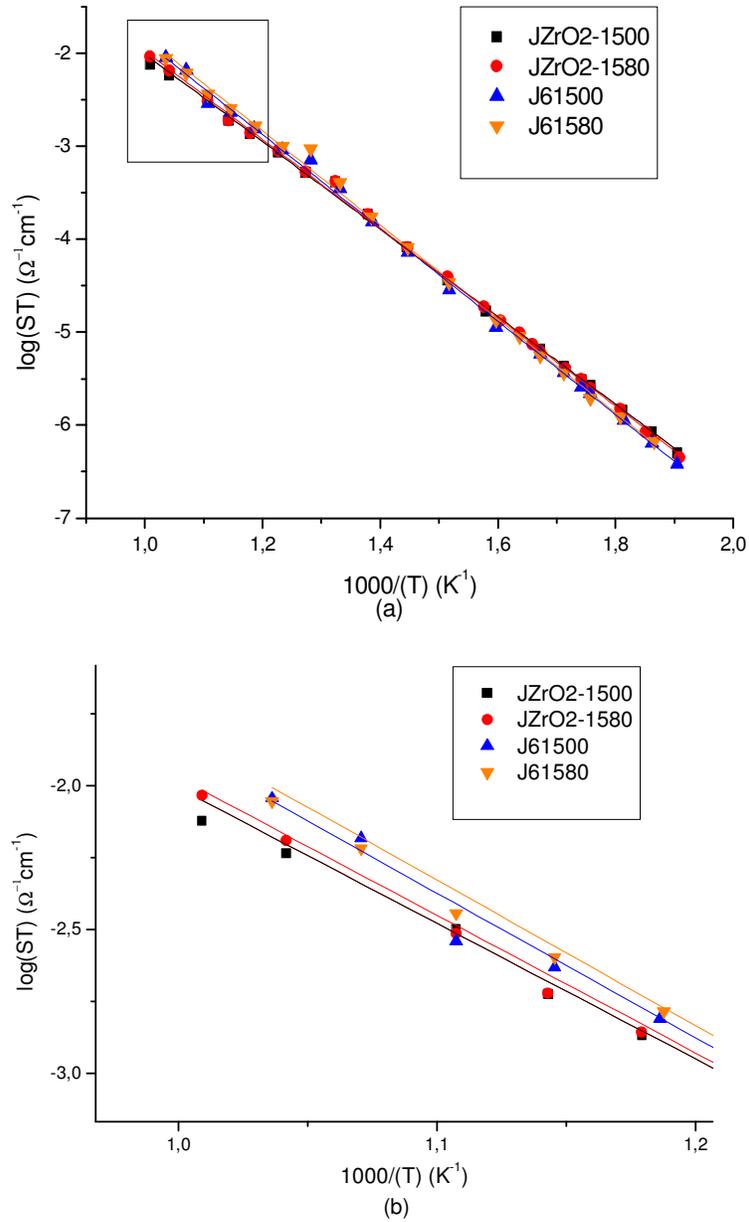


Figura 4.37. Gráficos de Arrhenius para: (a) melhores resultados na faixa de temperatura 250–700 °C evidenciando melhor comportamento elétrico para J6 sinterizada a 1500°C/2h, (b) ampliação da área de interesse.

Foram calculadas as energias de ativação para a condutividade do grão, contorno de grão e condutividade total, a partir das inclinações das retas ajustadas para os pontos experimentais, tabela 4.18-4.20. Pode-se notar que os valores encontrados concordam com os valores obtidos por outros autores* (Li, 2001).

Tabela 4.18. Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1400°C/2h

Amostra	Energia de Ativação do grão (eV)	Energia de Ativação do contorno de grão (eV)	Energia de Ativação total (eV)	Energia de Ativação Ref (eV)
JZrO2	0,8559	1,00761	0,94957	* 1,19
J6	0,95867	1,06344	1,0269	
J9	0,98875	1,1755	1,07477	
J12	1,0848	1,10535	1,10531	

*Energia de Ativação para 8YZ

Tabela 4.19. Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1500°C/2h

Amostra	Energia de Ativação do grão (eV)	Energia de Ativação do contorno de grão (eV)	Energia de Ativação total (eV)
JZrO2	0,84743	1,01616	0,94538
J6	0,95821	1,05797	1,01029
J9	1,05159	1,1292	1,07097
J12	1,14958	1,00731	1,12341

