

UFMG-ICEx/DQ.350
T.106

Adelina Pinheiro Santos

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRUTURAL
DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE ZIRCÔNIA POR
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte
1998



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Departamento de Química, ICEX.
Curso de Pós-graduação em Química
31270-901 Belo Horizonte MG
Tel: 031-4995731
Fax: 031-4995700
End. El: pgquimic@apolo.qui.ufmg.br

**“Caracterização Elétrica e Microestrutural de Soluções Sólidas de
Zircônia por Espectroscopia de Impedância”**

Adelina Pinheiro Santos

Tese aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:

Rosana Zacarias Domingues (Orientadora)
Departamento de Química - UFMG

Reginaldo Muccillo
IPEN - SP

Ana Candida Martins Rodrigues
Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar

Jean Michel Pernaut
Departamento de Química - ICEX - UFMG

Wander Luiz Vasconcelos
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFMG

Belo Horizonte, 06 de março de 1998

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Professora Rosana Zacarias Domingues.

Parte do trabalho foi desenvolvido junto ao Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI / INPG - Grenoble - França), sob a orientação do Dr. Michel Kleitz, durante o estágio de doutoramento modalidade sanduíche.

*Ao meu querido companheiro **Salvador (Dodô)**,
fiel no lazer e no trabalho...
e a **Joanna**, nosso tesouro precioso.*

Agradecimentos

A caminhada é, sem dúvida, mais importante do que a chegada. Esta longa jornada foi agraciada por vários encontros importantes, os quais resultaram em novos aprendizados e novas amizades. A ajuda veio de toda parte.

Sou profundamente grata à vida e a todas as pessoas que me ajudaram na realização deste trabalho.

Em especial agradeço:

À querida amiga e orientadora Profa. Rosana Zacarias Domingues a quem muito admiro e respeito, tanto profissionalmente quanto pessoalmente. Obrigada pela amizade, competência, incentivo constante, transparência, compreensão e dedicação durante todos esses anos de convivência.

Ao querido Dr. Michel Kleitz, para mim, uma referência de profissionalismo, competência, bondade, alegria de viver, senso de justiça e nobreza elevada de caráter, uma das pessoas mais maravilhosas que já conheci e a quem anelo profundo sentimento de amizade e gratidão. Extensão justa feita à Dominique Kleitz, pessoa igualmente maravilhosa, que esteve presente em momentos importantes da minha vida.

À toda estrutura do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) que me acolheu e possibilitou a realização de várias etapas deste trabalho, mesmo quando ainda não fazia parte de seu quadro funcional. Posteriormente, já como funcionária do centro, só teria de agradecer o incentivo constante de toda a estrutura organizacional, que viabilizou e incentivou a conclusão deste trabalho dentro do programa de formação de pessoal iniciado pelo Dr. Fernando Soares Lameiras e continuado pelo atual superintendente, Dr. Silvestre Paiano Sobrinho.

A todos os meus colegas da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear que, de uma maneira ou de outra, sempre me ajudaram:

ao Sr. Wilmar Barbosa Ferraz, pessoa excepcional, que muito me apoiou e incentivou;

à Ana Maria Matildes dos Santos a disponibilidade sempre demonstrada e a importante ajuda no tratamento digital de imagens;

ao Fernando Soares Lameiras as valiosas contribuições;
à Maria das Graças Pinho e ao Ivan Dionízio Braga pela amizade e serviços prestados;
aos colegas Lúcio Carlos Martins Pinto e Antônio Pereira Santiago a disponibilidade demonstrada e favores prestados.

A toda a estrutura do Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI / INPG -Grenoble-França) e em especial aos integrantes da equipe E.L.C.E.R. (Électrochimie des Céramiques), coordenada por Monsieur Jacques Fouletier, junto à qual parte do trabalho foi desenvolvido durante o estágio de doutoramento sanduiche.

À Marlu César Steil, com quem aprendi a dar os primeiros passos em medidas por Espectroscopia de Impedância e que muito me ajudou na realização e discussão deste trabalho.

Ficarão gravados na memória nomes importantes de colegas e amigos franceses aos quais não tenho palavras para agradecer o enorme apoio recebido durante meu *séjour en France*. Agradeço à contribuição especial dos profissionais Marc Hénault, Elisabeth Djurado e Laurent Dessemond; e à ajuda dos técnicos e pesquisadores: Michel Bonnat, Michel Dessart, Claude Roux, Jacques Guindet, Michel Levi, Abdel Hammou, Jacques Garden, Pierre Fabry, Noël Rosman, Dominique Hénault, Denise Foscallo e Jean-Marc Chaix.

À Armelle Ringuede, Anne Barroil, Jean-Jerôme Vermoyal e Corinne Drevet a amizade sincera e os incontáveis favores prestados. À Florence Petitbon que gentilmente me acolheu em seu *petit studio* durante meu primeiro estágio em Grenoble. Ao amigo Philippe Vernoux o bom humor e as importantes medidas realizadas durante meu retiro hospitalar. Aos colegas sempre dispostos a ajudar Fabrice Mauvy, Nathalie Poignet, Pierre-Olivier Robert, Ricardo Jimenez, Renaud Bouchet, Stephane Beranger e Véronique Caron.

Agradeço, ainda:

aos funcionários e professores do Departamento de Química, em especial ao Prof. Jean Michel as discussões sempre proveitosas;

a Paulete, Christina, Anderson e Fátima, a gentileza e serviços prestados;

aos colegas do laboratório 217, sempre animados e prestativos;

à Hallen Daniel, organizadora oficial das festas e às amigas Márcia, Fátima e Viviane, sempre solidárias;

ao querido e saudoso companheiro de laboratório Guilherme Lenz a amizade e colaboração nas etapas iniciais deste trabalho;

a Adriana, Gisela e Ana Catarina, então bolsistas de iniciação, o convívio sadio e animado.

A Reginaldo e Eliana Muccillo a ajuda prestada.

Ao Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão e à técnica Sandra Cristina Estevão Machado Teixeira da Escola de Engenharia de Minas da UFMG a gentileza na realização de análises micrográficas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

A banca examinadora, constituída por Dr. Reginaldo Muccillo, Dr. Wander Luiz Vasconcelos, Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues e Dr. Jean Michel Pernaut as valiosas contribuições.

Ao CNPq, CAPES, PRPq-UFMG e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

À minha querida irmã Lucia, amiga fiel de todas as horas, a quem serei eternamente grata pelo amor, dedicação e incontáveis favores prestados.

À querida amiga Sylvania, a amizade, cumplicidade, companheirismo e o apoio incondicional que nos deu nos últimos dias em Grenoble...

À Hélia, Clascidia (minha querida amiga Caca), Carla, Marília, Geraldo (Gegê), Pida e Gláucia a amizade sincera e inúmeras colaborações durante a realização deste trabalho. Aos amigos distantes, cuja ajuda nunca é reclamada.

A comunidade brasileira residente em Grenoble na época de meu estágio por todo o apoio e as inesquecíveis rodas de samba, em especial o Luiz (Lula), José Celso e Paulo Fernandes, os quais nunca pouparam esforços para dar auxílio a mim e a meu marido nas horas mais difíceis.

Aos meus queridos familiares, Patrick, Marcia, João, Denis, Pedro, Ana e Carmem, cujo convívio deixa a vida mais agradável.

Aos amigos, quase irmãos, Lena, Thelma, Alberone e Túlio, sempre dispostos a ajudar; e à turminha simpática que alegra nossas vidas Ana Paula, Pedro Augusto, Diogo Lucas, João Guilherme e Ana Clara.

À querida Gelva o amor sincero e o apoio incondicional.

Aos meus queridos pais Angela e Francino todo o amor, carinho, dedicação e ensinamentos.

Ao meu querido companheiro Salvador, a quem serei eternamente grata por todo amor, companheirismo, paciência, atenção e incentivo durante toda esta caminhada, além da enorme contribuição na digitação da tese. E à nossa querida Joanna que, desde já, enche de luz as nossas vidas.

Resumo

A espectroscopia de impedância foi empregada na caracterização das propriedades elétricas de cerâmicas à base de zircônia possuindo diferentes microestruturas. A contribuição intergranular, responsável pela diminuição de condutividade iônica em eletrólitos cerâmicos policristalinos, foi descrita pelo modelo de íons sendo bloqueados em interfaces menos condutoras (modelo em paralelo), do qual foram extraídos parâmetros elétricos que em trabalhos anteriores têm se mostrado sensíveis à evolução microestrutural. Três estudos foram conduzidos: i) efeito de bloqueio de contornos de grãos na zircônia tetragonal estabilizada por ítria de elevada pureza; ii) estudo da condutividade iônica e da evolução do efeito de bloqueio em função da composição em soluções sólidas de zircônia-ítria e zircônias estabilizadas por uma mistura de terras-raras de origem brasileira; iii) caracterização elétrica do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal. No que se refere a resultados de interesse tecnológico, foi demonstrado: 1) a zircônia tetragonal (2,8 mol% Y_2O_3) apresenta maior condutividade intrínseca (intragranular) do que a zircônia cúbica (8 mol% Y_2O_3) apenas a temperaturas abaixo de 390°C, contradizendo afirmações freqüentes na literatura que reportam melhor condutividade da zircônia tetragonal abaixo de 700°C; 2) os sistemas zircônia-ítria e zircônia-terras-raras apresentam um comportamento muito próximo em função da composição na faixa de concentração estudada (entre 5,4 e 9 mol%), tanto em termos microestruturais quanto elétricos. A substituição do óxido de ítrio puro pela mistura natural de terras-raras leva, entretanto, a perdas nas condutividades iônicas intragranular e total, as quais variaram entre 13 e 28% na gama de teores explorados; 3) transformações superficiais decorrentes do fenômeno de degradação da zircônia tetragonal provocam o aparecimento de uma relaxação extra nos espectros de impedância, indicando a potencialidade da técnica para caracterizar o fenômeno. Do ponto de vista fundamental: 1) novas correlações foram verificadas entre parâmetros elétricos que descrevem o fenômeno de bloqueio e a microestrutura; 2) a representação dos resultados em termos do parâmetro α_R (de caráter resistivo) e α_C (de caráter capacitivo) permitiu identificar o tipo de interface responsável pelo efeito de bloqueio e inferir sobre o estado microestrutural dos materiais; 3) foi constatado que, para materiais de elevada pureza, a variação do fator de bloqueio com a temperatura é mais importante em sistemas constituídos de pequenos grãos, resultado que traz novo argumento a favor do modelo de bloqueio, cujo fundamento básico é a alteração das linhas de corrente em torno das regiões bloqueadoras.

Abstract

Impedance spectroscopy was used to characterize electrical properties of zirconia-based ceramics with different microstructures. One intergranular contribution, responsible for the diminution of ionic conductivity on ceramic polycrystalline solid electrolytes, was described using an ion-blocked model in less conductive interfaces (parallel model). Their extracted electrical parameters are sensitive to microstructural evolution, as demonstrated in previous works. Three studies were performed: i) the effect of grain boundary on yttria tetragonal stabilized zirconia of high purity level; ii) the study of ionic conductivity and the evolution of the blocking effect in function of composition in solid solutions of zirconia-yttria and zirconia stabilized with Brazilian rare-earth mixture; iii) electrical characterization of degradation phenomenon at low temperatures in tetragonal zirconia. As to the results of technological interest, it has been demonstrated that: 1) tetragonal zirconia (2.8 mol% Y_2O_3) presents an intragranular conductivity greater than cubic zirconia (8 mol% Y_2O_3) only to temperatures below 390°C, contrary to previous statements in literature that report better tetragonal zirconia conductivity below 700°C; 2) the zirconia-yttria and zirconia-rare earth systems present similar electrical and microstructural behaviors in function of composition for the range of concentration studied (from 5.4 and 9 mol%). However, the substitution of yttria for the rare-earth mixture leads to losses in intragranular and total ionic conductivities, from 13 to 28%; 3) superficial transformations resulting from the degradation phenomenon on tetragonal zirconia lead to the appearance of an extra relaxation in the impedance spectra, what suggests the potential of this technique to characterize this kind of phenomenon. From the viewpoint of basic science, it was verified: 1) the existence of new correlations between electrical parameters and microstructure of the blocking phenomenon; 2) that the representation of results in terms of parameters α_R (blocking factor) and α_C (capacitive factor) permitted to identify the type of interface responsible for the blocking effect and to infer about the densification stage of the materials; 3) that the variation of the blocking factor with temperature is more important in small grain materials, what suggests, as expected, a new argument in favor of the blocking model, whose basic principle is the alteration of current lines around the blocking regions.

Lista de símbolos

C	capacitância
d_{50}	tamanho médio de grão
E_{σ}	energia de ativação para o processo de condução elétrica
f	freqüência
f_0	freqüência de relaxação
$i(t)$	corrente elétrica
k	fator geométrico
kT	constante de Boltzman ($k = 8,618 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$) multiplicada pela temperatura absoluta (T)
L	espessura
R	resistência elétrica
RL	associação de um resistor e um indutor
$v(t)$	tensão
Z	impedância
$Z' = \text{Re}(Z)$	componente real da impedância
$Z'' = \text{Im}(Z)$	componente imaginária da impedância
Z_R^*	impedância de um resistor
Z_C^*	impedância de um capacitor
$Z_{\text{série}}^*$	impedância de um circuito RC em série
Z_{paralelo}^*	impedância de um circuito RC em paralelo
Y	admitância
$Y' = \text{Re}(Y)$	componente real da admitância
$Y'' = \text{Im}(Y)$	componente imaginária da admitância
$Y_{\text{série}}^*$	admitância de um circuito RC em série
Y_{paralelo}^*	admitância de um circuito RC em paralelo
α_C	razão capacitiva
α_F	razão de freqüência

α_R	fator de bloqueio
β	ângulo de decentragem
ε	constante dielétrica
θ	ângulo de fase
ρ	resistividade elétrica
σ	condutividade elétrica
Σ	condutância elétrica
τ_o	tempo de relaxação
ω	freqüência angular
ω_o	freqüência de relaxação angular

Sub-índices:

b, "blocked"	relativo aos íons bloqueados
g, grão, "bulk"	relativo ao fenômeno intragranular (também referido como fenômeno <u>intrínseco</u>)
jg	relativo aos íons bloqueados pelos contornos de grão

Sumário

Introdução	i
Referências Bibliográficas / Introdução	iv
 <i><u>Parte I - Revisão Bibliográfica</u></i>	
Capítulo I- Cerâmicas à base de zircônia	01
I.1- Introdução	01
I.2- Fontes minerais da zircônia	02
I.3- Estrutura cristalina	02
I.3.1- Sistema monoclinico	03
I.3.2- Sistema tetragonal	03
I.3.3- Sistema cúbico	04
I.4- Transformações de fase e o processo de estabilização da zircônia	05
I.4.1- Mecanismo de estabilização da zircônia	05
I.4.2- A transformação de fase tetragonal → monoclinica e o fenômeno de reforçamento mecânico	09
I.4.3- A transformação de fase cúbica → tetragonal	11
I.4.4- Degradação a baixas temperaturas	13
I.5- O sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$	14
I.5.1- Diagrama de fases	15
I.5.2- Desenvolvimento microestrutural durante a sinterização de pós	22
 Capítulo II- Espectroscopia de impedância	 24
Introdução	24
II.1- Fundamentos teóricos	26
II.2- Funções relacionadas à impedância	29
II.3- Diagramas de impedância típicos de células galvânicas contendo um eletrólito sólido cerâmico	30
II.4- Análise dos diagramas de impedância	33
II.4.1- Modelos	33
II.4.2- Impedância de alguns elementos e circuitos elétricos simples	34

II.4.3-	O circuito elétrico equivalente de BAUERLE	38
II.4.4-	Parâmetros elétricos extraídos dos diagramas de impedância	41
II.4.1.1-	Diagramas de impedância	41
II.4.1.2-	Diagramas de admitância	44
II.4.5-	Circuito elétrico equivalente com elementos distribuídos	45
II.5-	Algumas observações sobre medidas em espectroscopia de impedância	48
II.5.1-	Identificação dos semi-círculos	48
II.5.2-	Superposição de semi-círculos	49
II.5.3-	Algumas fontes de erro	49
Capítulo III-	Alguns tópicos sobre a condução iônica e o bloqueio de portadores de carga em soluções sólidas de zircônia	51
III.1-	Introdução	51
III.2-	Condutividade intrínseca da zircônia	53
III.2.1-	Condução iônica em óxidos	53
III.2.2-	Influência da concentração de dopante	55
III.2.3-	Influência da natureza de dopante	56
III.2.4-	Influência da história térmica	58
III.2.5-	Influência do teor de impurezas	60
III.3-	Resposta elétrica intergranular	60
III.3.1-	Introdução	60
III.3.2-	Modelos para a resposta intergranular	63
III.3.2.1-	modelo “em paralelo”	64
III.3.2.2-	modelo “em série”	67
III.3.3-	Análise do modelo “em paralelo”	69
III.3.3.1-	Cálculo de parâmetros adimensionais	69
III.3.3.2-	Associação de parâmetros adimensionais às dimensões dos bloqueadores	72
III.3.3.3-	Diagrama α_R - α_C	73

Parte II - Experimental

Capítulo IV- Caracterização elétrica - Metodologia	76
IV.1- Introdução	76
IV.2- Configuração da amostra	76
IV.2.1- Célula simétrica	76
IV.2.2- Eletrodos	76
IV.3- Dispositivo experimental	78
IV.3.1- Célula de medida	78
IV.3.2- Câmara de aquecimento	79
IV.4- Impedancímetros	79
IV.5- Medidas em função da temperatura	79
IV.5.1- Faixa de trabalho	79
IV.5.2- Temperaturas de referência	80
IV.5.3- Utilização de uma amostra de referência	80
IV.6- Ajustes das curvas	80
IV.6.1- Programa HP	81
IV.6.2- EQUIVCRT	81
Capítulo V- Efeito de bloqueio de contornos de grão em zircônia tetragonal estabilizada por ítria	84
V.1- Introdução	84
V.2- Elaboração das amostras	85
V.2.1- Caracterização do pó cerâmico	85
V.2.2- Obtenção dos corpos cerâmicos	88
V.3- Caracterização dos corpos cerâmicos	91
V.3.1- Densidades	91
V.3.2- Caracterização cristalográfica	92
V.3.3- Análise microestrutural	93
V.3.4- Determinação do tamanho médio de grãos	95

V.4- Caracterização elétrica	96
V.4.1- Condições experimentais	96
V.4.2- Diagramas experimentais	97
V.4.3- Curvas de Arrhenius	101
V.4.4- Análise do fenômeno de bloqueio	104
V.4.4.1- α_R e α_F em função da temperatura	104
V.4.4.2- α_R e α_F em função do tamanho médio de grão	106
V.4.4.3- Diagrama α_R - α_C	109
V.4.4.4- Discussão do fenômeno de bloqueio na zircônia tetragonal	111
V.5- Conclusões	113
Capítulo VI- Estudo do comportamento elétrico e microestrutural de zircônias estabilizadas por uma mistura de óxidos de terras-raras	115
VI.1- Introdução	115
VI.2- Elaboração das amostras	115
VI.2.1- Obtenção da mistura de óxidos de terras-raras	116
VI.2.2- Síntese e caracterização dos pós cerâmicos	118
VI.2.2.1- Composição química	119
VI.2.2.2- Superfície específica	120
VI.2.2.3- Análise microscópica	121
VI.2.2.4- Estudo dilatométrico	121
VI.2.3- Obtenção dos corpos cerâmicos	122
VI.3- Caracterização dos corpos cerâmicos	123
VI.3.1- Densidades	123
VI.3.2- Caracterização cristalográfica	125
VI.3.2.1- Difractometria de raios-X	125
VI.3.2.2- Espectroscopia Raman	127
VI.3.3- Análise microestrutural	129
VI.3.4- Determinação da distribuição volumétrica de tamanhos de grãos e do tamanho médio de grãos	135

VI.4- Caracterização elétrica	137
VI.4.1- Condições experimentais	137
VI.4.2- Efeito da natureza e concentração de dopante sobre a condutividade iônica	139
VI.4.2.1- Condutividade total	139
VI.4.2.2- Condutividade intragranular	140
VI.4.3- Análise do efeito de bloqueio	144
VI.5- Conclusões	149
Capítulo VII- Caracterização elétrica do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal	152
VII.1- Introdução	152
VII.2- Primeiras observações	152
VII.3- Metodologia	152
VII.3.1- Elaboração das amostras	156
VII.3.2- Tratamentos térmicos	156
VII.3.3- Caracterização por difratometria de raio-X	156
VII.3.4- Caracterização elétrica	157
VII.4- Resultados e discussão	158
VII.5- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	162
Capítulo VIII- Conclusão	163
 <i><u>Parte III - Complementos</u></i>	
Anexo 1-	166
Referências Bibliográficas	167

VI.4- Caracterização elétrica	137
VI.4.1- Condições experimentais	137
VI.4.2- Efeito da natureza e concentração de dopante sobre a condutividade iônica	139
VI.4.2.1- Condutividade total	139
VI.4.2.2- Condutividade intragranular	140
VI.4.3- Análise do efeito de bloqueio	144
VI.5- Conclusões	149
Capítulo VII- Caracterização elétrica do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal	152
VII.1- Introdução	152
VII.2- Primeiras observações	152
VII.3- Metodologia	152
VII.3.1- Elaboração das amostras	156
VII.3.2- Tratamentos térmicos	156
VII.3.3- Caracterização por difratometria de raio-X	156
VII.3.4- Caracterização elétrica	157
VII.4- Resultados e discussão	158
VII.5- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	162
Capítulo VIII- Conclusão	163
 <i><u>Parte III - Complementos</u></i>	
Anexo 1-	166
Referências Bibliográficas	167

Introdução

Os sólidos condutores iônicos, ou *eletrólitos sólidos*, são materiais que apresentam uma condutividade iônica no estado sólido comparável às soluções líquidas. O conhecimento desta propriedade apresentada por alguns sólidos data do final do século passado [I1]. Todavia, foi a partir dos anos 50 que as primeiras aplicações se concretizaram, despertando o potencial tecnológico destes materiais. A partir da década de 60, o conhecimento sobre a condução iônica no estado sólido começa a ser estruturado e os *eletrólitos sólidos* passam a constituir uma área definida de pesquisa dentro do grande domínio de materiais [I2].