Tabela 4.20. Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1580°C/2h

Amostra	Energia de Ativação do grão (eV)	Energia de Ativação do contorno de grão (eV)	Energia de Ativação total (eV)
JZrO2	0,89573	1,01974	0,96152
J6	0,96216	1,00031	0,97647
J9	1,11037	1,32639	1,16665
J12	1,1415	1,3848	1,1966

Para todas as temperaturas de sinterização a energia de ativação aumenta com o aumento do teor de dopante. Este fato pode-ser atribuído à formação de porosidade como à estabilização da fase cúbica da zircônia, que tem energia de ativação maior se comparada

com a Zircônia tetragonal, já que não é visível por difração de raios X a presença de fases isolantes como a zircônia monoclínica e a $Zr_3Y_4O_{12}$ que reduzem a mobilidade das vacâncias de oxigênio.

4.3.5.2 Condutividade iônica dos eletrólitos sólidos obtidos a partir de zircônia sintetizada.

A resposta elétrica dos eletrólitos sólidos obtidos a partir da zircônia sintetizada é apresentada nas figuras 4.38. Nestas amostras pode-se confirmar o fato que a menor densidade aparente produz maior resistividade elétrica. Também é evidente a superposição das diferentes contribuições aos diagramas de impedância. Especificamente a amostra C12, sinterizada na temperatura de 1500 °C apresentou o melhor comportamento elétrico evidenciando dois semicírculos bem definidos.

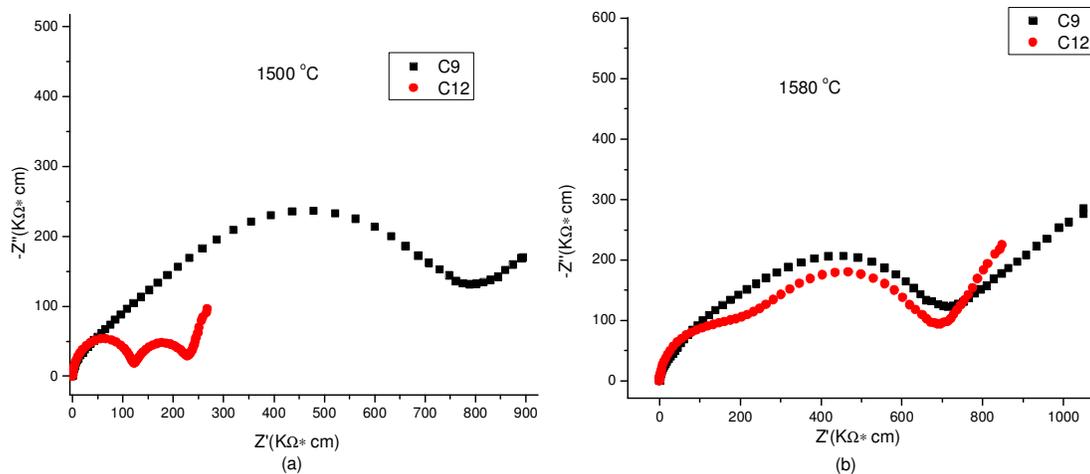


Figura 4.38. Diagramas de impedância, obtidos a 325°C, dos eletrólitos sólidos sinterizados nas diferentes temperaturas: (a) 1500 °C/2h, (b) 1580 °C/2h

Com os dados obtidos de resistividade foram construídos os gráficos de Arrhenius do logaritmo da condutividade em função da temperatura, figura 4.39.