Na década de 90, o interesse pelos eletrólitos cerâmicos, vítreos e poliméricos foi grandemente intensificado, motivado principalmente pela busca de geradores alternativos de energia que reunissem eficiência e baixos níveis de poluição. Neste contexto, destacam-se a utilização da β -alumina ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) (condutor de íons Na^+), utilizada como eletrólito em baterias sódio-enxofre [I3] e baterias “zebra” (Na-NiCl_2) [I4] para a tração elétrica de veículos; os eletrólitos sólidos poliméricos (condutores de íons Li^+) para baterias de lítio [I5]; e as cerâmicas à base de zircônia (condutores de íons O^{2-}) para células de combustível a eletrólito sólido óxido [I6].

Cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) constituem um importante grupo de cerâmicas avançadas. As propriedades desses materiais são alcançadas pela adição à matriz de dióxido de zircônio de certos óxidos como Y_2O_3 , CaO , MgO e óxidos de terras-raras. A adição desses solutos permite estabilizar a temperaturas ordinárias as fases tetragonal e cúbica estáveis a temperaturas elevadas, evitando problemas relacionados à variação volumétrica catastrófica que acompanha a transformação de fase tetragonal-monoclínica no dióxido puro. O mecanismo de formação da solução sólida, envolvendo a substituição de Zr^{4+} por cátions di e trivalentes é acompanhado pela criação de vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica. Como resultado, observa-se um aumento da condutividade do íon oxigênio, a qual ocorre via vacâncias aniônicas, atingindo valores apreciáveis acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Nas aplicações práticas as temperaturas de trabalho se situam geralmente entre 600 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Além de sua utilização em células de combustível acima referidas, eletrólitos cerâmicos à base de zircônia têm sido empregados:

i) em *sensores de oxigênio*, dispositivos destinados a determinar e controlar a pressão parcial de oxigênio em sistemas gasosos (por exemplo no controle de processos combustivos) e a atividade de oxigênio dissolvido em líquidos e metais [I1, I2];

ii) na construção de células eletroquímicas para a determinação de grandezas termodinâmicas (energia livre, entalpias e entropias de formação) em óxidos metálicos e soluções de oxigênio em metais [I1, I7];

Algumas outras possibilidades de aplicações promissoras são: bombas para a produção de oxigênio e células para a produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água a altas temperaturas [I8, I1, I2].

A *espectroscopia de impedância* vêm se firmando como uma poderosa técnica de caracterização de eletrólitos sólidos. Desenvolvida durante muitos anos na eletroquímica de soluções, principalmente para o estudo de reações de eletrodo, esta técnica foi utilizada pela primeira vez em sistemas sólidos por BAUERLE [I9] para a caracterização elétrica de zircônia estabilizada por ítria. Uma das principais contribuições do trabalho de Bauerle foi evidenciar que as interfaces internas presentes em condutores cerâmicos policristalinos oferecem uma resistência adicional à condução iônica. A queda ôhmica associada pode representar uma grande perda no desempenho do eletrólito em aplicações práticas a baixas e moderadas temperaturas (300 - 600 °C). A contribuição intergranular aparece como uma resposta elétrica adicional nos espectros de impedância a qual está relacionada à microestrutura do material.

Neste sentido, uma série de trabalhos conduzidos principalmente pelo grupo Dr. Michel Kleitz (INPG-CNRS / Grenoble - França) [I10-I17] vêm sendo desenvolvidos no sentido de modelar a resposta elétrica obtida por espectroscopia de impedância de eletrólitos cerâmicos (em especial à base de zircônia), extrair parâmetros elétricos e correlacioná-los à microestrutura dos materiais.

O presente trabalho é consagrado à aplicação da espectroscopia de impedância para caracterização elétrica de cerâmicas à base de zircônia, possuindo diferentes microestruturas. O modelo de íons sendo bloqueados em interfaces menos condutoras (modelo

“em paralelo”) [I10, I18] é aplicado para a descrição da resposta intergranular. Este estudo dá continuidade aos trabalhos de BERNARD [I19], DESSEMOND [I20] e STEIL [I21], onde o modelo de bloqueio tem sido desenvolvido e aplicado com sucesso na correlação elétrica-microestrutural, envolvendo a caracterização de contornos de grão [I10, I15, I19, I21], fissuras [I11, I12, I20] e compósitos condutor-isolante elétrico [I13, I14, I21].

Três estudos foram conduzidos:

1) efeito de bloqueio de contornos de grãos no sistema cerâmico de elevada pureza de zircônia tetragonal estabilizada por ítria;

2) estudo da condutividade iônica e da evolução do efeito de bloqueio em função da composição em soluções sólidas de zircônia-ítria e zircônias estabilizadas por uma mistura natural de terras-raras;

3) caracterização elétrica do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal.

Além das questões fundamentais, este trabalho tem também um enfoque tecnológico. Ele dá continuidade ao estudo desenvolvido durante o mestrado [201] onde foi demonstrado que é possível utilizar a referida mistura de terras-raras, a qual contém grandes quantidades de ítria, como agente estabilizador para a zircônia em substituição ao óxido de ítrio puro. Um dos objetivos do presente estudo consiste em avançar na caracterização comparativa destes sistemas através do estudo microestrutural de uma faixa mais ampla de concentração e da investigação das propriedades elétricas das cerâmicas obtidas. Este estudo se encaixa dentro de um projeto maior desenvolvido pela Profa. Dra. Rosana Z. Domingues (Depto. Química-UFMG) que visa obter eletrólitos sólidos a oxigênio utilizando matérias-primas nacionais. Outros temas de interesse tecnológico abordados neste trabalho são: a investigação da condutividade iônica e do fenômeno de degradação da zircônia tetragonal estabilizada por ítria.

O trabalho foi organizado em 8 capítulos.

Os três primeiros capítulos versarão sobre questões teóricas concernentes ao estudo desenvolvido: no capítulo I é feita uma abordagem geral sobre cerâmicas à base de zircônia; no capítulo II são apresentados os fundamentos básicos e as aplicações da

espectroscopia de impedância; e no capítulo III são discutidos alguns tópicos sobre a condução iônica e o bloqueio de portadores de carga em soluções sólidas de zircônia.

O capítulo IV reúne as condições utilizadas durante o trabalho nas medidas elétricas por espectroscopia de impedância.

Os resultados referentes aos três estudos citados acima são apresentados e discutidos separadamente nos capítulos V, VI e VII.

Finalmente, uma conclusão geral do trabalho é dada no capítulo VIII.

Referências Bibliográficas / Introdução

- I1. C. DÉPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT, J.-L. SOUQUET, *Electrochimie des Solides*. Grenoble: Presses Universitaires de Grenoble, 1994. P. 154.
- I2. P. HAGENMÜLLER, W. VAN GOOL, *Solid Electrolytes-General Principles, Characterization, Materials, Applications*. New York: Academic Press, 1978. 549 p.
- I3. C. A. VINCENT, "Recent developments in battery technology", *Chemistry & Industry*, **sep.** 688-691, 1996.
- I4. A. VAN ZYL, "Review of zebra battery system development", *Solid State Ionics*, **86-88** 883-89, 1996.
- I5. K. MURATA, "An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries", *Electrochim. Acta*, **40** (13-14), 2177-84, 1995.
- I6. N. Q. MINH, "Ceramic fuel cells". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3) 563-88, 1993.
- I7. M. KLEITZ, J. DUPUY (Ed.), *Electrode Processes in Solid State Ionics*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1976.
- I8. R. STEVENS, "An introduction to zirconia". *Magnesium Elektron*, publicação nº 113, 2ª ed., Manchester, 1986.
- I9. J. E. BAURLE, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method". *J. Phys. Chem. Solids*, **30** 2657-70, 1969.

- I10. M. KLEITZ, H. BERNARD., E. FERNANDEZ, E. SCHOULER, "Impedance spectroscopy and electrical resistance measurements on stabilized zirconia". In: A. H. HEUER, L. W. HOODS (Ed.), *Advances in Ceramics, vol. 3, Science and Technology of Zirconia*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, In., 1981. p. 310-36.
- I11. M. KLEITZ, C. PESCHER, L. DESSEMOND, "Impedance spectroscopy of microstructure defects and crack characterisation". In: S. P. S. BADWAL, M. J. BANNISTER, R. H. J. HANNINK (Ed.), *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co., 1993. p. 593-608.
- I12. L. DESSEMOND, R. MUCCILLO, M. HENAULT, M. KLEITZ, "Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia". *Appl. Phys.*, **A57** 57-60, 1993.
- I13. M. C. STEIL, F. THEVENOT, M. KLEITZ, "Densification of yttria-stabilized zirconia". *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1) 390-98, 1997.
- I14. M. C. STEIL, F. THEVENOT, L. DESSEMOND, M. KLEITZ, "Impedance spectroscopy analysis of conduction percolation in zirconia-alumina composites". In: P. DURÁN, J. F. FERNANDES (Ed.), *Third Euro-Ceramics*, vol. 2. San Vicente (Espanha): Faenza Editrice Ibérica, 1993. p. 271-80.
- I15. M. KLEITZ, L. DESSEMOND, M. C. STEIL, "Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias". *Solid State Ionics*, **75** 107-115, 1995.
- I16. M. KLEITZ, J. H. KENNEDY, "Resolution of multicomponent impedance diagrams". In: P. VASHISTA, J. N. MUNDY, G. K. SHENOY (Ed.), *Fast Ion Transport in Solids*. Amsterdam: North-Holland, 1979. p. 185-88.
- I17. M. KLEITZ, M. C. STEIL, "Microstructure blocking effects versus effective medium theories in YSZ". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17** 819-29, 1997.
- I18. E. SCHOULER, *Etude de cellules à oxyde électrolyte solide par la méthode des impédances complexes-applications à la mesure précise de la conductivité et à l'étude de la réaction d'électrode à oxygène*. Grenoble (França): Université Scientifique et Médicale et Institute National Polytechnique de Grenoble, 1979, 137 p. (Tese, Docteur d'État em Sciences Physiques).

-
- I19. H. BERNARD, *Microstructure et Conductivité de la Zircone Stabilisée Frittée*. Grenoble (França): Institut National Polytechnique de Grenoble, 1980, 95 p. (Tese, Docteur-Ingénieur en Electrochimie et Electrochimie analytique).
- I20. L. DESSEMOND, *Spectroscopie d'Impédance des Fissures dans la Zircone Cubique*. Grenoble (França): Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992, 259p. (Tese, Doutor em Eletroquímica).
- I21. M. C. STEIL, *Apport de la Spectroscopie d'impédance à l'étude des Propriétés Electriques de Matériaux Hétérogènes: Céramiques à Base de Zircone Cubique*. Saint-Etienne (França): Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Ecole Centrale des Lyon, 1996, 137 p. (Tese, Doutor em Engenharia de Materiais).

Capítulo I

Cerâmicas à base de zircônia

I.1- Introdução

Conhecido há mais de um século, o dióxido de zircônio (ZrO_2) - ou zircônia - juntamente com suas soluções sólidas constituem ainda hoje uma das mais importantes classes de materiais cerâmicos. O interesse por estes materiais decorre do seu amplo leque de propriedades intrínsecas: alto ponto de fusão, inércia química, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, boa resistência ao choque térmico, alto índice de refração, boa condutividade iônica e eletrônica (a temperaturas suficientemente elevadas) [1-4]. Juntam-se a estas características a biocompatibilidade de certas soluções sólidas [4-6] e a propriedade de superplasticidade apresentada pelos sistemas nanoestruturados, a qual foi recentemente divulgada [7,8].

As cerâmicas à base de zircônia contam atualmente com uma vasta literatura a respeito, congressos específicos, um número elevado de patentes e têm seu uso já consolidado em várias aplicações tecnológicas. Todavia, a possibilidade de novas aplicações aliada às várias questões ainda não esclarecidas vêm fomentando um constante interesse por esses materiais [9]. Entre as aplicações mais promissoras, destaca-se a célula ou pilha de combustível a eletrólito sólido óxido, referida na literatura como SOFC-Solid Oxide Fuel Cell, a qual é um dispositivo destinado à produção de energia elétrica a partir da combinação eletroquímica de combustíveis como o hidrogênio (H_2) e o metano (CH_4) com o oxigênio do ar [10]. As cerâmicas à base de zircônia são utilizadas tanto como o eletrólito sólido nestas células devido a sua alta e seletiva condução do íon oxigênio (O^{2-}), bem como formando compósitos com níquel ou cobalto para compor o material de anodo [10, 11]. Nesta aplicação, além da alta condutividade iônica requerida, propriedades mecânicas adequadas e resistência à degradação química e térmica devem ser garantidas.

A seguir será feita uma breve abordagem dos principais tópicos relacionados a esta interessante e complexa classe de cerâmicas, procurando enfatizar as questões mais polêmicas.

I.2- Fontes minerais da zircônia

O zircônio é um elemento relativamente comum. Ocupa a vigésima posição em termos de abundância terrestre, sendo mais abundante do que o cobre, níquel, chumbo e zinco [12]. A estabilidade da ligação zircônio-oxigênio domina sua química e a história geológica dos seus minerais mais abundantes: a zirconita ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) e a badeleíta (ZrO_2).

A utilização da zircônia inicia-se com a descoberta da badeleíta no Brasil (São Paulo e Minas Gerais) por HUSSAK em 1892 [1,2]. O mineral brasileiro contém entre 80 e 90% de ZrO_2 e tem como principais impurezas SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 [1]. Recentemente, maiores reservas foram descobertas na África do Sul (Palabora) que se tornou o principal produtor. O mineral sul-africano tem a vantagem de poder ser produzido de forma mais pura (entre 96 e 99% de ZrO_2), além de ser praticamente livre de sílica [2].

A principal fonte de zircônia, no entanto, é a zirconita, sendo os maiores depósitos encontrados na Austrália, África do Sul, Estados Unidos, e Índia [2,4]. A zirconita é geralmente encontrada formando depósitos secundários nas areias litorâneas, onde está associada a outros minerais densos como a ilmenita ($FeTiO_3$), o rutilo (TiO_2) e a monazita [$(Ce,La,Th) PO_4$] [4]. O Brasil detém também importantes reservas deste mineral. O Instituto de Pesquisas Nucleares e Energéticas - IPEN/CNEN, por exemplo, tem desenvolvido uma planta em escala piloto para a produção de zircônia hidrosa a partir da zirconita, a qual é produzida como sub-produto da extração de Th das areias monazíticas do Espírito Santo pelas Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) [13].

I.3 - Estrutura Cristalina

O polimorfismo do dióxido de zircônio compreende basicamente três fases cristalinas: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c). Embora questionada, a existência do sistema ortorrômbico (o) a altas pressões tem também sido defendida por alguns autores [14-16].

O sistema monoclinico é a forma estável à temperatura ambiente e transforma-se para o sistema tetragonal acima de 1170 °C. Esta última fase é estável até 2370 °C, onde aparece uma fase cúbica tipo fluorita que é mantida até a fusão do material a 2680 °C [1].

I.3.1- Sistema Monoclínico

A estrutura cristalina da zircônia monoclinica foi primeiramente determinada por McCULLOUGH e TRUEBLOOD em 1959 [17]. Neste sistema, o zircônio se coordena a 7 íons oxigênio mantendo diferentes ângulos e comprimentos de ligação (FIG.I.1a). Nesse arranjo são formadas camadas de poliedros $O_I - Zr_3$ com coordenação triangular e poliedros $O_{II} - Zr_4$ de coordenação tetraédrica bastante distorcida (FIG.I.1.b). Os átomos de zircônio são localizados em camadas paralelas aos planos (100), separadas alternadamente por íons do tipo O_I e O_{II} (FIG.I.1.b). A largura das camadas catiônicas é maior quando os íons zircônio são separados por íons do tipo O_{II} . Na fase tetragonal as distâncias tornam-se iguais [1].

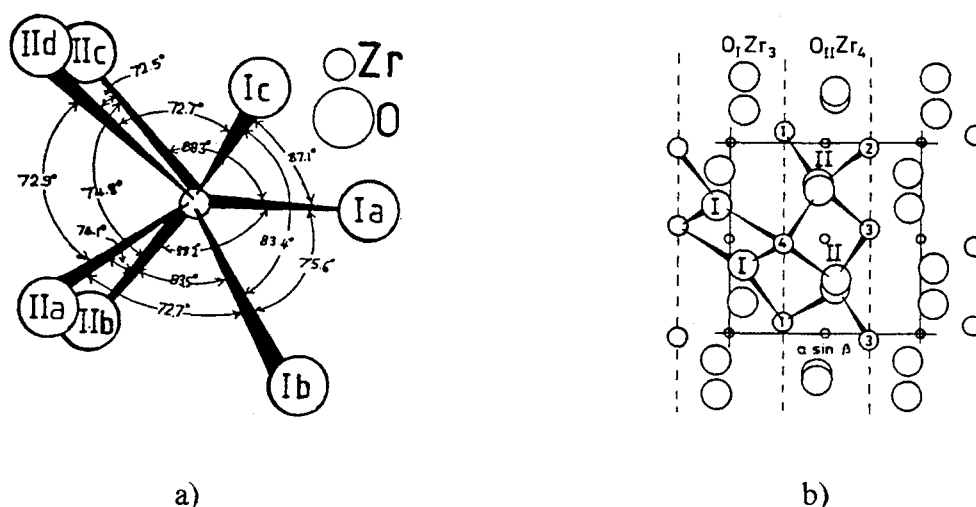


Figura I.1- Estrutura cristalina da ZrO_2 - monoclinica:

- a) ângulos e distâncias interatômicas no poliedro de coordenação ZrO_7 [17];
- b) projeção mostrando camadas dos poliedros $O_I - Zr_3$ e $O_{II} - Zr_4$ [1].

I.3.2- Sistema tetragonal

A fase tetragonal da zircônia foi determinada em 1962 por TEUFER [18]. Ela corresponde a uma estrutura tipo fluorita distorcida, onde o íon Zr^{4+} , octaedricamente coordenado, está associado a dois grupos de quatro íons oxigênio a distâncias de 0,2065 nm e 0,2455 nm, respectivamente. Os tetraedros rebaixado e alongado são deslocados por um ângulo de 90° (FIG I.2).

I.3.3- Sistema Cúbico

A fase cúbica do dióxido de zircônio, estável a temperaturas superiores a 2370°C, possui a estrutura cristalina tipo fluorita, na qual cada íon Zr^{4+} está coordenado a 8 íons oxigênio arranjados em dois tetraedros iguais. Cada oxigênio está coordenado tetraedricamente a 4 átomos de zircônio (FIG.I.3). A estrutura cristalina da fase cúbica da zircônia foi determinada por SMITH e CLINE em 1962 [20].

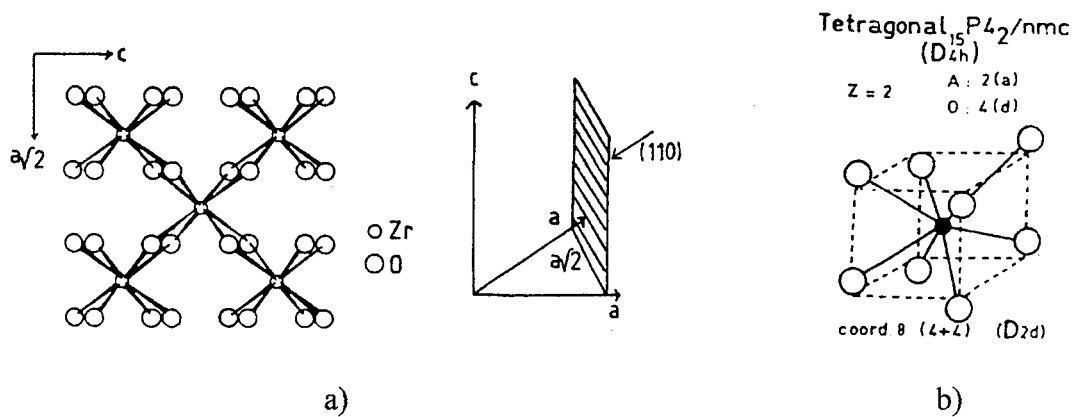


Figura I.2- Estrutura cristalina da ZrO_2 - tetragonal:

- a) projeção de uma camada de grupos ZrO_8 no plano (110) [1,2];
- b) poliedro de coordenação ZrO_8 , ressaltando o deslocamento dos íons oxigênio dos sítios ideais da estrutura fluorita [19].