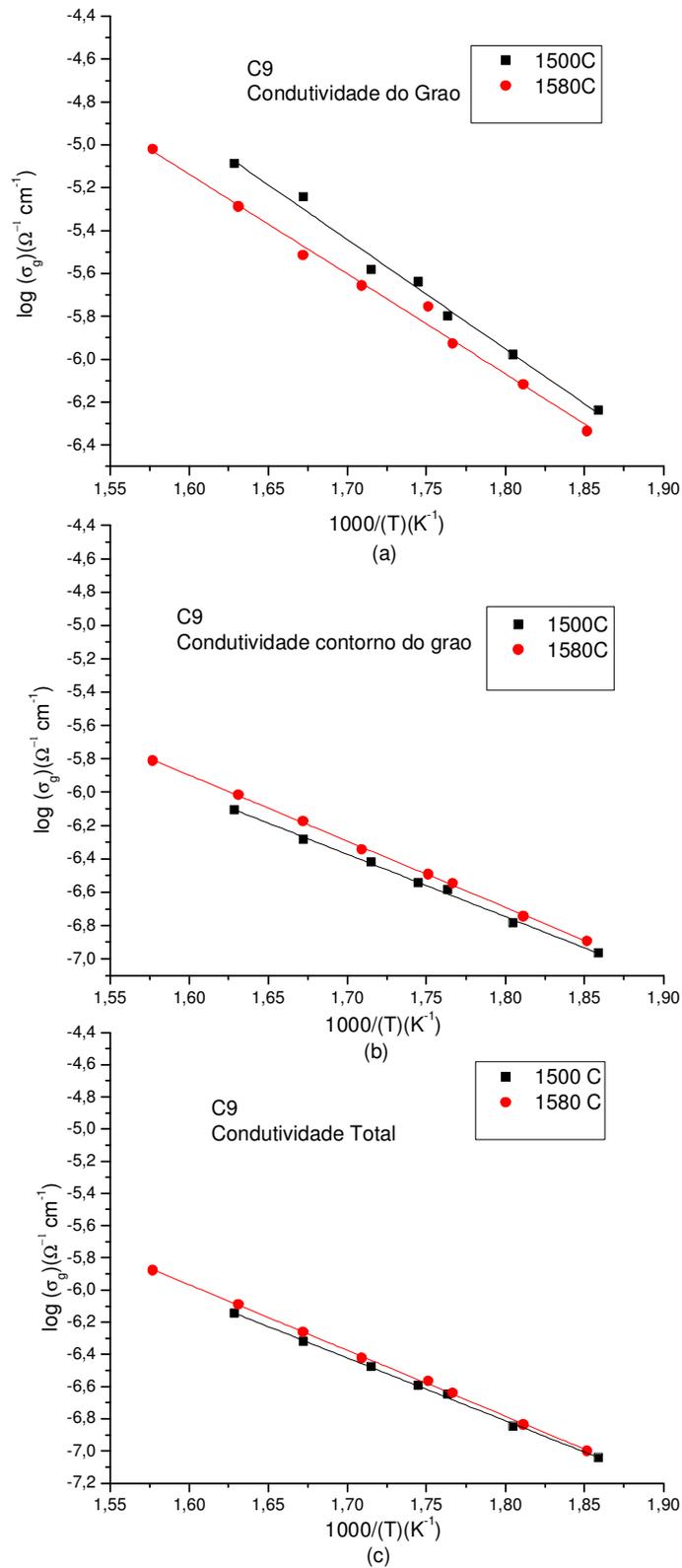


Figura 4.39. Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do Grão, (b) contorno de grão e (c) total para C9 sinterizada nas diferentes temperaturas

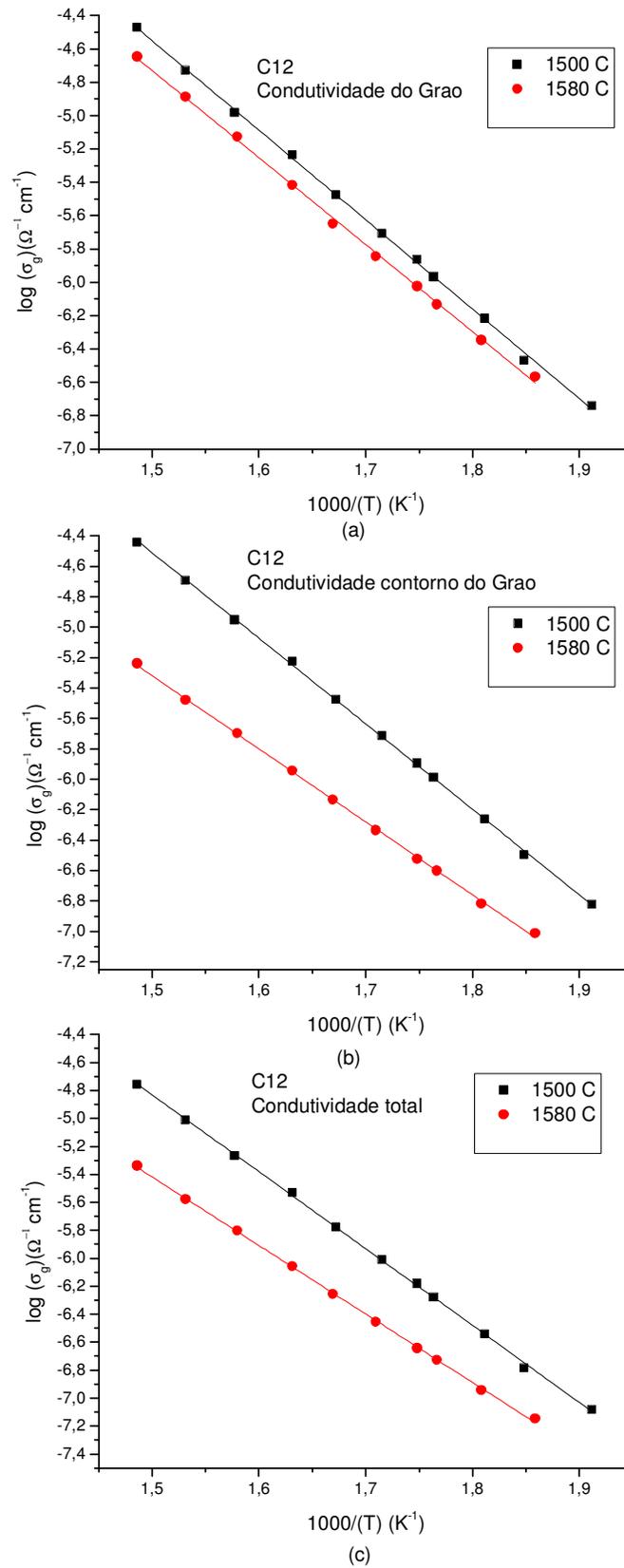


Figura 4.40. Gráficos de Arrhenius para a condutividade: (a) do grão, (b) contorno de grão e (c) total para C12 sinterizada nas diferentes temperaturas

A diferença das amostras sintetizadas em relação às comerciais, é que a condutividade iônica aumenta com o aumento do teor de dopante. Este fato pode ser atribuído ao fenômeno descrito anteriormente, ou seja, a desestabilização de fase cristalina, o que faz com que a matriz utilizada seja a monoclinica, de menor condutividade dos íons oxigênio (Subbarao, 1981).

Os gráficos do logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura absoluta são lineares na faixa de temperaturas de medida, mostrando que não há alteração do mecanismo de condução.

Tabela 4.21. Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1500 °C/2h

Amostra	Energia de Ativação do grão (eV)	Energia de Ativação do contorno de grão (eV)	Energia de Ativação total (eV)
C9	1,01204	0,74082	0,77227
C12	1,06389	1,11493	1,08987

Tabela 4.22. Valores de energia de ativação do grão, contorno de grão e total para eletrólitos sólidos sinterizados na temperatura 1580°C/2h

Amostra	Energia de Ativação do grão (eV)	Energia de Ativação do contorno de grão (eV)	Energia de Ativação total (eV)
C9	0,92396	0,78621	0,81034
C12	1,03456	0,95215	0,97114

A resistividade do contorno do grão calculada pode não ser real, pois o bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão depende da geometria e composição química destes nas regiões onde os contatos intergranulares são estabelecidos. Esta aproximação, no entanto, é utilizada para fins comparativos e porque permite obter a energia de ativação do processo (tabelas 4.21-4.22).

Os valores das energias de ativação são coerentes com aqueles normalmente observados para os condutores de íons oxigênio (~ 1 eV). Pode-se ver que a cerâmica preparada com o precursor comercial (sintetizada), apresenta valores para a energia de ativação comparativamente inferior ao da cerâmica preparada com o pó comercial, precisando menor energia para o processo de condução.

5. CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta as conclusões associadas à metodologia proposta para o desenvolvimento de um eletrólito sólido baseado em zircônia estabilizada com ítria e terras raras.

5.1 CONCLUSÕES

- 1- Neste trabalho a técnica utilizada, mistura de óxidos, demonstrou ser adequada para a preparação de misturas de pós OTR-ZrO₂:3% Mol Y₂O₃, quando o teor de dopagem é relativamente pequeno (~5 % em massa). Com o aumento deste teor, fica comprometida a repetitividade do processo pelo fato de não poder controlar a porcentagem de porosidade criada no eletrólito sólido.
- 2- Os resultados de difratometria de raios X, obtidos após sinterização, evidenciam que o OTR pode ser considerado similar ao óxido de ítrio, tendo em vista que os demais óxidos de terras raras permaneceram em solução sólida.
- 3- O refinamento Rietveld, utilizado visando à detecção e quantificação de fases cristalinas presentes na zircônia, mostrou a estabilização de fase cúbica e sua predominância com o aumento do teor de OTR, sendo a amostra J12 a que apresentou maior conteúdo desta fase com 95% em massa.
- 4- Para amostras sinterizadas, a análise de densidade aparente revela que as cerâmicas obtidas a partir de pó comercial denominadas como JZrO₂ e J6, apresentarem boas características de sinterização com densidades superiores aos 96,5%.
- 5- A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou a criação de porosidade com aumento do teor de OTR, também é evidente a mudança de microestrutura devida, possivelmente, à estabilização da fase cúbica da zircônia.
- 6- Verifica-se dos diagramas de impedância que os valores de condutividade iônica são dependentes das temperaturas de ensaio e de sinterização, evidenciando um

aumento ao incrementar esta. Também é evidente um aumento considerável da condutividade iônica, 33.86 % (Tomada a 600 °C), para J6 se comparado com JZrO₂ sinterizadas a 1580 °C.

- 7- Os gráficos de Arrhenius, logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta, mostram que a baixas temperaturas (>450 °C) a amostra que apresenta melhor comportamento elétrico é JZrO₂ sinterizada a 1500 °C, para temperaturas maiores a amostra que apresenta os melhores resultados é J6 sinterizada a 1580 °C. Neste sentido, o sistema estudado, OTR-ZrO₂:3% Mol Y₂O₃, mostrou ser bastante promissor para ser usado em sensores de oxigênio.
- 8- As energias de ativação para a condutividade iônica são dependentes da concentração de dopante, comportamento esperado devido à estabilização da fase cúbica que se sabe tem energia de ativação maior se comparada com a energia de ativação da fase tetragonal.

5.2 SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS.

- 1- A análise das microestruturas nas amostras sinterizadas mostrou a presença de poros intra e intergranulares. Fato que pode ser melhorado pela implementação de uma etapa adicional, moagem do aditivo de partida, diminuindo assim seus tamanhos de partícula.
- 2- Podem ser implementadas, além das misturas físicas, métodos de sínteses como a co-precipitação utilizando OTR como reagente, para a obtenção de pós com estrutura cúbica da zircônia.
- 3- Podemos ver que a cerâmica preparada com o precursor comercial (sintetizada), apresenta valores para energia de ativação comparativamente inferior ao da cerâmica preparada com o pó comercial tornando de interesse para futuras pesquisas, porque tendo estes valores menores, precisa-se menor energia para o processo de condução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amado, R. S., Malta, L. F., Garrido, F., Medeiros, M. E. (2007), *Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações*. Quim. Nova, Vol. 30, p. 189-197.

Barsoukov, E., Macdonald, J. R. (2005), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Wiley Interscience, New York.

Bhagwat, m., Ramaswamy, A.V., Tyagi, A.K., Ramaswam, V. (2003), *Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia*. Materials Research Bulletin 38 1713–1724

Biz, H. (2005), *Processamento e caracterização de condutores de íons O²⁻ a partir de cerâmicas BIMEVOX*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos.

Burke, J. E. (1996), *Lucalox Alumina: the Ceramic that Revolutionized Outdoor Lighting*, Links of Science and Technology, MRS Bulletin, pp. 61-68 June.