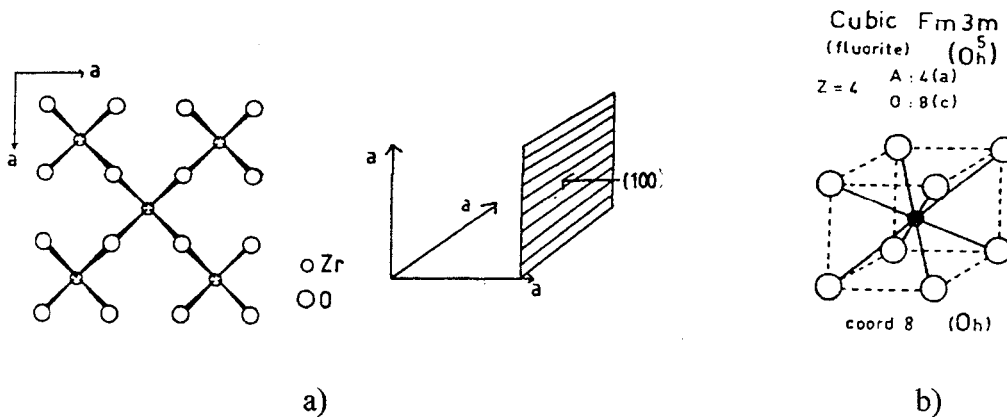
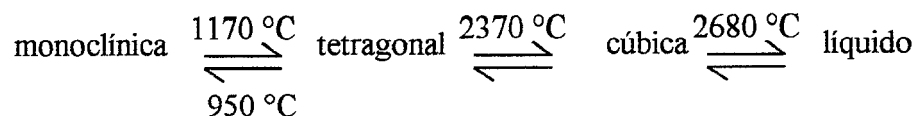


Figura I.3- Estrutura cristalina da ZrO_2 - cúbica:

- a) projeção de uma camada de grupos ZrO_8 no plano (100) [1,2];
- b) poliedro de coordenação ZrO_8 [19].

À pressão atmosférica o dióxido de zircônio submete-se, portanto às seguintes transformações de fase:



Como será visto mais detalhadamente no item 4.I.2, a transformação de fase tetragonal \leftrightarrow monoclínica assemelha-se à transformação martensítica observada em aços temperados. Esta transição é acompanhada de uma variação de volume entre 3 e 5%, com uma contração durante o aquecimento e uma correspondente expansão no resfriamento [1].

A variação volumétrica da transição $t \leftrightarrow m$ inviabiliza a utilização do óxido puro, provocando trincas e/ou fratura dos corpos cerâmicos. Através da adição de certos óxidos como por exemplo Y_2O_3 , CaO , MgO e óxidos de lantanídeos pode-se, no entanto, produzir soluções sólidas onde as fases tetragonal e/ou cúbica são retidas à temperatura ambiente, evitando os problemas acima referidos. Este procedimento é conhecido como “estabilização da zircônia”.

Com adições suficientes do óxido estabilizador (freqüentemente referido, embora impropriamente, como dopante¹) pode-se estabilizar totalmente a fase cúbica, produzindo a “zircônia totalmente estabilizada” (FSZ - fully stabilized zirconia). Com adições menores de óxido dopante obtém-se a “zircônia parcialmente estabilizada” (PSZ - partially stabilized zirconia), onde estão presentes tanto a fase cúbica quanto a tetragonal intimamente misturadas; ou ainda, a “zircônia tetragonal policristalina” (TZP - tetragonal zirconia polycrystalline), onde se consegue a retenção total da fase tetragonal através do controle rígido de composição e processamento [21].

I.4.1- Mecanismo de estabilização da zircônia

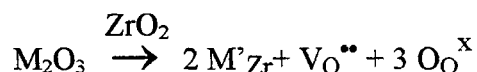
A estabilização da zircônia pela adição de certos óxidos é conhecida desde 1929 após o trabalho de RUFF e colaboradores [1]. Estes pesquisadores foram os primeiros a registrar a variação deletéria de volume que acompanha a transformação $t \rightarrow m$, bem como a retenção das fases de alta temperatura pela formação de solução sólida, permitindo o uso do material como refratário.

¹ Adotando o jargão clássico, utilizaremos muitas vezes durante o texto o termo “dopante” para o soluto dissolvido na zircônia.

Após esta data, uma quantidade expressiva de trabalhos se seguiram buscando compreender as origens da estabilização, a estrutura de defeitos das soluções sólidas e estabelecer os limites de fases nestes sistemas.

Não obstante o grande avanço no conhecimento das soluções sólidas de zircônia, as origens atomísticas da estabilização permanecem ainda obscuras [1,22,23].

A introdução de cátions di e trivalentes na rede cristalina do dióxido de zircônio deve ser acompanhada da criação de defeitos para preservar a neutralidade elétrica. Pode-se prever dois tipos principais de defeitos neste caso: cátions intersticiais ou vacâncias aniônicas [24]. Deve-se a WAGNER (1943) a elucidação da estrutura de defeitos da zircônia estabilizada: a solução sólida é do tipo substitucional onde os cátions dopantes substituem posições normais da sub-rede catiônica ao mesmo tempo que são criadas vacâncias na rede aniônica [25]. Utilizando da notação de Kröger-Vink [26], a reação de incorporação de um óxido de cátion trivalente, por exemplo é escrita como²:



Ou seja, para cada mol de óxido dissolvido é formado 1 mol de vacâncias de oxigênio.

A presença de vacâncias aniônicas explica o aumento da mobilidade do íon oxigênio responsável pelo importante aumento da condutividade iônica observada nas soluções sólidas de zircônia em relação ao óxido puro.

Acredita-se que a existência de vacâncias na sub-rede aniônica exerça um papel fundamental no processo de estabilização [1, 9, 22, 27]. É também amplamente reconhecida a importância da carga, raio iônico e concentração do cátion dopante [1, 22, 27-29].

Sabe-se que cátions di, tri e tetravalentes têm alta solubilidade em óxidos de estrutura fluorita, enquanto a solubilidade de cátions pentavalentes é em geral muito baixa [29]. Este fato é também observado para a zircônia estabilizada que tem como principais dopantes os óxidos de Y₂O₃, MgO, CeO₂, Sc₂O₃, CaO e outros óxidos de lantanídeos [23]. Baixas solubilidades têm sido observadas para Ta₂O₅ e Nb₂O₅ [9, 29]. É interessante ressaltar,

² M[·]_{Zr} significa um cátion dopante M³⁺ ocupando um sítio normal da sub-rede do zircônio. Esse defeito tem carga efetiva uma vez negativa - símbolo: (·).

V_O^{••} significa uma vacância na sub-rede aniônica. Carga efetiva: duas vezes negativa - símbolo: (••).

O_O[×] significa um ânion oxigênio ocupando um sítio normal da sub-rede aniônica. Carga efetiva: nula - símbolo: (×).

entretanto, que a codopagem destes íons com cátions di e trivalentes aumenta consideravelmente os limites de solubilidade [9, 29, 30].

Em relação ao tamanho do íon dopante, as melhores condições de estabilidade são alcançadas para cátions que possuam raios iônicos similares ao do zircônio. A dificuldade para reter a fase cúbica a baixas temperaturas para sistemas envolvendo, por exemplo, MgO, Fe₂O₃, GeO₂, TiO₂ é atribuída aos pequenos raios iônicos dos respectivos cátions [22, 23]. Similarmente, a decomposição da solução sólida cúbica no sistema ZrO₂ - Ln₂O₃ (Ln = Ln, Pr), formando compostos do tipo La₂Zr₂O₇ com estrutura cúbica tipo pirocloro é atribuída aos grandes raios iônicos dos cátions dopantes relativos ao do íon Zr⁴⁺ [23, 31].

Desde 1929 muitas tentativas têm sido feitas para generalizar as características dos óxidos capazes de estabilizar a zircônia.

RUFF e colaboradores postulam, ainda em 1929, que o cátion do óxido dopante deve ser semelhante ao do íon Zr⁴⁺ e que o óxido deve possuir a estrutura cúbica [23]. DIETZEL e TOFER (1953) incluíram a exigência de que a ligação metal-oxigênio deve ter uma ionicidade maior do que a ligação Zr-oxigênio, ou seja, que o metal seja mais eletropositivo do que o zircônio [23]. Em 1961, STÖCKER chama a atenção para a importância das vacâncias de oxigênio. HO (1982) defende que os cátions dopantes tendem a estabelecer uma coordenação octaédrica com o oxigênio, deixando as vacâncias para os íons zircônio [32]. Uma vez que a natureza fortemente covalente da ligação Zr-O favorece a coordenação heptaédrica, as fases tetragonal e cúbica são estabilizadas quando o número de coordenação do zircônio é reduzido, por dopagem, a um valor suficientemente baixo (aproximadamente 7,5). Para atender às exigências do modelo, os cátions dopantes devem possuir raio iônico maior, um menor estado de oxidação (para introduzir vacâncias de oxigênio) e possuir uma maior ionicidade do que o zircônio.

Embora o modelo de HO seja coerente com muitas observações experimentais, LI e colaboradores (1994) levantam os seguintes questionamentos: i) o efeito de estabilização de cátions pequenos (tais como Fe³⁺, Al³⁺ e Ga³⁺), os quais não são octaedricamente coordenados, não pode ser explicado por este modelo; ii) o mesmo ocorre para o caso dos íons tetravalentes (como o Ce⁴⁺, Th⁴⁺ e Ge⁴⁺) os quais a princípio não introduzem vacâncias

aniônicas; iii) a estabilização da fase tetragonal, a qual envolve baixa concentração de dopante e, portanto, poucas vacâncias de oxigênio, não é contemplada pelo modelo [22].

KONTOUROS e PETZOW (1993) defendem um modelo centrado no papel desempenhado pelas vacâncias aniônicas na estabilização da zircônia [9]. Estes defeitos são considerados como espécies quasi-químicas e sua concentração determina qual a estrutura cristalina é estável. No caso de dopantes tetravalentes tais pesquisadores acreditam que parte dos íons são reduzidos durante os tratamentos térmicos, levando à criação de vacâncias de oxigênio.

A metaestabilidade da fase tetragonal nos sistemas TZP e PSZ frente à fase monoclinica tem sido paralelamente muito estudada. Fatores físicos como tamanho crítico de grão e campo de tensões na rede exercem indubitavelmente um papel importante [33, 34]. A metaestabilidade tem sido discutida também em termos da tetragonalidade da estrutura (razão entre os eixo c e a) e de efeitos cinéticos [35, 36].

A informação estrutural sobre cerâmicas à base de zircônia tem sido obtida em sua grande maioria através de estudos envolvendo a difração de raios X, a qual não possibilita diferenciar os cátions dopantes do cátion da matriz. Considera-se, neste caso, que os cátions são distribuídos randomicamente na rede cristalina [22]. Devido ao baixo fator de espalhamento atômico do oxigênio, a técnica também não é sensível a alterações na sub-rede aniônica [37]. O emprego, portanto, de técnicas que forneçam informações estruturais mais detalhadas pode levar ao esclarecimento de muitas questões envolvendo a estabilização da zircônia.

Interessantes resultados têm sido reportados a partir de estudos envolvendo técnicas de absorção de raios X, incluindo EXAFS e XANES que permitem obter informações sobre a estrutura local dos íons na rede cristalina [22, 28, 29, 38]. CATLOW e colaboradores [38], por exemplo, têm determinado que no sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ as vacâncias de oxigênio se encontram preferencialmente localizadas próximas aos íons Zr^{4+} . Isto leva à deslocalização de íons próximos à vacância, aumentando o grau de desordem estática nas camadas de coordenação do Zr e permitindo um contato mais próximo entre o Zr^{4+} e os átomos de oxigênio. Esta configuração se assemelha à configuração do zircônio heptacoordenado na

estrutura monoclinica. Com o aumento da temperatura o ambiente catiônico nos dois casos se aproximam.

Um estudo mais completo envolvendo cátions de diferentes raios e cargas tem sido conduzido por LI e colaboradores [22, 28, 29]. Foi concluído no caso de cátions trivalentes que o tamanho do íon determina a localização preferencial de vacâncias e o número de coordenação do cátion. Íons maiores do que o Zr se coordenam octaedricamente com o oxigênio deixando as vacâncias próximas ao zircônio. Íons menores competem com o cátion da matriz pelas vacâncias e tendem a se coordenar com 6 átomos de oxigênio. Isto explica porque cátions maiores são mais efetivos para estabilizar as fases tetragonal e cúbica [22]. No caso de cátions tetra e pentavalentes, a estabilização é explicada por distorções da rede (cátions maiores) e formação de domínios ordenados (cátions menores), mecanismo que leva ao ambiente de coordenação adequado (assemelhando-se ao ambiente da zircônia monoclinica) levando à estabilização das estruturas tetragonal ou cúbica [28, 29], conforme o caso.

A espectroscopia Raman tem sido empregada na caracterização de fases [37,39-42] e no cálculo de forças e comprimentos de ligações [27, 43-45].

O deslocamento de átomos de oxigênio e a associação de defeitos têm sido caracterizados por difração de nêutrons [46-49].

Finalmente, trabalhos recentes têm sido publicados sobre a investigação da configuração de vacâncias em torno do zircônio, utilizando a técnica de correlação angular [49,50]. O método utiliza como sonda o ^{181}Ta produzido pelo decaimento do ^{181}Hf . Este é formado, por sua vez, por irradiação neutrônica da zircônia que contém normalmente impurezas de háfnia na faixa de 1 a 3%.

I.4.2- A transformação de fase tetragonal → monoclinica e o fenômeno de reforçamento mecânico

A natureza martensítica da transformação de fase tetragonal ↔ monoclinica foi sugerida pela primeira vez por WOLTEN em 1963[51]. Este tipo de transição de fase, comum em aços temperados, é caracterizado principalmente por um movimento ordenado de átomos sem que ocorra difusão [52]. Além desta, outras características típicas das transformações martensíticas também são observadas para a referida transição de fase da zircônia: histerese térmica, caráter atermal do processo, velocidades de transformação próximas à velocidade do

som em sólidos, morfologia dos precipitados na forma de placas, dentre outras [1, 52]. A histerese térmica na zircônia é caracterizada pela temperatura de 1170°C no ciclo de aquecimento e temperaturas entre 850 e 1000°C no ciclo de resfriamento [1].

A fase tetragonal pode ser metaestabilizada à temperatura ambiente sem a adição de dopantes. Este fenômeno ocorre em pós de zircônia com pequenos tamanhos de partículas e é dependente das condições de síntese (natureza do precursor, pH de precipitação, temperatura de calcinação e impurezas) [9, 53-59]. A fase metaestável transforma-se para a fase monoclinica a temperaturas próximas ou acima de 800 °C [9]. Esta temperatura é consideravelmente reduzida pela ação do vapor d'água [54].

O mecanismo de estabilização da fase tetragonal a baixas temperaturas não é ainda bem compreendido. Várias explicações têm sido propostas na literatura.

GARVIE [33, 53] introduziu o conceito de tamanho crítico para a transformação baseado em considerações de energia superficial das partículas. Pelos cálculos de GARVIE, partículas menores do que um tamanho crítico (30 nm) possuem energia superficial menor na fase tetragonal do que na fase monoclinica. LIVAGE e colaboradores [55] atribuem a estabilidade a semelhanças estruturais entre o estado amorfo e a fase tetragonal. OSENDI e colaboradores [56] propõem que a nucleação inicial da fase tetragonal é favorecida pela criação de vacâncias de oxigênio e defeitos eletrônicos. KONTOUROS e PETZOW [9] contestam o efeito do tamanho do cristalito proposto por GARVIE e defendem que vacâncias de oxigênio, formadas durante a desidratação e cristalização do gel amorfo, estabilizam a forma tetragonal. Com o tratamento térmico a 800°C estas vacâncias são aniquiladas e a transformação martensítica para a fase termodinamicamente estável ocorre.

A maior parte dos estudos sobre a transformação martensítica, entretanto, tem sido conduzida nas soluções sólidas de zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) ou tetragonal policristalina (TZP).

O interesse por esses sistemas foi desencadeado pelo revolucionário conceito de reforçamento mecânico introduzido por GARVIE, HANNICK e PASCOE em 1975 [60].

GARVIE e colaboradores demonstraram que a aparentemente deletéria transformação martensítica pode ser adequadamente controlada de maneira a conferir alta

tenacidade e resistência mecânica em cerâmicas contendo zircônia na fase tetragonal. O mecanismo de reforçamento foi atribuído a dois efeitos: i) O campo de tensões associado à propagação de uma fissura provoca a nucleação da transformação tetragonal \rightarrow monoclinica, dissipando a energia necessária à propagação da trinca; ii) a expansão volumétrica que acompanha a transformação bloqueia a abertura da fissura por compressão, aumentando igualmente a resistência à propagação [2, 60, 61].

O trabalho de GARVIE e colaboradores marcou o início de uma nova geração de cerâmicas estruturais dotadas de excepcionais propriedades mecânicas. O conceito tem sido estendido a outros materiais que apresentam transformações de fase com características semelhantes como, por exemplo, os sesquióxidos de lantanídeos e os silicatos de cálcio e estrôncio [61].

Devido à sua importância tecnológica, o reforçamento mecânico em cerâmicas à base de zircônia tem sido extensivamente estudado. A metaestabilidade da fase tetragonal nestes sistemas, bem como sua transformabilidade foram identificadas como dependentes da natureza e concentração de dopantes [1, 2, 22, 27-31, 62], tamanho de grão [63-65], tensões residuais na matriz devido à expansão térmica anisotrópica [66-70], aplicação externa de tensão [71-73], e história térmica [5, 65]. Muitos modelos teóricos têm sido propostos para descrever a transformação martensítica [74-76] e a morfologia [77] e cristalografia da transformação têm sido documentadas [1]. Além da transformação martensítica, outros mecanismos de reforçamento mecânico são propostos na literatura: i) formação de microtrincas na matriz devido à transformação $t \rightarrow m$ durante o resfriamento [2]; ii) transição do tipo ferroelástica [78].

Os principais sistemas empregados neste contexto são a zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) e céria (Ce-TZP); zircônia parcialmente estabilizada por magnésia (Mg-PSZ); e compósitos destes últimos e zircônia pura com alumina (ZTA - zircônia reforçada por alumina).

I.4.3- A transformação cúbica \rightarrow tetragonal

Devido às altas temperaturas envolvidas, menor conhecimento se tem sobre esta transformação.

Nos sistemas dopados dois tipos de transição foram identificados: i) uma transformação difusional que leva à formação da forma tetragonal de equilíbrio (forma t); ii) uma transformação sem difusão levando a formação de uma outra forma tetragonal, conhecida como tetragonal t', a qual é metaestável a altas temperaturas [79-84].

A transformação difusional é observada quando o sistema (de composição apropriada) é sinterizado no campo de estabilidade da fase cúbica e lentamente resfriado. Ao passar pela região onde as duas fases coexistem ocorre a precipitação, controlada por difusão, da forma t. Por outro lado, se o sistema for bruscamente resfriado, ocorre a transformação não-difusional, resultando na forma t'.

Estas duas formas possuem estabilidades muito diferentes. Enquanto a forma t é transformável para a simetria monoclinica durante tratamento mecânico ou aplicação de tensão, a tetragonal t' em geral resiste à transformação mesmo sob condições severas [79, 83]. Apesar da não transformabilidade da forma t', os materiais contendo esta fase possuem igualmente alta tenacidade [83, 85, 86]. Este fato tem sido atribuído ao reforçamento mecânico devido à transição do tipo ferroelástica [85,87].

Além da transformabilidade, a forma t' difere da forma regular t pelo menor conteúdo de dopante, menor tetragonalidade (razão entre os eixos cristalinos c e a) e pela morfologia dos precipitados [80, 84].

A natureza das transformações $c \rightarrow t$ e $c \rightarrow t'$ ainda não é bem compreendida [88, 89]. Muitos estudos envolvendo a evolução cristalográfica da transformação têm sido conduzidos [81, 82, 88-92]. Paralelamente, a evolução morfológica também têm sido caracterizada [70, 80, 84, 92].