Callister, W. D. (2006), *Materials science and engineering : an introduction / William D. Callister, Jr.—7th ed.* p. cm.

Caproni, E. (2007), *Eletrólitos Sólidos à Base de Óxido de Zircônio para a Detecção de Oxigênio*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Castro, A. C. (2007), *Determinação Quantitativa de Fases em ZrO₂ (MgO)(Y₂O₃) Utilizando o Método Rietveld*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Castro, A. C., Yamagata, C., de Lima, N. B. (2006), *Determinação Quantitativa de Fases em ZrO₂ (MgO)(Y₂O₃) Utilizando o Método Rietveld*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu, PR, Brasil.

De Florio, D. Z. (1998), *Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia-Ítria por Espectroscopia de Impedância*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear.

De Florio, D. Z, Mucillo, R. (1999), *Sintering of Zirconia-Yttria ceramics studied by Impedance Spectroscopy*. Solid State Ionics. 123. P. 301-305.

De Vasconcellos, M. E. (2006), *Aproveitamento de Ítrio e Lantânio de um Carbonato de Terras Raras de Baixo Teor de Cério, de um Carbonato de Ítrio e de um Óxido de Terras Ítricas*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. São Paulo.

Fancio, E. (1999), *aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. São Paulo.

Florêncio, R. V., Selmo, S. M. (2006), *Estudo Comparativo de Granulometria a Laser para Finos da Reciclagem de Resíduos de Construção e Demolição*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu, PR, Brasil.

Fonseca, F. C. (2001), *Relação Microestrutura-Propriedades Elétricas de Compósitos Cerâmicos à Base de Zircônia*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Freitas, D. (2000), *Desenvolvimento de uma Cerâmica à Base de Zircônia Dopada com Concentrado de Óxidos de Ítrio e Terras Raras para Aplicação em Sensores de Oxigênio*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Lorena-SP.

Garcia, R. H. L. (2007), *Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido*. Dissertação de

Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Gomez, K. Q. (2003), *Caracterização Estrutural e Elétrica de Óxidos semicondutores do tipo espinélio*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos.

Heuer, A. H; Lee, R. R. (1988), *Transformation Plasticity and Thermoelastic behavior in ZrO₂ containing ceramics*. Department of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, U.S.A.

http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf
Acesso em 18 julho 2009.

Kisi, E. H.; Howard, C. J. (1998), **Crystal Structure of Zirconia Phases and their Inter-Relation**. Key Engineering Materials Vols. 153-154 pp1-36

Kröger, F. A; Vink, H. J. (1956), *Solid State Physics*, Vol. 3, Academic Press: New York.

Hwang, M. K. (2006), *Desenvolvimento, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Cerâmicas de SiC Aditivadas com Alumina e Óxidos de Terras Raras*. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais INPE, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologias Espaciais. São José dos Campos.

Kuranaga, C. (1997), *Obtenção de ZrO₂ Dopada com Concentrado de Óxidos de Ítrio e de Terras Raras*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Lorena-SP.

Lange, F. F. (1989), *Powder processing science and technology for increased reliability*. J. American Ceramic Society, Vol. 72, p. 3-26.

Leitão, F. (2002), *Obtenção de Pós de Zircônia estabilizada com Ítrio com Diferentes Teores de Sílica*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear.

Li, Y. et all. (2001), *Temperature Independent Activation Energy for Ionic Conduction of Zirconia Based Solid Electrolytes*. Acta Phys.Chim.Sin. 19. p.792-796

Li, Y., Liu M., Gong, J., Chen, Y., Tang, Z., Zhang, Z. (2003), *Grain-Boundary effect in Zirconia Stabilized with Ytria and Calcia by Mlectrical Measurements*. Materials Science an Engineering. B103. p 108-114.

Mineiro, S. L. (2008), *Processamento e Caracterização Física e Mecânica de Cerâmicas de Zircônia Ítria Total e Parcialmente Nanoestruturadas*. Tese de doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, São José dos Campos.

Mineiro, S. L.; Nono, M.C.A.; Kurunaga, C.; Mattos, M.L.B. *Sintering behavior of tetragonal zircônia ceramic stabilized with yttria and rare earth oxide (YRE) mixtures*. Materials Science Forum, v.416-418, p.609-614, 2003.