Uma outra forma denominada cúbica c' por ZHOU, LEI e SAKUMA [92] ou tetragonal t'' por YASHIMA *et. al* [89, 91] foi observada em soluções sólidas de ZrO_2 - Y_2O_3 e ZrO_2 - Ln_2O_3 ($Ln=Nd, Sm, Er$ e Yb) produzidas por fusão e resfriamento brusco. Esta forma tem a tetragonalidade igual a 1, diferindo, entretanto da fase cúbica pelo deslocamento dos átomos de oxigênio ao longo do eixo c em relação às suas posições normais na estrutura cúbica tipo fluorita.

I.4.4- Degradação a baixas temperaturas

A utilização das superiores propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina (TZP) e parcialmente estabilizada (PSZ) tem esbarrado em um sério problema. Quando esses materiais são utilizados ou submetidos a tratamentos térmicos a baixas temperaturas ocorrem transformações superficiais que levam à deteriorização gradual das propriedades mecânicas [93]. O fenômeno foi primeiramente registrado por KOBAYASHI e colaboradores [94] em 1981 e tem sido desde então muito estudado. Ele é referido na literatura como “degradação à baixa temperatura”.

O fenômeno de degradação tem sido observado entre 65 e 500°C, principalmente em ambientes como ar úmido, vapor d’água e soluções aquosas. Em solução o efeito é mais acentuado, ocorrendo a temperaturas mais baixas e em menores tempos [95, 96].

Foi caracterizado que a deteriorização das propriedades mecânicas está associada à transformação de grãos tetragonais metaestáveis para a simetria monoclinica, a qual ocorre espontaneamente sem aplicação de tensão externa. A transformação pode vir acompanhada da formação de micro e microfissuras [94, 97, 98]. Revisões sobre o fenômeno foram feitas por YOSHIMURA (1988) [35] e LAWSON (1995) [93]. A seguir são listadas as principais observações experimentais por eles reunidas:

1. A degradação ocorre mais rapidamente a temperaturas entre 200 e 300°C e é dependente do tempo;
2. A degradação é causada pela transformação tetragonal→monoclinica acompanhada pela formação de micro e microfissuras;
3. A transformação inicia-se na superfície e evolui para o interior;
4. Água e vapor d’água favorecem a transformação;
5. Menores tamanhos de grão e maiores concentrações do óxido estabilizador retardam a degradação;
6. A transformação pode ser ativada termicamente mesmo na ausência de água, ocorrendo, entretanto, a velocidades mais lentas. Todavia, uma vez nucleada sob condições úmidas, a degradação se processa rapidamente sob vácuo, demonstrando a característica autocatalítica do processo.

Alguns modelos teóricos têm sido propostos para explicar o fenômeno.

SATO e SHIMADA [95] propõem um modelo baseado no mecanismo de corrosão observado em vidros à base de sílica. Moléculas de água são absorvidas pela superfície em regiões onde existem defeitos, rompendo ligações Zr-O-Zr e dissipando tensões da matriz que estabilizariam os grãos tetragonais.

LANGE, DUNLOP e DAVIS [99] determinaram, por microscopia eletrônica à transmissão, agregados de α -Y(OH)₃ de pequeno tamanho de cristalito (20 a 50 nm) após tratamento com vapor d'água de cerâmicas do sistema ZrO₂-Y₂O₃. A explicação dada é que ocorre um empobrecimento de ítrio de um pequeno elemento de volume da superfície por reação da água com o cátion Y³⁺, desestabilizando este pequeno elemento de volume. O núcleo cresce até atingir um tamanho crítico onde o crescimento espontâneo pode ocorrer sem futura difusão de ítrio, transformando completamente o grão tetragonal. Se o grão transformado for maior do que um tamanho crítico, ele produz microfissuras as quais expõem novos grãos tetragonais à ação do vapor d'água, resultando em um efeito catastrófico.

SCHMAUDER e SCHUBERT [67] explicam o fenômeno de degradação combinando ataque químico e distribuição de tensões dentro dos grãos. Eles defendem a formação de hidróxido de ítrio, contudo não por difusão de Y³⁺, mas pela autodifusão da molécula de água. Esta, sendo menor do que o ânion O²⁻, pode perfeitamente ocupar uma vacância. A área empobrecida age como núcleo monoclinico o qual cresce sob a influência de tensões devido à anisotropia de expansão térmica e se propaga autocataliticamente. Paralelamente, as microfissuras criadas favorecem outros ataques das moléculas de água.

YOSHIMURA *et al.* [100] caracterizaram uma expansão da rede cristalina após tratamentos hidrotérmicos. Eles defendem que a expansão está associada a introdução de íons hidroxilas, os quais foram caracterizados por espectroscopia Raman. Os autores contestam a formação de agregados de Y(OH)₃. O mecanismo proposto envolve quatro etapas: i) absorção química de H₂O na superfície; ii) formação de ligações Zr-OH e Y-OH criando sítios de tensões; iii) acumulação de tensões na rede pela difusão de íons OH⁻; iv) nucleação da fase monoclinica dentro dos grãos tetragonais.

Mudanças superficiais após tratamentos térmicos em água e sob vácuo foram recentemente caracterizadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X no sistema ZrO₂-2 mol%Y₂O₃ [96]. Os sistemas tratados em água não apresentaram nenhuma mudança para as

energias de ligação dos elétrons dos níveis Zr3d, contudo os espectros de Y3d e O1s foram alterados, indicando a formação de ligações Y-OH pela ação da água. Nenhuma alteração foi observada nas superfícies degradadas sob vácuo.

Segundo LAWSON [93], nenhum dos modelos anteriormente propostos explicam satisfatoriamente todos os resultados experimentais. Outras investigações devem ser conduzidas para elucidar o problema.

I.5- O sistema ZrO_2 - Y_2O_3

As cerâmicas do sistema zircônia-ítria têm recebido especial atenção entre as cerâmicas à base de zircônia. No campo das aplicações estruturais, o grupo que já contava com as excelentes propriedades mecânicas da zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-PSZ), teve seu interesse multiplicado quando GUPTA e colaboradores [21] demonstraram a possibilidade de preparar materiais com praticamente 100% da fase transformável tetragonal (Y-TZP). Como eletrólito sólido, embora a zircônia totalmente estabilizada (Y-FSZ, ou simplesmente YSZ), não apresente os maiores valores de condutividade iônica entre os sistemas conhecidos, ela tem sido o material mais empregado, pois conjuga boas propriedades a custos moderados [10].

Entretanto, como já assinalado anteriormente, muitas questões sobre este sistema permanecem ainda em aberto. O complexo jogo de estabilidade de fases instiga constantemente os pesquisadores, pois de sua compreensão depende a real utilização das potenciais propriedades destas cerâmicas, haja visto o grave problema do fenômeno de degradação à baixa temperatura.

A seguir serão revisados rapidamente os diagramas de fases que têm sido propostos para o sistema e discutidas algumas questões sobre o desenvolvimento microestrutural durante a sinterização de pós. Aspectos concernentes à condutividade iônica no estado sólido serão tratados separadamente no capítulo III.

I.5.1- Diagramas de fases

As relações de fase no sistema zircônio-ítria, bem como em outros sistemas do dióxido de zircônio, são complicadas pela variedade de estados metaestáveis. A configuração final do sistema vai depender diretamente das condições de processamento e isto tem sido

apontado como o fator responsável pelas discrepâncias e contradições observadas entre os vários diagramas de fases propostos na literatura [36, 52].

O fato importante a ser considerado nesta questão é a dificuldade que os sistemas à base de zircônia possuem para atingir as composições de equilíbrio devido aos baixos coeficientes de difusão dos cátions, principalmente abaixo de 1400 °C [36, 52, 101]. YASHIMA *et. al.* [36] estimam, por exemplo, um tempo médio de 70 anos para que um cátion percorra a distância de 3 µm a 1100 °C. O tempo cai para 7 anos quando a temperatura sobe para 1200 °C. Ou seja, torna-se quase impossível atingir o equilíbrio de fases abaixo de 1200°C por meio de tratamentos térmicos convencionais. Sendo assim, sistemas preparados por mistura física de óxidos, por técnicas de co-precipitação ou por fusão de óxidos, poderão apresentar diferentes composições de fases mesmo após longos tratamentos nas temperaturas de interesse. Além das baixas difusões catiônicas, a cinética das reações de fases nestes sistemas, principalmente quando ocorrem transições não difusionais, vai depender das tensões internas, defeitos, impurezas e não-estequiometria [36, 101].

Em adição aos problemas acima relacionados, algumas dificuldades experimentais podem levar também a resultados discordantes. Uma delas é a dificuldade de realizar medidas *in situ* a altas temperaturas somada à impossibilidade de congelar as fases presentes por têmpera por causa das transformações não difusionais [36]. Uma outra dificuldade é a determinação correta das estruturas presentes. Em geral são utilizadas técnicas de difração, contudo, tanto a identificação, quanto a quantificação das fases, são complicadas pela forte sobreposição das reflexões de Bragg, principalmente entre as formas tetragonal (t , t' e t'') e cúbica [79, 83, 92, 102]. A espectroscopia Raman tem se mostrado muito útil na identificação de fases em sistemas do dióxido de zircônio, principalmente para diferenciar as formas t' , t'' e cúbica [90, 91], entretanto os modos de vibração são também superpostos dificultando igualmente as análises quantitativas [103-105].

O primeiro estudo detalhado do sistema zircônia-ítria foi apresentado por DUWEZ, BROWN E ODELL em 1951 [106]. O diagrama proposto mostrava uma extensa faixa de solução sólida cúbica entre 7 e 50 mol% Y_2O_3 para todas as temperaturas. A próxima contribuição foi dada por FAN *et.al.* (1962) que apresentou um diagrama radicalmente diferente onde inclui a existência de um composto intermediário tipo pirocloro de composição

$Zr_2Y_2O_7$ [107, 108]. A existência deste composto foi fortemente questionada por SMITH em 1966 [109]. SRIVASTANA *et. al.* [110] fazem uma revisão detalhada do sistema em 1974 para definir a faixa de existência de soluções sólidas à base de zircônia e ítria e não encontram nenhuma fase ordenada. Eles acrescentam ao diagrama a transformação cúbica \leftrightarrow tetragonal, uma região de solução sólida monoclinica + cúbica a baixas temperaturas e uma faixa de 7 a 68 mol% Y_2O_3 de solução sólida cúbica para todas as temperaturas. Acima de 68%, prevalece uma solução sólida com a estrutura cúbica C do óxido de ítrio.

Embora nenhuma fase ordenada tenha sido encontrada no estudo feito por SCOTT em 1975 [111], ele não descarta a possibilidade de sua existência. SCOTT propõe um diagrama muito semelhante ao de SRIVASTAVA *et. al.* Com exceção da parte rica em ítria, onde ele acrescenta um intervalo de miscibilidade na região de estabilidade da fase cúbica C, compreendendo a coexistência de dois tipos diferentes desta fase, C e C', as quais diferem apenas quanto aos parâmetros de rede (FIG I.4). Em um trabalho posterior, entretanto, SCOTT atribui este intervalo à presença de uma fase metaestável e propõe a existência de uma fase ordenada a 40 mol% de Y_2O_3 com estrutura M_7O_{12} [112].

Vários outros autores defendem posteriormente a ordenação do sistema a partir de 40 mol% de Y_2O_3 , formando a fase $Zr_3Y_4O_{12}$. Entre eles, STUBICAN e colaboradores [101, 113] que revisam novamente o diagrama do sistema em 1978, incluindo a fase ordenada. Eles incluem também uma reação de decomposição eutetóide da solução sólida cúbica tipo fluorita, formando uma mistura de solução sólida monoclinica mais $Zr_3Y_4O_{12}$ para concentrações inferiores a 40 mol% de Y_2O_3 . Através de estudos hidrotérmicos, os autores inferem que o composto eutetóide pode ocorrer a temperaturas inferiores a 400 °C e entre 20 e 30 mol% de Y_2O_3 . O diagrama de STUBICAN *et.al.* é reproduzido na FIG.I.5.

Uma outra revisão do sistema zircônia-ítria foi feita por PASCUAL e DURÁN [107] em 1983. Três reações eutetóides foram encontradas no sistema:

- (a) ZrO_2 (ss) tetragonal \rightarrow ZrO_2 (ss) monoclinica + ZrO_2 (ss) cúbica
a 4,5 mol% de Y_2O_3 e \approx 490 °C;
- (b) ZrO_2 (ss) cúbica \rightarrow $Y_4Zr_3O_{12}$ + Y_6ZrO_{11}
a 45 mol% de Y_2O_3 e \approx 1325 °C;
- (c) Y_2O_3 (ss) tipo-C \rightarrow ZrO_2 (ss) cúbica + Y_6ZrO_{11}
a 72 mol% de Y_2O_3 e \approx 1650°C.

O diagrama proposto é dado na FIG.I.6. Ele compreende, entre outros aspectos, uma região a baixas temperaturas onde coexistem as soluções sólidas de zircônia monoclinica e cúbica (entre 1,5 e 10 mol% de Y_2O_3); uma região entre 10 e 13 mol%, onde a solução sólida cúbica é estável da temperatura ambiente até o ponto de fusão; e a existência de duas fases ordenadas diferentes: $Y_4Zr_3O_{12}$ e Y_6ZrO_{11} .

RUH *et. al.* (1984) [108] investigaram uma porção do diagrama na parte rica em zircônia e propuseram uma nova modificação para esta parte (FIG.I.7). A região bifásica, compreendendo as soluções sólidas de zircônia nas fase monoclinica + cúbica, estende de 1,5 a aproximadamente 7,5 mol% de Y_2O_3 para temperaturas abaixo de 500°C. Acima desta temperatura até 1600°C, coexistem as soluções sólidas tetragonal + cúbica. A solução sólida cúbica é estável para concentrações superiores a 7,5 mol% entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão.

O grupo de YOSHIMURA vem trabalhando há mais de uma década sobre a estabilidade de fases nos sistemas à base de zircônia (ver, por exemplo [35-37, 82, 88-91]). O grupo trabalha com amostras homogêneas preparadas por fusão e resfriamento brusco e utilizam técnicas não convencionais para acelerar as reações difusionais e, assim, promover o equilíbrio de fases a baixas temperaturas. Fundamentados em considerações sobre a cinética das transformações de fase, tais pesquisadores vêm procurando estabelecer também os limites de fases metaestáveis. Os resultados para os sistemas $ZrO_2-RO_{1,5}$ (R=Y, Sc e Er) foram recentemente compilados [36]. Na FIG.I.8 está reproduzido o diagrama para o sistema $ZrO_2-Y_2O_3$, compreendendo a região de baixo teor em ítria. Alguns limites foram definidos a partir de resultados da literatura. A reação de decomposição eutetóide é fixada a 1000°C e 5 mol% de $YO_{1,5}$ (2,6 mol% Y_2O_3). A região bifásica monoclinica + cúbica, abaixo desta temperatura, inicia-se a 0,7 mol% de $YO_{1,5}$ (0,35 mol% Y_2O_3) e se estende até o final da região considerada (35 mol% $YO_{1,5}$ ou 21,2 mol% Y_2O_3). Ou seja, não existe nesta parte do diagrama um campo de estabilidade à temperatura ambiente para a solução sólida cúbica. Os autores não fazem também nenhuma referência à existência de fases ordenadas na região. Os contornos de fases metaestáveis são dados pelas linhas To^{t-m} , To^{c-t} e To^{t-t} . Como assinalado pelos próprios autores, muitas incertezas persistem ainda neste novo diagrama proposto.

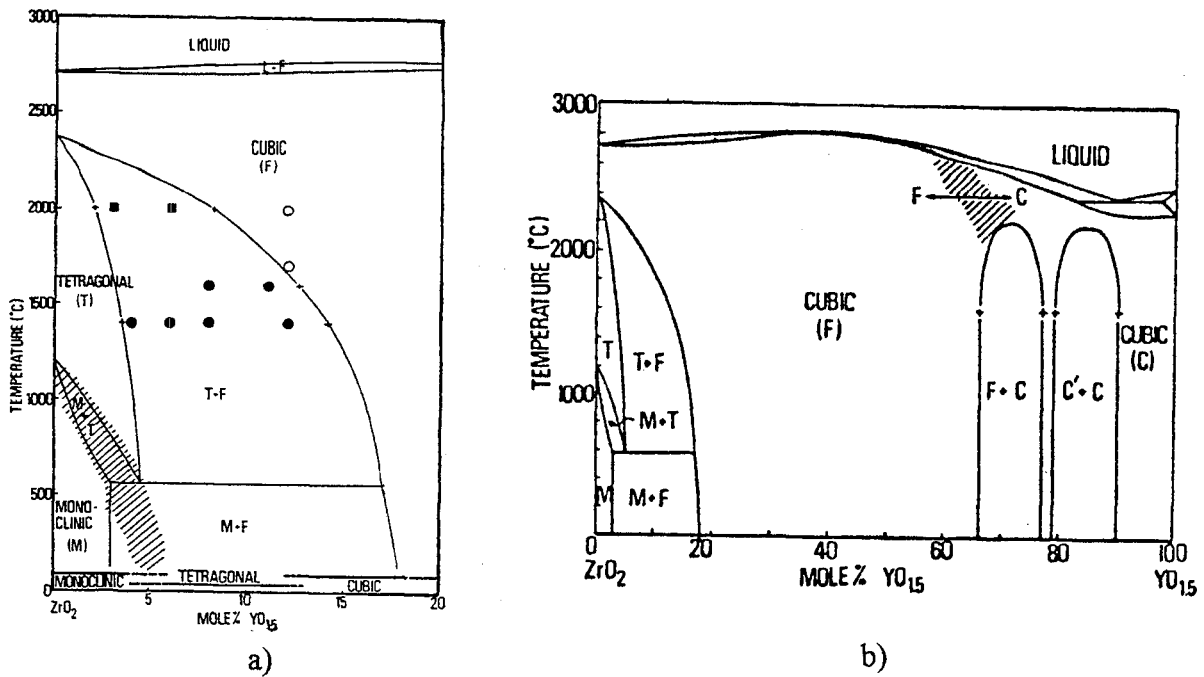


Figura I.4- Diagrama de fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, segundo SCOTT [111]: a) Parte do diagrama para a região rica em zircônia. (Fases metaestáveis são indicadas na margem inferior); b) Diagrama completo. Simbologias: M=monoclínica, T=tetragonal, F=cúbica tipo fluorita, C,C'= cúbica tipo C.

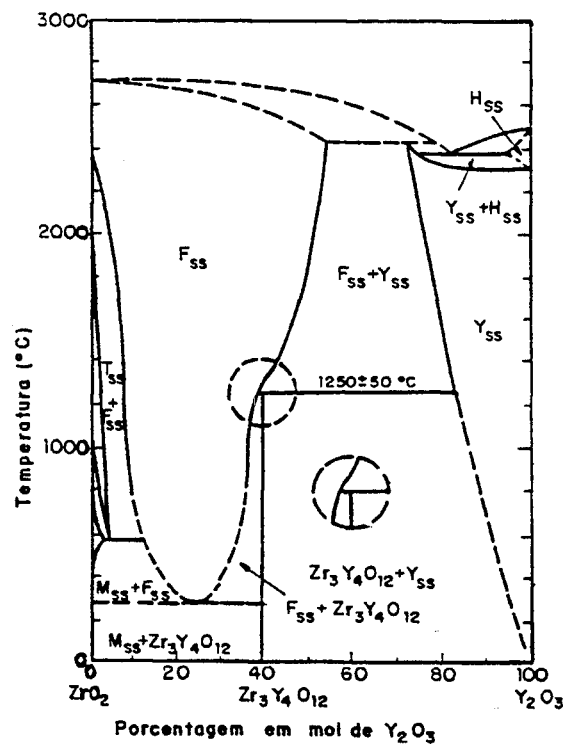


Figura I.5- Diagrama de fases do sistema $ZrO_2-Y_2O_3$, segundo STUBICAN *et.al.* [101]. Simbologias: M=monoclínica, T=tetragonal, F=cúbica fluorita, H= hexagonal, Y=solução sólida de ítria, ss= solução sólida.

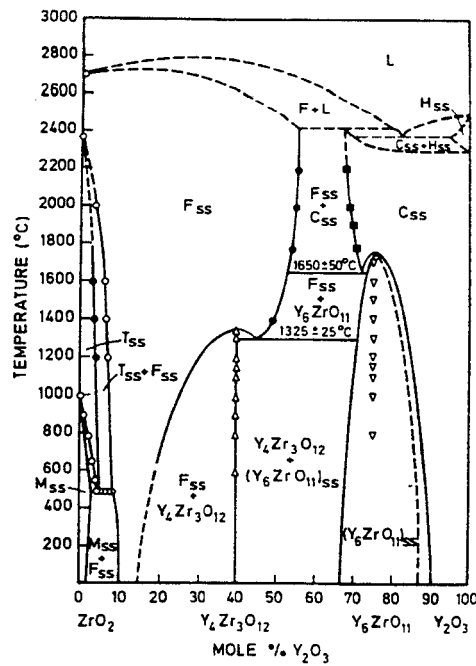


Figura I.6- Diagrama de fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, segundo PASCUAL e DURÁN [107]. Simbologias: M=monoclínica, T=tetragonal, F=cúbica tipo fluorita, C=cúbica tipo C, sub-índice ss = solução sólida.

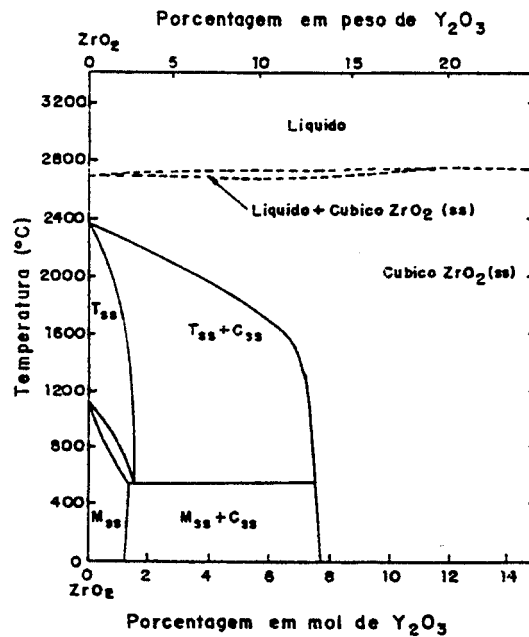


Figura I.7- Diagrama de fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, segundo RUH *et.al.* [108]. Simbologias: M=monoclínica, T=tetragonal, F=cúbica tipo fluorita, C=cúbica tipo C, sub-índice ss = solução sólida.

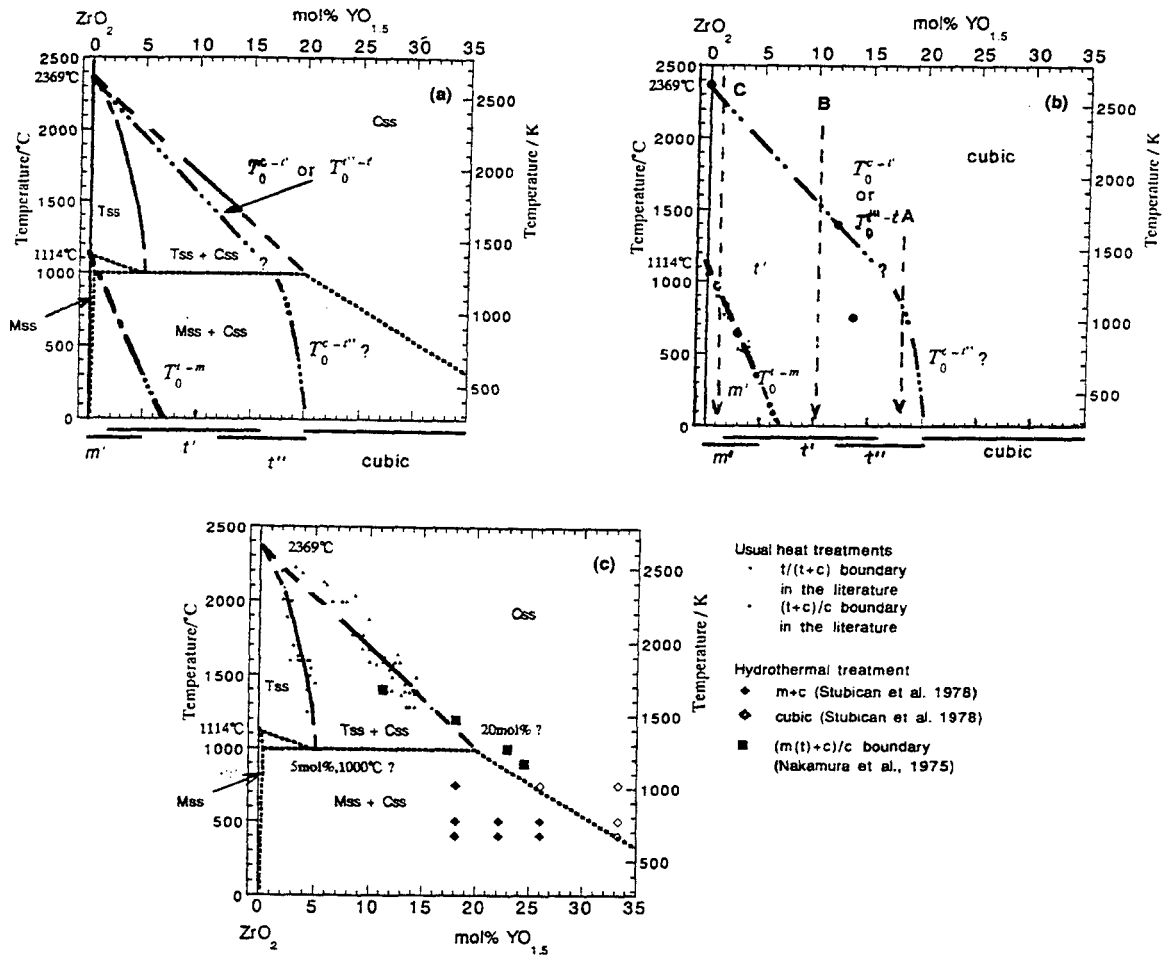


Figura I.8- Diagrama de fases da parte rica em zircônia do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, segundo YASHIMA *et.al.*[36]:

Simbologias: M=monoclínica, T=tetragonal, F=cúbica tipo fluorita, C=cúbica tipo C, ss = solução sólida. To^{t-m} , $To^{c-t'}$ e $To^{t'-t'}$ = contornos de fases metaestáveis. (Regiões metaestáveis são indicadas na margem inferior).

I.5.2- Desenvolvimento microestrutural durante a sinterização de pós

A evolução microestrutural em sistemas à base de zircônia durante a sinterização de pós (procedimento usualmente empregado na obtenção dos corpos cerâmicos) apresenta também algumas questões ainda não resolvidas.

É observado, por exemplo, que o crescimento de grãos exhibe uma dependência com a composição [9, 114-117]. Em geral quanto maior a concentração de dopante, maior o tamanho médio de grão para uma mesma temperatura de sinterização. A taxa de crescimento com a temperatura também depende do teor do dopante. Assim, tem sido observado um lento crescimento de grãos no sistema $ZrO_2 - 2 \text{ mol} \% Y_2O_3$ em comparação à taxa no sistema contendo 8 mol% [114]. Em adição, no sistema de menor teor em ítria a energia de ativação é maior.

Um outro fato interessante é o fenômeno de segregação de ítrio nos contornos de grão. O fenômeno tem sido reportado por vários autores [114, 117-122]. Também neste caso, existe uma dependência composicional de maneira que quanto menor o teor em ítria mais acentuada é a segregação [114, 119]. STOTO *et. al.* [120] e BOUTZ *et. al.* [121] tem observado um enriquecimento de ítrio apenas nos contornos “molhados” por uma fase vítrea.

A presença de uma fina fase intergranular vítrea (geralmente à base de sílica) tem sido observada em muitos materiais cerâmicos [123]. No sistema zircônia-ítria, mesmo para amostras de alta pureza ($<100 \text{ ppm SiO}_2$), esta fase tem sido detectada [120, 122]. Além de SiO_2 , o filme vítreo contém geralmente Al_2O_3 e Y_2O_3 [120, 121] e possui uma largura de equilíbrio (1-2 nm) quando disposto ao longo dos grãos [123]. Foi demonstrado que sua localização (entre os grãos ou nos pontos triplos) depende da concentração de impurezas, temperatura de sinterização, taxa de resfriamento e aplicação de pressão [121, 122]. Para o sistema $ZrO_2-3 \text{ mol} \% Y_2O_3$, STOTO *et. al.* registraram aumento do número de contornos “limpos” com o aumento da temperatura de sinterização [120]. Embora a localização da fase vítrea afete algumas propriedades das cerâmicas à base de zircônia, sua influência sobre o crescimento de grão não é claramente estabelecida [114, 10].

Uma abordagem teórica sobre os fenômenos de crescimento de grãos e segregação em policristais de zircônia tetragonal foi feita por HWANG e CHEN à luz do conceito de carga espacial nos contornos de grão [114]. Segundo esta abordagem uma carga

elétrica se desenvolve nos contornos, superfícies e regiões de descontinuidade na rede, resultante da segregação de íons dopantes. Esta carga é compensada por uma região de carga espacial onde ocorre uma depleção de vacâncias de oxigênio. A teoria de carga espacial em interfaces é tratada por KINGERY [124]. Tem sido demonstrado para cristais de haletos alcalinos que estas regiões influenciam a mobilidade dos contornos de grão durante a sinterização [125].

GUO [126, 127] tem utilizado uma abordagem semelhante para explicar o efeito dos contornos de grão sobre a condutividade iônica da zircônia estabilizada.

Acreditamos que uma melhor compreensão da natureza das interfaces contribuirá, indubitavelmente, para a interpretação dos fenômenos acima apresentados, bem como para a elucidação de outras questões polêmicas envolvendo o desenvolvimento microestrutural de cerâmicas à base de zircônia.

Capítulo II

Espectroscopia de Impedância

Introdução

A caracterização elétrica mais simples de um material consiste em avaliar sua condutividade elétrica (σ) através da determinação de sua resistência (R). Se a amostra em questão é homogênea, possui uma geometria simples (de um cilindro ou paralelepípedo) e as linhas de corrente são aplicadas sobre as faces paralelas da amostra, pode-se considerar que o campo elétrico no interior da mesma é homogêneo. Neste caso, a condutividade pode ser calculada a partir da resistência elétrica através da relação clássica:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S}, \quad [\text{II.1}]$$

onde L = espessura e S = superfície.

A razão $k = \frac{L}{S}$ é conhecida como fator geométrico da amostra.

Para materiais condutores iônicos (eletrólitos) a determinação de R é feita utilizando-se células galvânicas, as quais consistem em um arranjo eletrodo-eletrólito-eletródo. No caso especial de eletrólitos sólidos, os eletrodos, geralmente metálicos, são depositados sobre as faces paralelas de uma amostra de geometria bem definida. A determinação de R é feita, então, aplicando-se um estímulo elétrico (tensão ou corrente) às faces dos eletrodos e observando-se o sinal resposta (corrente ou tensão resultante). Esta medida pode ser feita sob o modo contínuo (*métodos d.c.*) ou sob o modo alternado (*métodos a.c.*). Quando um sinal elétrico atravessa a célula vários fenômenos contribuirão para o sinal resposta: o transporte dos elétrons nos eletrodos, a transferência de elétrons nas interfaces eletrodos-eletrólito para formar as espécies iônicas eletroativas e o fluxo de íons no seio do material. O fluxo de partículas carregadas (corrente) vai depender da resistência ôhmica dos eletrodos e do eletrólito e das velocidades de transferência de carga nas interfaces eletrólito-eletródo. No caso de sólidos cristalinos, regiões como contornos de grão, segunda fase, poros e microfissuras podem oferecer uma resistência adicional ao fluxo de corrente.

Quando se aplica um *signal contínuo*, por exemplo uma tensão V , às extremidades de uma célula galvânica a corrente estacionária I resultante equivalerá à resposta global da célula, incluindo todos os fenômenos acima relacionados. A lei de Ohm, que relaciona de maneira simples a tensão e a corrente ($V = RI$) não se aplica neste caso. De uma maneira bem geral, pode-se decompor a tensão nas seguintes contribuições:

$$V = RI + RaI + RcI + \eta_a(I) + \eta_c(I) + E + \Delta\phi \quad [\text{II.2}]$$

onde:

I = é a intensidade de corrente que atravessa a célula;

R = é a resistência do material;

R_a e R_c = são as resistências de contato entre eletrodos (anodo e catodo) e eletrólito;

η_a e η_c = são as sobretensões anódica e catódica;

E = diferença de potencial que aparece no caso de reações diferentes nos dois eletrodos;

$\Delta\phi$ = diferença de potencial que pode surgir no interior do material devido à criação de cargas de espaço (caso de materiais de baixíssima condutividade).

Portanto, a medida direta da resistência elétrica através da aplicação de um sinal d.c. a dois eletrodos (método de dois eletrodos) leva a valores que englobam todos estes fatores.

Uma tentativa de se obter valores característicos apenas do material pode se feita através da introdução de dois eletrodos suplementares inseridos em posições bem definidas dentro da amostra. O sinal é aplicado nos eletrodos externos e, através de uma resistência adicional, permite-se que apenas uma pequena corrente flua entre os eletrodos internos, minimizando as perdas nos mesmos. Este método é conhecido como técnica de 4 pontos e é também pouco preciso devido às dificuldades práticas de colocação dos eletrodos internos.

A separação das diferentes respostas relativas ao eletrólito e aos eletrodos pode ser conseguida através da aplicação de um *signal alternado*, valendo-se do fato de que cada processo possui um tempo de relaxação diferente. A utilização de técnicas a.c., em particular a

Espectroscopia de Impedância, permite não só a determinação correta da resistência elétrica no seio do material (relacionada à migração de longa distância dos íons), como também fornece informações a respeito dos fenômenos de polarização que ocorrem nas células.

A partir dos anos 50 a Espectroscopia de Impedância se tornou uma técnica muito popular para o estudo de sistemas líquidos [128]. A primeira aplicação na caracterização de eletrólitos sólidos ocorreu cerca de 20 anos mais tarde quando BAUERLE (1969) [129] empregou a Espectroscopia de Impedância para o estudo da zircônia estabilizada por ítria.

II.1- Fundamentos teóricos

A tecnologia mais simples da técnica consiste em aplicar uma tensão senoidal de baixa amplitude a uma célula e medir a corrente resultante desta perturbação, como ilustrado na FIG.II.1. Nesta representação, θ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente (igual a zero para um comportamento puramente resistivo), $j \equiv \sqrt{-1}$ é o operador número complexo, e $\omega \equiv 2\pi f$ é a frequência angular da perturbação.

Na faixa de baixas amplitudes, pode-se esperar um comportamento linear para o sistema e, neste caso, pode-se definir sua impedância Z pela razão entre a tensão e a corrente:

$$Z(\omega) \equiv \frac{v(t)}{i(t)} = (V_m/I_m) \exp(-j\theta) = |Z(\omega)| \exp(-j\theta) \quad [II.3]$$

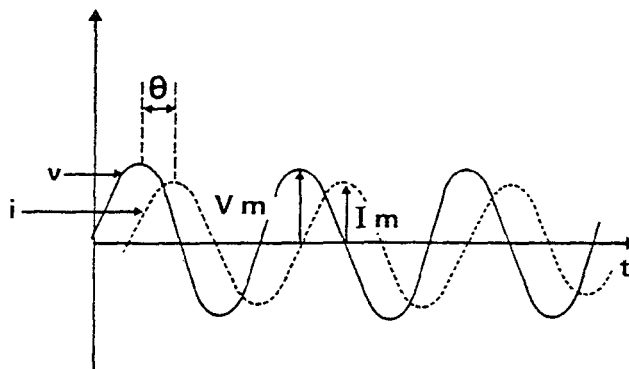


Figura II.1 - Representação da tensão (v) e corrente (i) senoidais que passam através de uma célula com uma dada frequência. θ = diferença de fase entre a tensão e a corrente.

A impedância é uma grandeza vetorial caracterizada por seu módulo $|Z(\omega)|$, dado pela razão entre as amplitudes da tensão e da corrente, e pelo seu ângulo de fase, $\theta(\omega)$, que é igual ao ângulo de defasagem entre os sinais. Tanto o módulo quanto o ângulo de fase são dependentes do sinal aplicado.

Sendo uma grandeza vetorial, a impedância pode ser representada de várias maneiras (FIG.II.2):

- em um diagrama fasor em termos das coordenadas polares: $|Z|$ e θ ;
- em um sistema de eixos ortogonais, através das componentes cartesianas: x e y ; ou das componentes real (Z') e imaginária (Z'') de um número complexo: $Z^* = Z' + jZ''$.

A representação no plano complexo (ou diagrama de Argand) é a mais utilizada. O número imaginário $j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$ indica uma rotação anti-horária de $\pi/2$ em relação ao eixo x . Portanto, a parte real de Z^* , Z' , está na direção do eixo x e a parte imaginária, Z'' , na direção do eixo y .

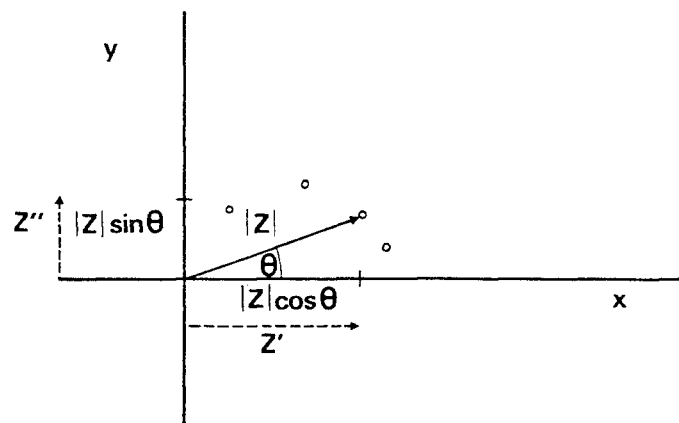


Figura II.2 - Representação da impedância Z como um vetor planar usando coordenadas polares (diagrama fasor) e retangulares (plano complexo ou "Plano de Argand"). Os círculos representam a extremidade do vetor Z a várias frequências ω .

As coordenadas polares e retangulares se relacionam pelas expressões:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta$$

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \operatorname{sen} \theta$$

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad [\text{II.4}]$$

A Espectroscopia de Impedância explora a dependência da impedância do material com a frequência. Esta dependência pode ser claramente monitorada através de um diagrama de Argand. Quando a frequência varia, a extremidade do vetor impedância Z descreve no plano complexo uma curva característica do sistema estudado (ver FIG.II.2). Como cada região dentro da célula apresenta uma resposta diferente à alternância ao sinal (tempos de relaxação diferentes), variando-se a frequência é possível separar os fenômenos intrínsecos da rede cristalina das polarizações que ocorrem nas interfaces eletrodo-eletrólito. No caso de sólidos policristalinos, o caso da maioria dos sistemas cerâmicos, pode-se ainda caracterizar as polarizações relativas às regiões intergranulares (contornos de grão, poros e trincas).

A resposta final após a varredura em frequência é referida como o “espectro ou diagrama de impedância do sistema”.

As frequências típicas empregadas nos experimentos de Espectroscopia de Impedância se situam entre 10^{-4} e 10^7 Hz. A faixa de trabalho depende tanto do objetivo da análise - estudo do eletrólito ou das reações de interfaces - como da impedância do sistema. No caso de materiais cerâmicos, para os estudos das propriedades específicas do material são utilizados valores entre 10 e 10^7 Hz, e, para o estudo das reações de eletrodo, valores entre 10^{-4} e 10^4 Hz. As amplitudes que podem ser utilizadas, são definidas a partir de testes preliminares sobre a linearidade do sistema.

O mercado atual conta com vários impedancímetros trabalhando nas faixas de frequência e amplitudes acima delimitadas.

II.2- Funções relacionadas à impedância

Existem outras grandezas relacionadas à impedância que podem igualmente ser utilizadas para representar a resposta de uma célula ao sinal alternado: a *admitância* (Y) (inverso da impedância), a *constante dielétrica complexa* (ϵ) e seu inverso, a *função modulus complexo* (M). As expressões matemáticas que relacionam estas grandezas são dadas na TAB.II.1.

Tabela II.1 - Relações matemáticas entre as funções derivadas da impedância^a.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	$j\omega C_o Z$	$j\omega C_o Y^{-1}$	ϵ^{-1}
Z	$(j\omega C_o)^{-1} Z$	Z	Y^{-1}	$(j\omega C_o \epsilon)^{-1}$
Y	$j\omega C_o M^{-1}$	Z^{-1}	Y	$j\omega C_o \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$(j\omega C_o Z)^{-1}$	$(j\omega C_o)^{-1} Y$	ϵ

^a C_o = Capacitância de célula vazia.

A escolha do melhor formalismo depende das propriedades que se quer enfatizar. A função ϵ é particularmente adaptada para o estudo de materiais dielétricos [128]. A função M enfatiza a parte de alta frequência dos espectros o que permite uma melhor caracterização de efeitos capacitivos fracos [130]. No caso de sistemas eletroquímicos que apresentam fenômenos de condução e ao mesmo tempo importantes polarizações nos eletrodos, a representação em impedância ou admitância mostra-se mais apropriada, como bem demonstrou BAUERLE [129] [131].