Moraes, M. C. C. S. E. B. (2004), *Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias*. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia Doutorado em Ciências dos Materiais, IME, Brasil.

Mosquera, A., Rodriguez, J. E. (2008), *Obtención de Nano-Estructuras Bi-Dimencionales de SnO₂ Utilizando el Método Pechini: Estudio de la Conformación de la resina*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 47, p. 278-286.

Mota, A. B. (2007), *Desenvolvimento de Eletrodo FGM a Base de Ni-Zircônia para Célula a Combustível de Óxido Sólido*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos.

Muccillo, E. N. S. (2008), *Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão*. Cerâmica, Vol. 54, p. 129-144

Mucillo, E. N. S., Avila, D. M., Mucillo, R. (1998), *Processamento e caracterização elétrica de cerâmicas de zircônia estabilizada*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba, PR. Anais... p. 2898-2908

Narváez, J. L., Cabrera, J. J., Vargas, R. A., Rodriguez, J. E. (2007), *Obtención de Nanopartículas de ZrO_2 Dopado con Y_2O_3 Utilizando Rutas Químicas*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 27, p. 124-164

Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., Rodriguez, J. E. (2009), *Síntesis de TiO_2 , Fase Anatasa, por el Método Pechini*. X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (XIBEROMET), Vol S1, p. 931-937.

Paiva, A. C., Costa, A. C., Vieira, L. G., Lira, H. L., Leite, A. M. (2006), *Preparação de Membranas Cerâmicas de Zircônia para Separação Óleo/Água*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

Pereira, C. (2009), *Caracterização Mecânica de Cerâmicas à Base de ZrO_2 (3% Y_2O_3) Nano e Microparticuladas*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Brasília

Pinto, L. D. (2006), *Síntese e Caracterização de Compostos Resultantes da Interação de Cisplatina com Ácido Guanidoacético e Arginina*. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química. Rio de Janeiro.

Putvinskis, R. (2003), *Curvas de Calibração para Análise Quantitativa de Fases de Zircônias*. Instituto de Química. Campus de Araraquara. Publicação LabCACC # 3. Julho de 2003.

Santos, C. (2004), *Cerâmicas de Si_3N_4 obtidas por prensagem uniaxial à quente utilizando E_2O_3-AlN ou $E_2O_3-Al_2O_3$ como aditivos: Caracterização microestrutural e resistência à fluência*. Tese Doutorado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena, FAENQUIL. Lorena-SP.

Salem, R. E., Mariucci, M., Chinelatto, A. L., Chinelatto, A. S. (2006), *Estudo Comparativo de Métodos de Obtenção de Pós de Zircônia Estabilizada com Ítria*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu, PR, Brasil.

Smith, W. F. (1998), *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, McGraw-Hill de Portugal

Souza, E. C., Rocha, R. A., Muccillo, R., Muccillo, E. N. (2006), *Características Físicas e Condutividade Elétrica da Zircônia e da Céria Dopadas com Gadolínio e Disprósio*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu, PR, Brasil.

Steil, M. C., Fonseca, F. C., França, Y. V., Rey, J. F. Q. Muccillo, E. N. S., Muccillo, R. (2002), *Montagem, Calibração e Testes de um Sistema de Medidas Elétricas em Função da Temperatura e da Pressão Parcial de Oxigênio*. Cerâmica, Vol. 48, p. 146-152

Subbarão, E.C. (1981), *Zirconia - an Overview. Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia*. Vol.3, p.1-24.

Uehara K., Tai H., Kimura K. (1997), *Real time monitoring of environmental methane and other gases with semiconductor lasers: a review*. Sensors and Actuator B 38-39. p 136-140.

www.stanfordmaterials.com/

Acesso em 06 abril. 2008.

Yamagata, C, Castanho, S. R. H, Paschoal, J. O. A. (2006), *Influência da Adição de Y_2O_3 na Microestrutura das Cerâmicas à Base de ZrO_2-MgO* . Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

Yamaguchi, T. (1994), *Aplication of ZrO_2 as a Catalyst and catalyst support*, Catalysis Today. Núm. 20. p. 199-218

Zhuiykov, S. (2008), *Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors*. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group, 297 p.