II.3- Diagramas de impedância típicos de células galvânicas contendo um eletrólito sólido cerâmico

A FIG.II.3 ilustra um exemplo de um espectro de impedância típico de uma célula contendo um eletrólito sólido cerâmico policristalino. De uma maneira geral, os espectros são constituídos por uma sucessão de semi-círculos “decentrados” ou “rebaixados” por um ângulo β em relação ao eixo dos reais, podendo estar presentes também semi-retas inclinadas na extremidade de baixas frequências.

Através do estudo pioneiro de BAUERLE [129], e muitos outros¹ que se seguiram pôde-se identificar as diversas contribuições ao espectro. Isto foi feito para várias espécies de eletrólitos variando-se parâmetros tais como: fator geométrico das amostras, atmosfera, natureza e textura dos eletrodos, composição da cerâmica (caso de soluções sólidas), nível de impurezas e amplitude do sinal.

Assim, para o diagrama da FIG.II.3 tem-se que:

- O semi-círculo 1, observado na parte de alta frequência é característico das propriedades elétricas e dielétricas específicas (condutividade σ e constante dielétrica ϵ) do material.

- O semi-círculo 2, observado a frequências intermediárias geralmente é interpretado como a contribuição dos contornos de grão. Numa abordagem mais abrangente, as relaxações nesta faixa de frequência são interpretadas como a resposta iônica devido a defeitos microestruturais do material (contornos de grão, poros, fissuras) [133, 134].

- O semi-círculo 3, é característico de fenômenos que ocorrem nas interfaces eletrodo-eletrólito.

Cada semi-círculo é caracterizado por uma frequência de relaxação (f_0). SCHOULER [131] demonstrou que a evolução desse parâmetros com temperatura (em um diagrama de Arrhenius) descreve curvas que são características dos respectivos fenômenos, independentemente das dimensões da amostra. Um exemplo de um diagrama de SCHOULER para um conjunto de medidas envolvendo a zircônia estabilizada com 9 mol% de Y_2O_3 é dado na FIG.II.4.

¹As principais contribuições podem ser encontradas no artigo de revisão [132] e na referência [128].

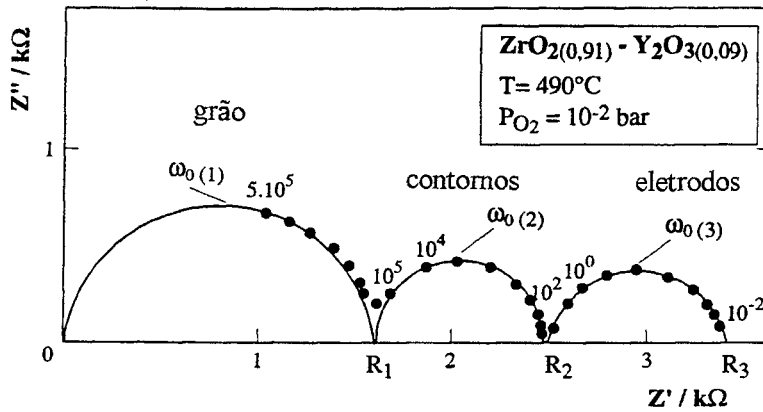


Figura II.3 - Espectro de impedância típico de um material policristalino.

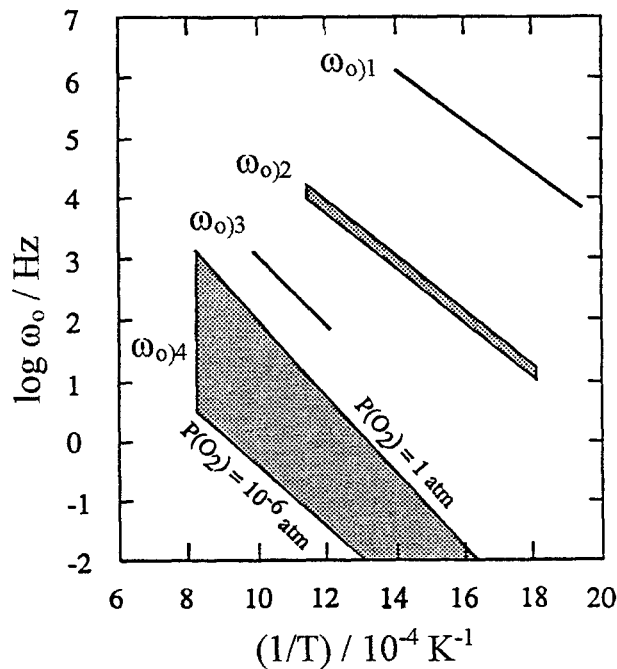


Figura II.4 - Variação das freqüências de relaxação com a temperatura (Diagrama de Schouler) [131, 132] para a célula do tipo O_2 , metal / $(ZrO_2)_{0,91} (Y_2 O_3)_{0,09}$ / metal, O_2 . $\omega_{0)1}$, semi-círculo intragranular; $\omega_{0)2}$, semi-círculo de contorno de grão; $\omega_{0)3}$, semi-círculo do eletrodo parte alta freqüência (reação de transferência de carga); $\omega_{0)4}$, semi-círculo do eletrodo parte baixa freqüência (sobretensão de concentração).

Através de um diagrama deste tipo é possível identificar para uma dada temperatura qual (ou quais) polarização (ões) estão sendo medidas². O diagrama ilustra também a evolução dos espectros com a temperatura. Em geral um espectro de impedância “completo” como o da FIG.II.3 raramente pode ser observado dentro dos limites de frequência dos equipamentos de medida. Como pode ser facilmente deduzido do diagrama da FIG.II.4, as propriedades do eletrólito são mais facilmente observáveis a baixas temperaturas e as polarizações de eletrodo a temperaturas mais altas.

A FIG.II.5 ilustra a evolução de um espectro de impedância com a temperatura.

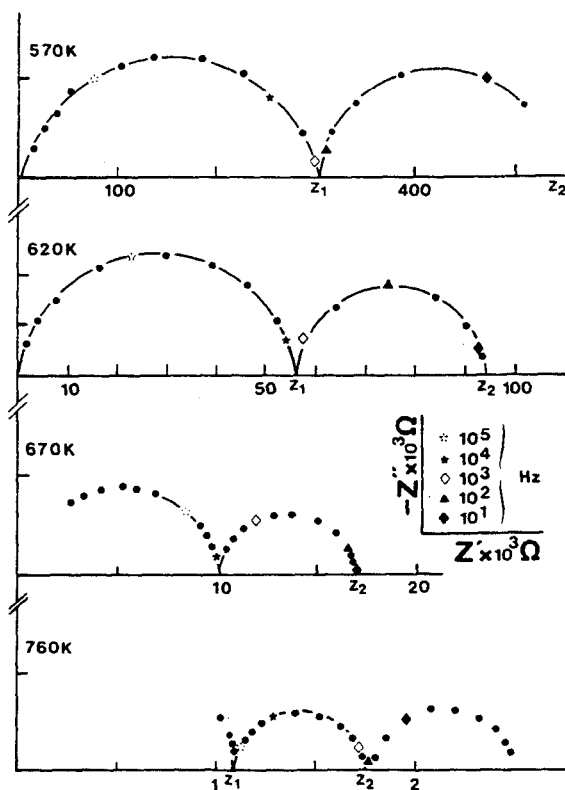


Figura II.5 - Diagramas experimentais, mostrando a evolução dos semi-círculos 1 e 2 com a temperatura para a célula: O₂, Ag / (ZrO₂)_{0,91} (Y₂O₃)_{0,09} / Ag, O₂ [131]

²Um estudo detalhado, entretanto, das relaxações observadas num espectro de um sistema desconhecido geralmente é feito fazendo-se variar parâmetros como: fator geométrico, atmosfera e amplitude do sinal (conferir item II.5.1).

II.4 - Análise dos diagramas de impedância

II.4.1- Modelos

Vários modelos teóricos têm sido desenvolvidos para explicar e prever o comportamento de sistemas eletroquímicos. Estes modelos podem ser classificados em três grandes categorias, como o fez MACDONALD [128], de acordo com o nível de descrição do sistema.

Em um nível de descrição mais fundamental se encontram os modelos microscópicos ou atomísticos os quais tentam descrever precisamente os movimentos individuais dos portadores de carga do sistema.

Em um nível menos detalhado, encontram-se os modelos que procuram descrever o sistema através de um circuito elétrico equivalente, utilizando elementos com propriedades elétricas bem definidas, como resistores e capacitores. Estes modelos são de especial interesse em Espectroscopia de Impedância, visto que a resposta de circuitos elétricos lineares a um sinal a. c. é bem conhecida.

Em um nível intermediário, encontram-se os modelos que consideram o sistema eletrólito-eletrólito como um meio contínuo. Equações diferenciais são utilizadas para descrever o movimento de portadores de carga, sendo que as condições de contorno são dadas pelas leis de velocidade que regem os mecanismos de transferência de carga nas interfaces. Este tipo de modelo é muito comum no campo da Eletroquímica Interfacial³.

No caso de eletrólitos sólidos a modelagem dos dados de impedância é feita usualmente através de um circuito elétrico equivalente. Os elementos constitutivos do circuito hipotético, como resistores e capacitores, representam, respectivamente, os fenômenos de migração e polarização de carga que ocorrem dentro da célula. Estes componentes são conectados em séries ou em paralelo, consistentemente com a ordem de ocorrência dos fenômenos físicos no sistema. Embora seja uma descrição aproximada, a utilização de circuitos elétricos equivalentes tem mostrado ser de grande valor na análise de sistemas eletroquímicos.

³A Eletroquímica Interfacial é o ramo da Eletroquímica que estuda unicamente os processos que ocorrem nas interfaces eletrólito-eletrólito. A técnica de impedância neste campo é geralmente referida como espectroscopia de impedância eletroquímica (conferir como exemplo a referência 135).

Uma descrição deste tipo será adotada também na discussão dos resultados apresentados no presente trabalho.

II.4.2 - Impedância de alguns elementos e circuitos elétricos simples

a) Resistor

A tensão que passa através do resistor está em fase com a corrente. Neste caso, $\theta = 0$ e a impedância de um resistor Z_R é independente da frequência. Seu módulo é igual a resistência R . É a única situação em que a impedância é um número real:

$$Z_R^* = R \quad [\text{II.4}]$$

Z_R^* é representada no plano complexo por um ponto à distância R na direção do eixo dos reais (FIG.II.6.a).

b) Capacitor

Neste caso, a corrente e a tensão estão defasadas por 90° (por convenção $\theta = \pi/2$). O módulo de Z é agora dependente da frequência:

$$|Z| = \frac{1}{\omega C} \quad \text{onde } C = \text{capacitância}$$

Assim, a impedância torna-se pequena para o caso de grandes capacitâncias e altas frequências.

A impedância Z_C de um capacitor na notação complexa é, portanto:

$$Z_C^* = \frac{-j}{\omega C} \quad [\text{II.5}]$$

Por comodidade, é comum em eletroquímica inverter o sentido do eixo imaginário para que a resposta capacitiva apareça acima do eixo dos reais. Fazendo tal inversão, a evolução de Z_C^* com a frequência é dada na FIG.II.6.b. A curva corresponde a uma reta coincidente com o eixo imaginário⁴.

⁴ Analogamente, pode-se considerar que a impedância de um capacitor é positiva:

$$Z_C^* = \frac{j}{\omega C}$$

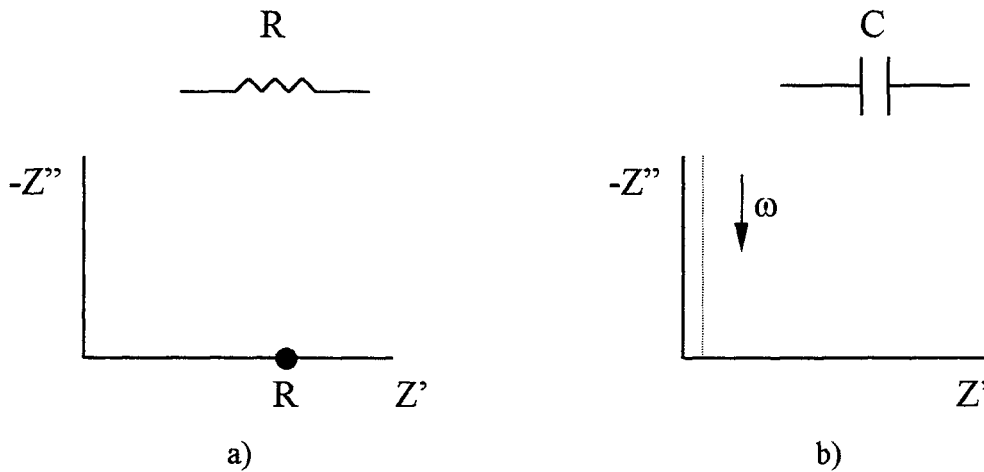


Figura II.6 - Representação da impedância no plano complexo de :

a) um resistor R

b) um capacitor C

ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). A linha vertical em b) foi deslocada para melhor clareza.

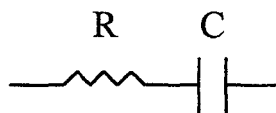
c) Circuitos R-C

Duas regras aditivas devem ser seguidas para o cálculo da impedância de um circuito elétrico:

1- Circuito em série: a impedância total é a soma das impedâncias individuais dos elementos constitutivos:

$$Z_{\text{Total}}^* = Z_1^* + Z_2^* + Z_3^* + \dots$$

Assim, para o circuito seguinte:



a impedância total é:

$$Z_{\text{série}}^* = R - \frac{j}{\omega C} \quad [\text{II.6}]$$

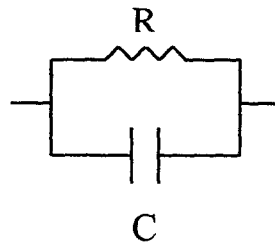
2- Circuito em paralelo: neste caso a admitância e não a impedância é a função aditiva:

$$Y_{\text{Total}}^* = Y_1^* + Y_2^* + Y_3^* + \dots$$

A impedância total pode ser calculada da relação:

$$Z_{\text{Total}}^* = (Y_{\text{Total}}^*)^{-1} \quad [\text{II.7}]$$

Para um circuito R-C em paralelo:



$$Y_{\text{Paralelo}}^* = \frac{1}{R} + j\omega C \quad [\text{II.8}]$$

$$Z_{\text{Paralelo}}^* = \frac{R}{1 + j\omega CR} \quad [\text{II.9}]$$

$$Z_{\text{Paralelo}}^* = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \quad [\text{II.10}]$$

$$Z_{\text{Paralelo}}^* = R \left[\frac{1}{1 + (\omega CR)^2} \right] - jR \left[\frac{\omega CR}{1 + (\omega CR)^2} \right] \quad [\text{II.11}]$$

A variação da *impedância* de um circuito R-C *em paralelo* com a frequência (expressão II.11) descreve no plano complexo um semi-círculo de raio R a partir da origem.

Uma expressão similar pode ser deduzida para a *admitância* de um circuito R-C *em série*:

$$Y_{\text{Serie}}^* = (Z_{\text{Serie}}^*)^{-1}$$

$$Y_{\text{Serie}}^* = \frac{1}{\left(R - \frac{j}{\omega C}\right)} \quad \text{[II.12]}$$

$$Y_{\text{Serie}}^* = \frac{\frac{1}{R}}{1 + (j\omega CR)^{-1}} \quad \text{[II.13]}$$

$$Y_{\text{Serie}}^* = \frac{\left(\frac{1}{R}\right) - (j\omega CR^2)^{-1}}{1 - (\omega CR)^{-2}} \quad \text{[II.14]}$$

$$Y_{\text{Serie}}^* = \sum \left[\frac{1}{1 - (\omega CR)^{-2}} \right] - j \sum \left[\frac{(\omega CR)^{-1}}{1 - (\omega CR)^{-2}} \right] \quad \text{[II.15]}$$

Na expressão II.15 $\sum \equiv \frac{1}{R}$ é a condutância.

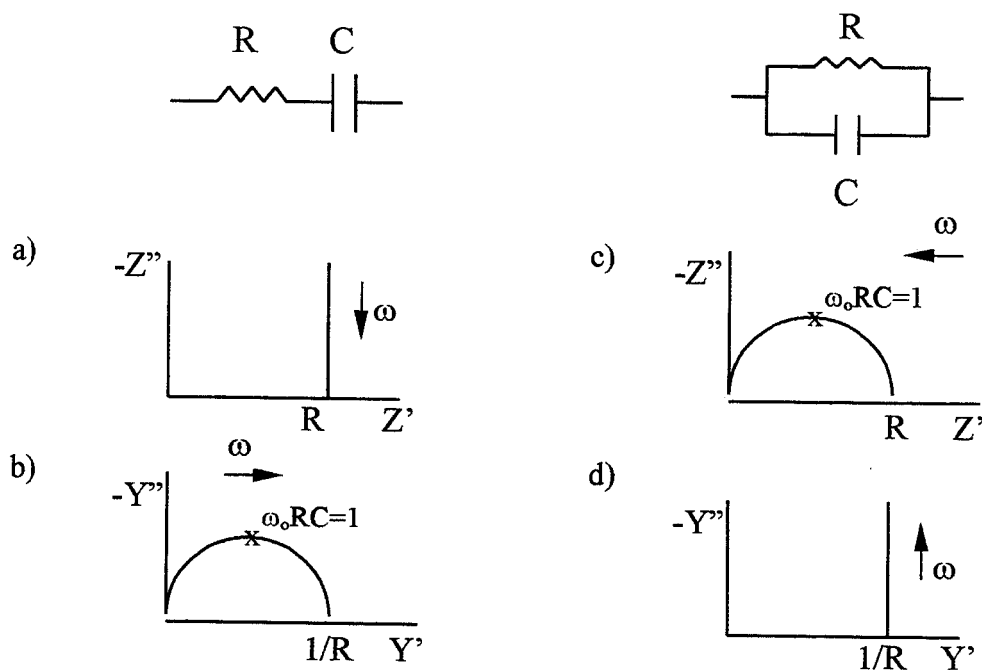


Figura II.7 - Diagramas de impedância e admitância para circuitos RC:

a) e b) em série c) e d) em paralelo

$\omega_0 = 2\pi f_0$ é a frequência de relaxação.

Os diagramas de impedância e admitância para os dois tipos de circuitos RC são dados na FIG.II.7. Note que a frequência aumenta em direções opostas nos dois tipos de representação.

O máximo dos semi-círculos b) e c) da FIG.II.7 (referentes às expressões II.11 e II.15) ocorre à frequência angular ω_0 dada pela expressão:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad [\text{II.16}]$$

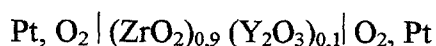
onde ω_0 é a frequência angular de relaxação do circuito. Ela corresponde ao inverso do tempo de relação τ_0 :

$$\tau_0 = \omega_0^{-1} = RC \quad [\text{II.17}]$$

À frequência ω_0 as magnitudes da impedância (ou admitância) imaginária e real são iguais.

II.4.3- O circuito elétrico equivalente de BAUERLE

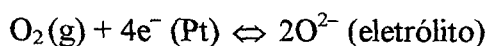
BAUERLE [129] utilizou o formalismo da admitância para representar seus dados. Um diagrama esquemático da resposta obtida para a célula



utilizada pelo autor é dado na FIG.II.8.b. O circuito elétrico equivalente proposto para ajustar os dados é mostrado na FIG.II.8.a. As equações que permitem o cálculo dos parâmetros a partir daqueles tirados do espectro seguem o diagrama da FIG.II.8.b. Na terminologia de BAUERLE, a condutância é representada pela letra G.

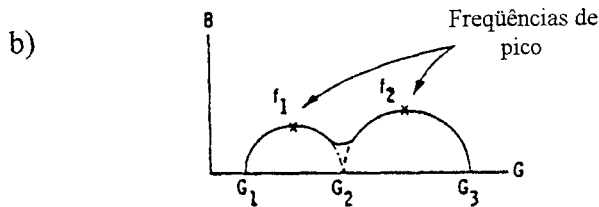
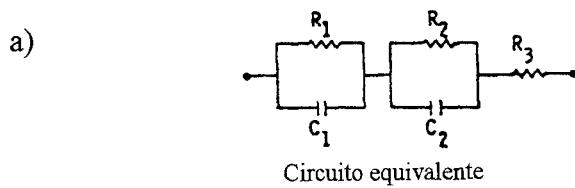
Os parâmetros R_1 e C_1 correspondem aos fenômenos de polarização nos eletrodos (semi-círculo a baixas frequências); R_2 , C_2 e R_3 correspondem a fenômenos que ocorrem no eletrólito (semi-círculo a altas frequências).

Fazendo variar uma série de condições, BAUERLE atribui R_1 à resistência de transferência de carga da reação de eletrodo:



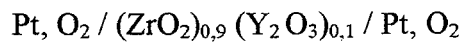
com uma capacitância de dupla camada igual a C_1 .

Para interpretar os parâmetros relacionados à resposta do eletrólito, o autor propôs a seguinte descrição para a condução iônica na zircônia policristalina: a condução normal do íon oxigênio é parcialmente bloqueada nos contornos de grão devido a impurezas ali localizadas. Assumindo este modelo, R_3 corresponde à resistência à condução iônica no interior dos grãos (resistência intragranular); R_2 corresponde a uma resistência intergranular oferecida pela constrição das linhas de corrente devido às inclusões isoladas; e C_2 corresponde à capacitância através da região intergranular impura.



$$\begin{cases} R_1 = \frac{1}{G_1} - \frac{1}{G_2} \\ R_2 = \frac{1}{G_2} - \frac{1}{G_3} \\ R_3 = \frac{1}{G_3} \\ C_1 = \frac{G_2^2}{2\pi f_1(G_2 - G_1)} \\ C_2 = \frac{G_3^2}{2\pi f_2(G_3 - G_2)} \end{cases}$$

Figura II.8 - Modelagem de BAUERLE para a resposta elétrica da célula:



a) Circuito elétrico equivalente

b) Diagrama de admitância esquemático e equações relacionando parâmetros elétricos aos parâmetros extraídos do espectro. R = resistência; C = capacitância; G = condutância.

Como veremos no Capítulo III, a interpretação da contribuição das interfaces internas à resposta elétrica da zircônia é ainda muito controvertida. Dependendo do modelo físico assumido, outros circuitos elétricos equivalentes podem ser propostos para descrever os fenômenos do eletrólito.

Observações:

1. O circuito elétrico equivalente proposto por BAUERLE, compreende uma associação em série de circuitos mais simples. Isto levou a adoção nos trabalhos subsequentes da representação em impedância, onde para uma associação deste tipo os parâmetros do circuito são tirados diretamente dos espectro.

2. Para se fazer uma associação do diagrama em admitância da FIG.II.8.a com aquele em impedância da FIG.II.3, deve-se levar em conta que a parte de alta frequência (semi-círculo 1 da FIG.II.3), correspondendo à resposta intrínseca do eletrólito, não aparece no diagrama de BAUERLE, devido à faixa de frequência por ele utilizada. Esta resposta em um diagrama de admitância aparece como uma semi-reta inclinada passando pelo ponto $G_3 = 1/R_3$ (FIG.II.9.a).

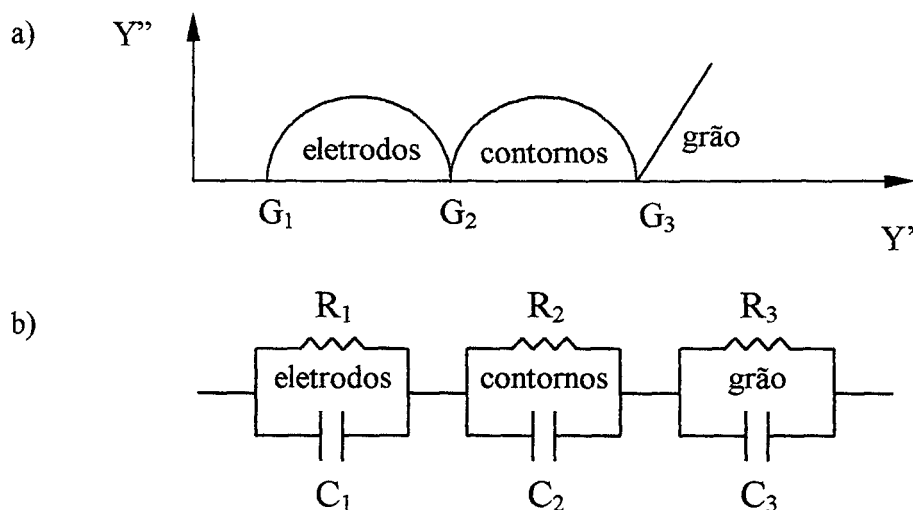


Figura II.9 - Modelagem comumente utilizada para a resposta elétrica de células contendo um eletrólito sólido policristalino

- a) Diagrama de admitância esquemático
- b) Circuito elétrico equivalente

Levando em conta esta resposta, o circuito elétrico de BAUERLE foi subsequentemente alterado através da inclusão de uma capacitância C_3 em paralelo com a resistência intragranular R_3 . C_3 corresponde à capacitância associada às propriedades dielétricas do material. O circuito equivalente agora é composto por uma sucessão em série de três circuitos RC em paralelo (FIG.II.9.b).

Como veremos no item II.4.4.2, embora a resposta de uma célula possa ser representada em impedância ou admitância, os parâmetros elétricos calculados a partir dos dois formalismos não são necessariamente iguais.

II.4.4- Parâmetros extraídos dos diagramas de impedância e admitância

Visto que não trataremos neste trabalho das polarizações de eletrodo, discutiremos na seqüência apenas a resposta associada ao eletrólito.

II.4.4.1- Diagramas em Impedância

Para cada semi-círculo observado no diagrama de impedância (considerando a simbologia dada na FIG.II.10), os parâmetros característicos que podem ser extraídos são:

- a resistência R
- a frequência de relaxação f_0
- a capacitância C
- o ângulo de “decentragem” β

a) Resistência - R

A resistência R é calculada através da diferença entre os pontos de interseção do semi-círculo com o eixo dos reais.

Na FIG.II.10, R_1 é a resistência da matriz (resistência intrínseca do material) e R_2 a resistência intergranular.

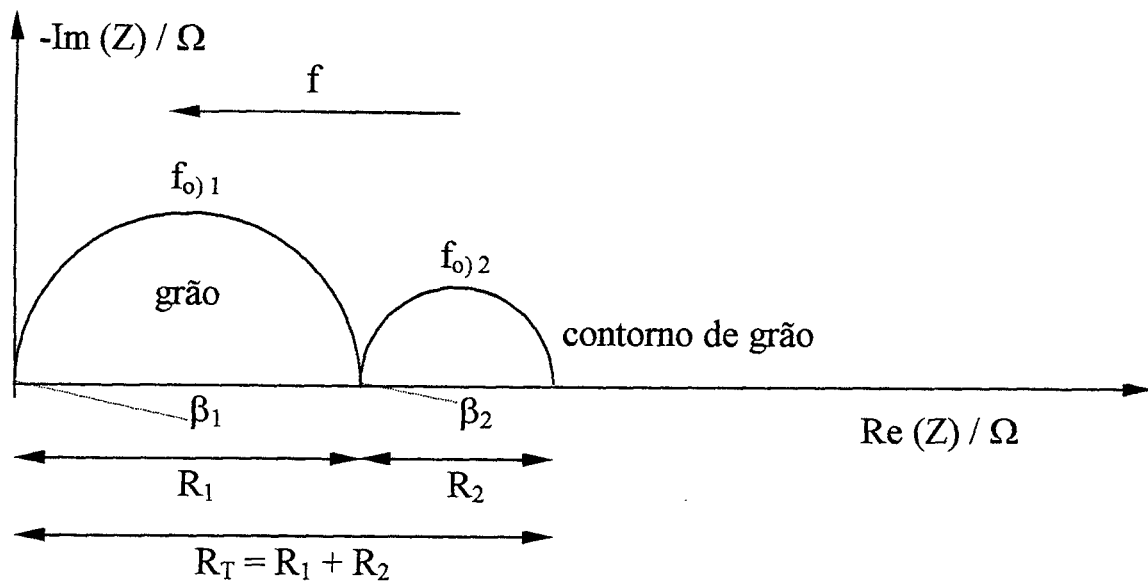


Figura II.10 - Diagrama de impedância esquemático de um sólido cerâmico policristalino. f é a frequência do sinal a.c. de medida. A resposta dos eletrodos não é mostrada.

A condutividade específica do material (σ_1) pode ser calculada através da expressão II.1:

$$\sigma_1 = \frac{k / \text{cm}^{-1}}{R_1 / \Omega}, \quad [\text{II.18}]$$

σ_1 geralmente é dada nas unidades $(\Omega\text{cm})^{-1}$ ou (Scm^{-1}) .

A condutividade específica é o inverso da resistência específica ρ_1 .

A condutividade total da cerâmica σ_T , pode ser calculada a partir da resistência total R_T que equivale à soma de $R_1 + R_2$. R_T corresponde à resistência d.c. (R_{dc}) determinada a partir de uma medida a quatro pontos.

Assim

$$\sigma_T = \frac{k}{R_T} = \frac{k}{R_{dc}} \quad [\text{II.19}]$$

b) Frequência de relaxação – f_0

$f_0 = \omega_0/2\pi$ corresponde ao valor de frequência no ponto máximo do semi-círculo. Como discutido anteriormente, cada fenômeno (intra ou intergranular) tem uma frequência f_0 característica que depende da temperatura (conferir p. 25). A frequência de relaxação pode ser calculada pela expressão:

$$f_0 = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \quad [\text{II.20}]$$

onde σ , ϵ e ϵ_0 são, respectivamente, a condutividade elétrica, a constante dielétrica relativa do material e a permissividade do vácuo ($8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$)

c) Capacitância – C

A capacitância C associada a um dado fenômeno de relaxação pode ser calculada através da relação:

$$R C 2\pi f_0 = 1 . \quad [\text{II.21}]$$

A partir da capacitância do fenômeno intragranular C_1 , pode-se deduzir a constante dielétrica específica do material ϵ_1

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{k} ,$$

$$\epsilon_1 = \frac{kC_1}{\epsilon_0} , \quad [\text{II.22}]$$

onde ϵ_0 = permissividade do vácuo.

d) Ângulo de “decentragem” – β

A existência de um “rebaixamento” de semi-círculos em um diagrama de impedância ou admitância traduz o comportamento não ideal das contribuições resistivas e capacitivas da relação. Este comportamento está associado ao fato de que os “resistores” e “capacitores” reais que compõem o sólido possuem um tamanho finito e propriedades distribuídas. Em uma análise bem simples pode-se relacionar o ângulo de decentragem β à heterogeneidade das propriedades do meio relativo ao sistema em estudo. Uma distribuição

pouco homogênea de tamanhos de grão, por exemplo, produzirá semi-círculos bem rebaixados.

II.4.4.2- Diagramas de Admitância

A resposta elétrica do diagrama de impedância da FIG.II.10 representada em admitância fornece um espectro como o da FIG.II.11.

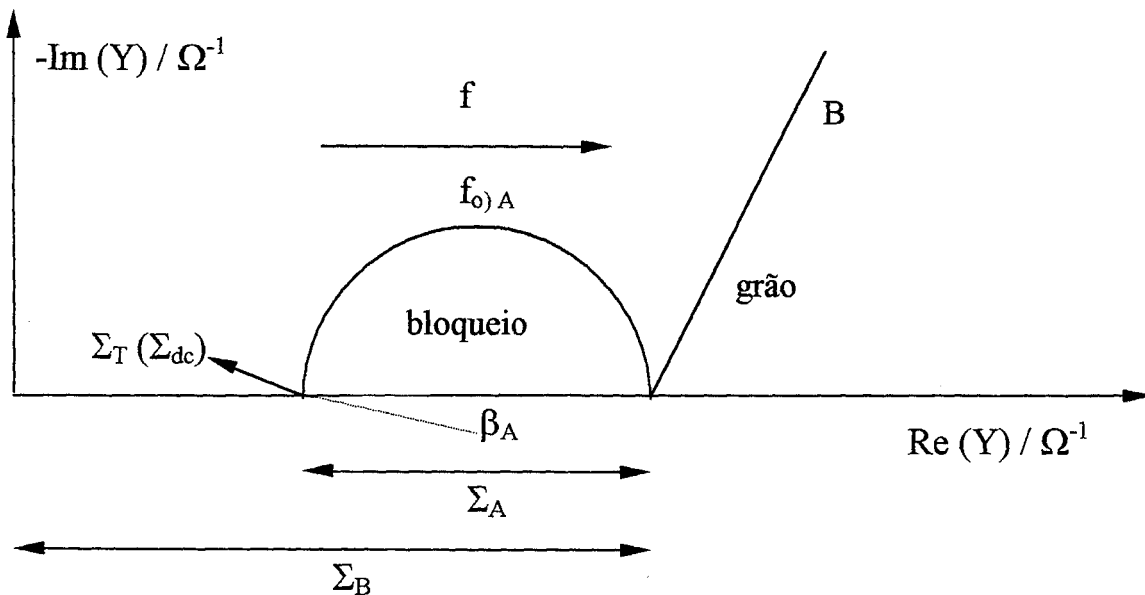


Figura II.11 - Diagrama de admitância esquemático de um sólido cerâmico policristalino. f é a frequência do sinal a.c. de medida. A resposta dos eletrodos não é mostrada.

Em admitância, a relaxação relativa ao fenômeno intragranular aparece como uma semi-reta inclinada (semi-reta B na FIG.II.11). O ângulo diferente de 90° desta semi-reta revela o comportamento não ideal da resposta. O fenômeno intergranular aparece como um semi-círculo a frequências mais baixas, o qual é também rebaixado como na representação em impedância.

a) Fenômeno intragranular

A condutância específica do material Σ_B corresponde à interseção da semi-reta B com o eixo dos reais. Através da distribuição em frequência desta semi-reta pode-se deduzir a capacitância específica C_B . As propriedades elétricas intragranulares independem do formalismo adotado: impedância ou admitância, sendo encontrado valores iguais para R, C, f_0

e β em ambas representações. Lembrando que os valores no eixo dos reais de um diagrama em admitância correspondem a condutâncias, tem-se que:

$$\Sigma_B = \frac{1}{R_1} \quad [\text{II.23}]$$

b) Fenômeno intergranular

A condutância Σ_A correspondente à relaxação intergranular pode ser calculada pela distância compreendida entre as interseções do semi-círculo A com o eixo dos reais.

A capacitância C_A associada pode ser deduzida da expressão

$$\frac{C_A 2\pi f_{0A}}{\Sigma_A} = 1, \quad [\text{II.24}]$$

onde f_{0A} é a frequência de relaxação e corresponde ao máximo do semi-círculo.

Quando a resposta do eletrólito é composta de apenas duas relaxações, situação usualmente encontrada, uma relação simples existe entre a condutância Σ_A e a resistência intragranular R_2 tirada do espectro em impedância:

$$\Sigma_A = \frac{R_2}{R_1(R_1 + R_2)}. \quad [\text{II.25}]$$

Devido à não idealidade da resposta elétrica (rebaixamento do semi-círculo), não existe uma relação simples entre as frequências de relaxação extraídas nos dois formalismos. (f_{0A} e f_{02}) e, conseqüentemente, entre as capacitâncias (C_A e C_2). Isto faz com que as representações em impedância ou admitância não sejam correspondentes. A escolha do formalismo adequado vai depender do circuito proposto para descrever o sistema. A representação em impedância é adequada para associações em série e em admitância, para associações em paralelo. Esta questão será rediscutida no capítulo III.

II.4.5- Circuito elétrico equivalente com elementos distribuídos

O comportamento não ideal dos elementos elétricos (resistores e capacitores) utilizados para descrever os fenômenos de polarização em eletrólitos sólidos tem levado alguns autores a propor circuitos elétricos compreendendo elementos distribuídos chamados

elementos de fase constante, para os quais empregaremos doravante o símbolo CPE (do inglês: constant-phase element). Os CPE's são elementos utilizados para descrever a distribuição das propriedades elétricas microscópicas. O nome CPE advém do fato de que o ângulo de fase deste tipo de elemento elétrico independe da frequência.

A consideração de uma distribuição de propriedades na descrição do comportamento elétrico de materiais foi feita pioneiramente por COLE e COLE [136] para explicar a dispersão em frequência da constante dielétrica complexa de líquidos dielétricos. COLE e COLE modificaram a expressão de Debye para a constante dielétrica complexa ϵ , admitindo uma distribuição de tempos de relaxação.

A distribuição de COLE e COLE para esta propriedade pode ser escrita como

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_S - \epsilon_{\infty})}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]}. \quad [\text{II.26}]$$

Nesta expressão τ_0 é o tempo de relaxação médio e α ($1 \leq \alpha \leq 0$), um parâmetro que descreve a largura da distribuição dos tempos de relaxação no domínio da frequência. ϵ_S e ϵ_{∞} são, respectivamente, os valores limites da constante dielétrica à baixa e alta frequência.

Por outro lado, tem sido verificado experimentalmente por vários pesquisadores que os semi-círculos rebaixados que aparecem nos espectros de impedância de eletrólitos sólidos cerâmicos seguem a seguinte expressão empírica [131, 132].

$$Z(\omega) = Z_i + \frac{R}{\left[1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0}\right)^{1-\alpha}\right]}, \quad [\text{II.27}]$$

onde:

Z_i = ponto de interseção à frequência mais alta do semi-círculo com o eixo dos reais ($Z_i = 0$ para o semi-círculo intragranular)

R = a distância entre os dois pontos de interseção do semi-círculo com o eixo dos reais

ω_0 = a frequência de relaxação

α = parâmetro relacionado ao ângulo de decentragem por⁵:

$$\beta = \frac{\alpha\pi}{2} \quad [\text{II.28}]$$

A similaridade da equação II.27 com a função de COLE e COLE (II.26) é facilmente verificada, fazendo $\omega_o = 1/\tau_o$.

O ajuste da segunda parte da equação II.27 em termos de um circuito elétrico equivalente pode ser idealizado a partir da combinação em paralelo de um resistor puro com um novo elemento – um CPE – (FIG.II.12) tendo a seguinte resposta elétrica [128, 137]:

$$Y_{\text{CPE}}^* = A(j\omega)^n \quad [\text{II.29}]$$

Fazendo isto, a impedância do circuito da FIG.II.12 é escrita como :

$$Z^* = \frac{R}{1 + RA(j\omega)^n} \quad [\text{II.30}]$$

A equivalência das equações II.27 e II.30 por ser verificada, fazendo $n = 1 - \alpha$ e considerando que o tempo de relaxação seja dado por:

$$\tau_o = (AR)^{1/n} \quad [\text{II.31}]$$

Quando $n = 1$, $\beta = 0$ (não há rebaixamento e o parâmetro A corresponde a uma capacitância pura (comparar II.30 com a expressão II.9).

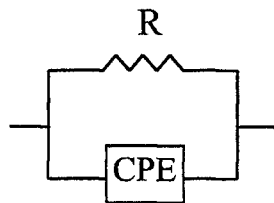


Figura II.12 - Circuito elétrico composto de um resistor R em paralelo com um CPE. Este circuito modela a resposta elétrica associada à expressão II.30

⁵ Em uma outra análise, pode-se visualizar o semi-círculo experimental (rebaixado) como resultante da rotação, do semi-círculo ideal (não rebaixado) por $\beta = \alpha\pi/2$ no sentido horário.

Uma equação análoga à II.29 foi encontrada por Warburg (1889) para a impedância de um de eletrodo controlada pelo transporte de matéria, a partir da solução da segunda lei de Fick para uma difusão unidimensional semi-infinita [135]:

$$Z_W^* = B(j\omega)^{-0,5} \quad \text{[II.32]}$$

onde B é um parâmetro que depende dos coeficientes de difusão dos íons envolvidos. Em espectroscopia de impedância eletroquímica, o elemento de circuito denominado impedância de Warburg é freqüentemente utilizado para compor os circuitos elétricos equivalentes usados na modelagem dos dados.

A expressão para Z_W^* pode ser considerada um caso especial de Z_{CPE}^* com $n=0,5$ ($\beta = 45^\circ$).

Embora os elementos de fase constante sejam empregados freqüentemente por muitos autores para o ajuste de curvas - respostas de sistemas eletroquímicos submetidos a um sinal a.c., nenhuma interpretação física geral foi ainda formulada [128, 138, 139].

II.5- Algumas observações sobre medidas em espectroscopia de Impedância

II.5.1- Identificação dos semi-círculos

Como discutido anteriormente, devido à variação da freqüência de relaxação com a temperatura (conferir FIG.II.4) muitas vezes apenas uma parte do espectro de impedância da célula pode ser medido dentro da faixa oferecida pelo equipamento. Uma das maneiras de identificar a qual fenômeno corresponde a resposta medida é através da inspeção de um diagrama como o de Schouler (FIG.II.4). No caso de sistemas desconhecidos, os seguintes testes básicos podem ser feitos para diferenciar as respostas do material daquelas dos eletrodos:

a) *Variação do fator geométrico*: as propriedades específicas do eletrólito dependem das dimensões da amostra, ao passo que as propriedades dos eletrodos lhe são independentes [131, 132].

b) *Variação da atmosfera de medida*: neste caso existe uma dependência dos fenômenos de eletrodo e, desde que seja garantida uma condução exclusivamente iônica⁶, nenhuma dependência existe para a resposta do eletrólito [132].

c) *variação da amplitude do sinal a.c.*: as propriedades específicas do eletrólito têm um comportamento perfeitamente linear dentro de uma faixa razoável de amplitudes (geralmente até 500 mV). As respostas dos eletrodos, por outro lado, são altamente dependentes deste parâmetro, especialmente para valores acima de 100 mV. Na prática o teste geralmente é feito variando-se a amplitude entre 50 e 500 mV.

II.5.2- Superposição de semi-círculos

Os semi-círculos que aparecem nos diagramas de impedância e admitância apresentam sempre alguma superposição. A importância deste recobrimento depende das frequências de relaxação correspondentes às respostas vizinhas. Tem sido admitido que quando a razão entre as frequências de relaxação é superior a 10, a separação entre as duas respostas pode ser feita com precisão e sem ambigüidade com a ajuda de vários programas de computadores [140, 141]. Muitos laboratórios possuem seus próprios programas de ajuste, embora existam alguns disponíveis no mercado (um exemplo é o EQUIVCRT [138]). Em geral tais programas fornecem os parâmetros característicos de cada relaxação, após admitir um determinado circuito elétrico equivalente para o sistema.

II.5.3- Algumas fontes de erro

Uma das fontes de erro em medidas de impedância são as respostas “parasitas” provenientes da montagem experimental e do equipamento de medida.

Um efeito indutivo parasita, por exemplo, é freqüentemente presente. Ele se sobrepõem aos fenômenos capacitivos do material na parte de alta freqüência, deslocando a resposta no sentido negativo do eixo imaginário⁷. Neste caso, o semi-círculo intragranular não

⁶ Todo eletrólito sólido possui um “domínio de ionicidade” onde a condução elétrica é predominantemente iônica. A partir de certos valores de temperatura e pressão a contribuição eletrônica começa a ser importante. Neste caso a concentração de portadores de carga dentro do sólido varia com a pressão [130].

⁷ A impedância de um indutor tem o sinal oposto à do capacitor: $Z_L^* = j\omega L$

Na convenção dos eletroquímicos a resposta indutiva aparece abaixo do eixo dos reais.

passa mais pela origem e este comportamento pode ser utilizado como critério para a existência de um erro sistemático [140, 141]

O erro devido à resposta indutiva depende da resistência da amostra, sendo geralmente detectado para valores inferiores a 600 Ω . Como a resistência do material diminui com o aumento da temperatura, para uma determinada amostra o efeito será percebido acima de um certo patamar. Em geral esta contribuição parasita não afeta a determinação da resistência do eletrólito, mas pode vir a mascarar completamente a resposta capacitiva a altas temperaturas.

O efeito indutivo pode ser modelado por um circuito RL em série com o eletrólito. Através do espectro de impedância de resistências padrões pode-se determinar os valores de R e L do circuito acima e corrigir o efeito indutivo dos espectros experimentais. A FIG.II.13 dá um exemplo de uma correção deste tipo feita por STEIL [141].

Uma maneira de reduzir os erros devido ao efeito indutivo é aumentar a resistência da amostra aumentando seu fator geométrico. Uma estudo detalhado feito por STEIL [141], entretanto, demonstrou que novos efeitos parasitas podem aparecer quando altos valores de k são utilizados. O autor estima um valor limítrofe de $k = 2\text{cm}^{-1}$, abaixo do qual os parâmetros elétricos podem ser medidos com precisão.

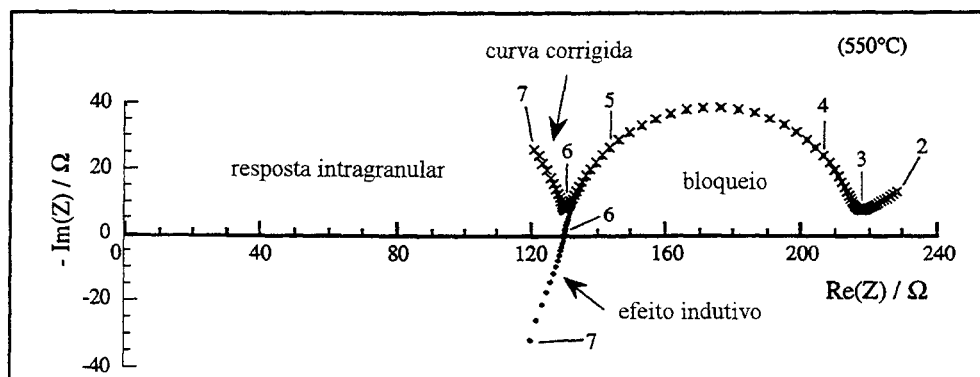


Figura II.13 - Diagrama de impedância obtido a 550 °C para uma amostra de YSZ, ilustrando a ocorrência de um efeito indutivo à alta frequência e o resultado da correção escolhida (conferir texto) [141].

Capítulo III

Alguns tópicos sobre a condução iônica e o bloqueio de portadores de carga em soluções sólidas de zircônia

III.1- Introdução

As primeiras evidências experimentais sobre o caráter iônico da condução elétrica de certos óxidos datam do final do século passado. FARADAY em 1839 já chamava a atenção para a condutividade elétrica elevada de PbF_2 e Ag_2S no estado sólido, contudo a confirmação experimental do fenômeno deve-se a WARBURG (1884) e HABER (1904) que demonstraram, respectivamente, a condução do íon Na^+ em vidros e a eletrólise de BaCl_2 sólido [142].

Em 1899, NERNST evidencia as propriedades eletrolíticas de zircônias “dopadas” ao detectar a evolução de O_2 sob passagem de corrente elétrica [25, 143]. Com estas cerâmicas, NERNST constrói um dispositivo para produção de luz – conhecido como “*Nernst glower*” – que constitui a primeira aplicação prática de eletrólitos sólidos [143, 144].

Os estudos posteriores demonstraram que os sólidos condutores iônicos, não obstante apresentem valores de condutividade comparáveis àqueles de soluções eletrolíticas e sais fundidos, possuem algumas propriedades muito diferentes:

- i) a condução no estado sólido em geral deve-se a um só tipo de íon;
- ii) em certas condições os eletrólitos sólidos podem apresentar uma condução eletrônica adicional.

A compreensão destas propriedades e a descrição dos mecanismos de transporte iônico em sólidos vieram mais tarde com o desenvolvimento da “Teoria de Defeitos em Cristais”. Esta teoria, consolidada por KRÖGER e VINK (1956), baseia-se no conceito de defeitos pontuais introduzidos por JOFFE (1923) e nas idéias de desordens atômicas de FRENKEL (1926), e SCHOTTKY e WAGNER (1931) [26, 130, 145].

A primeira descrição do mecanismo de transporte em soluções sólidas de zircônia foi proposta por WAGNER (1943) [25, 146] que sugeriu a existência de defeitos do tipo vacâncias aniônicas, os quais seriam responsáveis pela condução do íon oxigênio. Estas

vacâncias seriam defeitos extrínsecos introduzidos na rede para compensar a substituição dos cátions da matriz por cátions de menor valência. O modelo foi confirmado por HUND em 1952 [25, 147] através de medidas de raios X e de densidades por picnometria.

Muitos trabalhos subseqüentes confirmaram a existência de vacâncias na rede aniônica da zircônia e evidenciaram os baixos coeficientes de difusão dos cátions (pelo menos 10^6 vezes menor do que dos ânions [23, 24]). Medidas de número de transporte revelaram que em soluções sólidas de zircônia com cátions dopantes de valência fixa a condução é puramente iônica numa larga faixa de temperatura e pressão de oxigênio [10, 23, 130].

Em 1957, KIUKKOLA e C. WAGNER [25, 144, 148] utilizam estas singulares propriedades da zircônia estabilizada para a construção de células galvânicas destinadas a medir propriedades termodinâmicas em óxidos.

Os anos 60 foram marcados por um grande avanço tecnológico envolvendo eletrólitos sólidos óxidos. Apareceram os sensores de oxigênio, dispositivos destinados a medir e controlar a pressão parcial de oxigênio em sistemas gasosos e a atividade de oxigênio dissolvido em líquidos e metais fundidos. A necessidade de novas e melhores fontes de energia elétrica, requerida especialmente pelas aplicações espaciais, levaram ao desenvolvimento das células de combustível a eletrólito sólido óxido [144, 149].

É importante ressaltar que as soluções sólidas do dióxido de zircônio e outros sistemas óxidos de estrutura fluorita apresentam valores de condutividade apreciáveis apenas a temperaturas suficientemente elevadas (acima de 300°C). Nas aplicações práticas as temperaturas de trabalho se situam geralmente entre 600 e 1000°C , condição que impõem algumas dificuldades tecnológicas e custos elevados de operação. A partir dos anos 60 muitos esforços têm sido empreendidos para resolver estes problemas, buscando compreender melhor os mecanismos de condução iônica, e a cinética das reações interfaciais eletrólito-eletrodos.

A importância das reações interfaciais em aplicações envolvendo eletrólitos sólidos foi mundialmente reconhecida durante a realização em 1975 de uma conferência internacional destinada exclusivamente aos “processos de eletrodos em iônica do estado sólido” [150].

A introdução da *espectroscopia de impedância* aplicada a eletrólitos sólidos por BAUERLE (1969) [129] além de permitir um estudo mais detalhado sobre as polarizações

de eletrodos, revelam um outro aspecto importante no fenômeno de condução iônica destes materiais: a influência de impurezas e da microestrutura na condutividade total do eletrólito, principalmente a baixas temperaturas.

Contando com grande avanço na ciência de materiais e em técnicas de caracterização, o interesse tecnológico por eletrólitos sólidos (tanto cerâmicos quanto poliméricos) renasce fortemente no fim da década de 80, motivado principalmente pela busca de geradores alternativos de energia que reunissem eficiência e baixos níveis de poluição. Neste contexto, muitas questões envolvendo as soluções sólidas de zircônia têm sido revistas e aprofundadas.

A seguir faremos uma rápida abordagem das propriedades de condução iônica de soluções sólidas de zircônia. Numa primeira parte, apresentaremos os principais fatores que influenciam a condutividade iônica intrínseca. No item seguinte, abordaremos o *fenômeno de bloqueio* de íons nos contornos de grão e outras superfícies internas e o formalismo adequado em cada caso para extrair os parâmetros elétricos de medidas de espectroscopia de impedância.

III.2- Condutividade intrínseca da zircônia

A maior parte dos resultados sobre condutividade iônica da zircônia refere-se às soluções sólidas contendo óxidos que estabilizam a fase cúbica tipo fluorita: CaO, MgO, Sc₂O₃, Y₂O₃, óxidos de terras-raras e In₂O₃ [23]. A influência de outros óxidos como SiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅, Fe₂O₃ e TiO₂ tem também sido avaliada em sistemas ternários, geralmente envolvendo Y₂O₃.

A condutividade iônica intrínseca da zircônia mostra uma nítida dependência em relação à natureza do dopante, bem como de sua concentração. Outros fatores que podem influenciar são o nível de impureza e a história térmica do material. Estes aspectos serão tratados separadamente a seguir, após uma breve consideração teórica sobre a condução iônica em óxidos.

II.2.1- Condução iônica em óxidos

A condutividade elétrica de um sólido é a soma das condutividades parciais de cada tipo de portador de carga, íons ou elétrons:

$$\sigma = \sum_j \sigma_j . \quad [\text{III.1}]$$

Cada condutividade parcial pode ser expandida na seguinte relação:

$$\sigma = C_j Z_j q \mu_j , \quad [\text{III.2}]$$

onde C_j é a densidade de portador do tipo j (por m^3), $Z_j q$ é sua carga efetiva (C) e μ_j sua mobilidade no sólido ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$). A contribuição de cada espécie de portador é dada pela expressão:

$$t_j = \sigma_j / \sigma , \quad [\text{III.3}]$$

onde t_j é referido como o número de transporte.

Consideraremos apenas a situação onde a contribuição eletrônica pode ser negligenciada e a condutividade medida deve-se exclusivamente ao transporte de íons (domínio de ionicidade).

O movimento iônico é descrito geralmente pelo processo de salto ativado [24, 130] para o qual o coeficiente de difusão é dado por

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) = \gamma(1-c)a^2 \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_m}{kT}\right) , \quad [\text{III.4}]$$

onde a é a distância do salto, η_0 a frequência de tentativas e ΔG_m a energia livre de ativação da migração. O fator $(1-c)$ define o número de sítios desocupados e γ inclui efeitos geométricos e de correlação. Uma vez que a mobilidade é dada por:

$$\mu = \frac{qD}{kT} , \quad [\text{III.5}]$$

a expressão III.2 para a condutividade iônica fica:

$$\sigma_{ion} = \gamma \left(\frac{Nq^2}{kT} \right) c(1-c) Z a^2 \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_m}{kT}\right) . \quad [\text{III.6}]$$

Na expressão III.5 a densidade de portadores de carga foi considerada igual a Nc , onde N é a densidade de sítios iônicos na sub-rede de interesse.

A expressão III.5 é geralmente apresentada na forma:

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_o}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right), \quad [III.7]$$

onde o termo σ_o inclui todos os parâmetros acima mais o termo entrópico ($\Delta S_m/k$) considerado não depender da temperatura. ΔH_m é a entalpia de ativação do processo de migração.

III.2.2 - Influência da concentração de dopante

A existência de um máximo nas isotermas de variação da condutividade em função do teor de dopante foi verificado em vários sistemas. Alguns exemplos são mostrados na FIG.III.1. O máximo em condutividade geralmente é acompanhado por um mínimo em energia de ativação [154].

O máximo em condutividade parece coincidir com o teor mínimo para estabilizar a fase cúbica e tal associação foi feita por alguns autores [23, 25, 151, 152]. O fator estrutural, entretanto, não explica o comportamento análogo verificado em soluções sólidas de céria e tória onde apenas a fase cúbica é estável [153, 154].

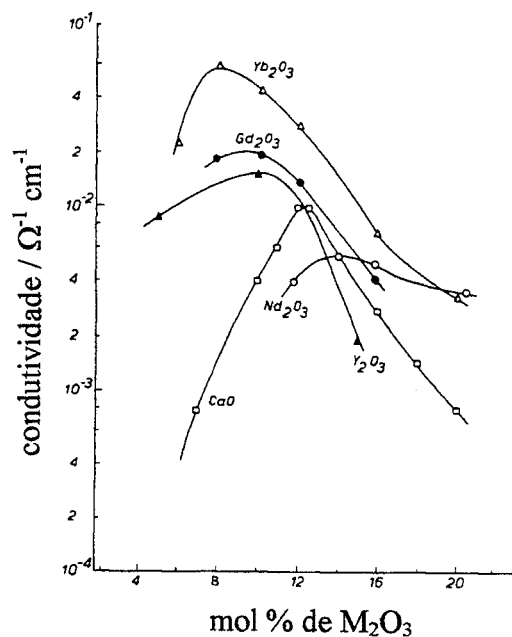


Figura III.1- Variação da condutividade iônica com o teor de dopante para várias soluções sólidas de zircônia (T = 800°C).

STRICKLER e CARLSON (1965) [152] demonstraram que para uma dada concentração de óxido estabilizador, a condutividade do sistema $(ZrO_2)-(M_2O_3)$ é uma função decrescente do raio iônico de M^{3+} . Os resultados foram confirmados posteriormente por STAFFORD e colaboradores [161] através de medidas a. c. Eles demonstraram que a $450^\circ C$ a condutividade diminui uma ordem de grandeza quando se passa de Yb_2O_3 ($r_{Yb^{3+}} = 0,86 \text{ \AA}$) a Nd_2O_3 ($r_{Nd^{3+}} = 1,04 \text{ \AA}$), ao passo que a energia de ativação aumenta de 1,06 a 1,2 eV. (FIG.III.3).

Tem sido postulado que para cátions dopantes isoeletrônicos a resistência elétrica da cerâmica diminui à medida que o raio iônico aproxima-se do raio do zircônio [23, 162]. Isto explica as superiores propriedades elétricas obtidas com o óxido Sc_2O_3 ($r_{Sc^{3+}}=0,81 \text{ \AA}$ e $r_{Zr^{4+}}=0,78 \text{ \AA}$ (número coordenação=7) ou $0,84 \text{ \AA}$ (número de coordenação=8))¹ em relação aos demais trióxidos usados como dopantes [151, 152, 162].

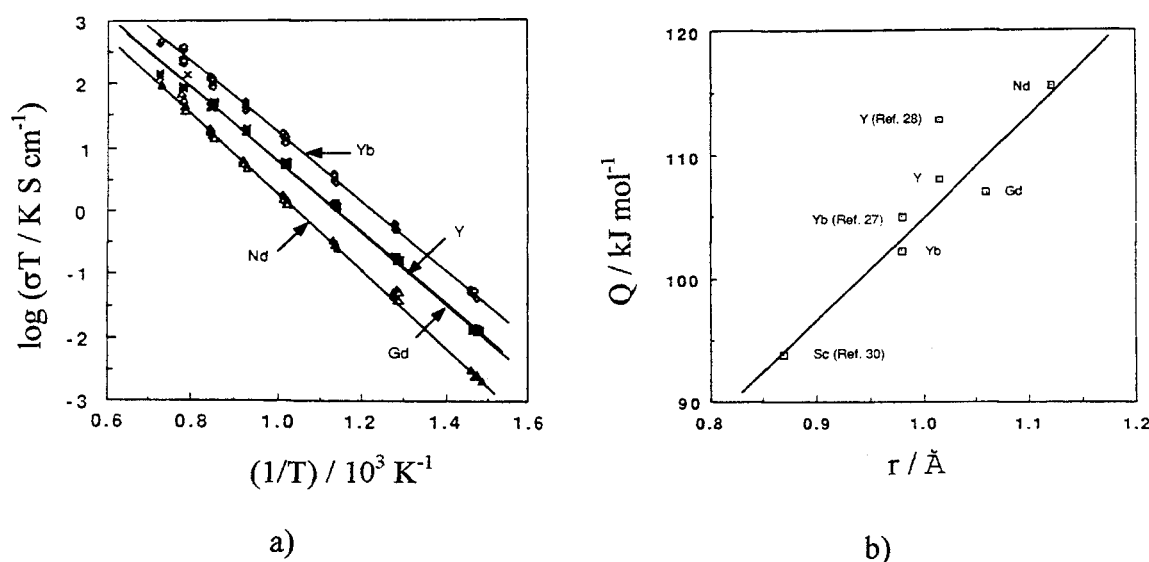


Figura III.3- a) Variação da condutividade específica de diferentes sistemas binários do tipo $(ZrO_2)_{0,88} (M_2O_3)_{0,12}$ em coordenadas de Arrhenius. (A curvatura a altas temperaturas foi ignorada) [161].

b) Energia de ativação em função do raio iônico do dopante [161].

¹ Segundo a tabela de raios iônicos de SHANNON [163].

Acredita-se que o tamanho do dopante influencie: 1) a facilidade da troca íon oxigênio -vacância devido a um fator estérico (grandes cátions bloqueiam mais eficientemente o movimento da vacância); 2) a energia de ligação da vacância à rede (uma parte desta energia deve-se à deformação da rede causada pela diferença entre os raios do cátion dopante e o cátion da matriz) [23, 154, 161].

Em relação à carga do íon, sistemas contendo cátions trivalentes possuem condutividades mais elevadas do que sistemas com cátions divalentes [23, 144].

III.2.4- Influência da história térmica

O tratamento térmico ao qual a cerâmica foi submetida em geral exerce forte influência sobre a microestrutura e, conseqüentemente, sobre as propriedades finais. Ele compreende as velocidades de aquecimento e resfriamento, temperatura e tempo de sinterização.

Um estudo sistemático sobre a relação microestrutura-propriedades elétricas em zircônias estabilizadas foi conduzido por BERNARD [160]. Neste estudo foi demonstrado que a história térmica exerce forte influência sobre a condutividade da zircônia, sobretudo em relação à contribuição intergranular.

A densidade da amostra também influencia a condutividade específica e a densidade da cerâmica [132, 160]. A FIG.III.4 mostra a evolução das condutividades intragranular (σ_{bulk}) e total ($\sigma_{\text{d.c.}}$) com a porosidade determinadas por STEIL, THEVENOT e KLEITZ [164] para o sistema YSZ (8 mol % Y_2O_3). A partir destes dados a seguinte relação empírica pôde ser determinada:

$$\sigma_{\text{bulk}} = \sigma_{\text{bulk}}^0 (1-P)^{2,74}, \quad \text{[III.8]}$$

onde P = porosidade e σ_{bulk}^0 é a condutividade específica para a amostra densa.

Alguns trabalhos demonstraram que um resfriamento brusco (efeito têmpera - “quenching”) pode melhorar as propriedades de condução iônica em soluções sólidas de zircônia [157, 160, 165]. BERNARD [160] registra um ganho de 73 % na condutividade intragranular do sistema ZrO_2 - 8 mol % Yb_2O_3 após têmpera. BADWAL *at. al* [166] encontraram uma dependência da condutividade intragranular da zircônia tetragonal contendo

2,9 mol% Y_2O_3 com a temperatura de resfriamento. Os diagramas de impedância a $350^\circ C$ para as taxas estudadas são reproduzidos na FIG.III.5. Um ganho de 26 % em condutividade é observado entre uma amostra resfriada lentamente ($50^\circ C h^{-1}$) e uma amostra resfriada bruscamente.

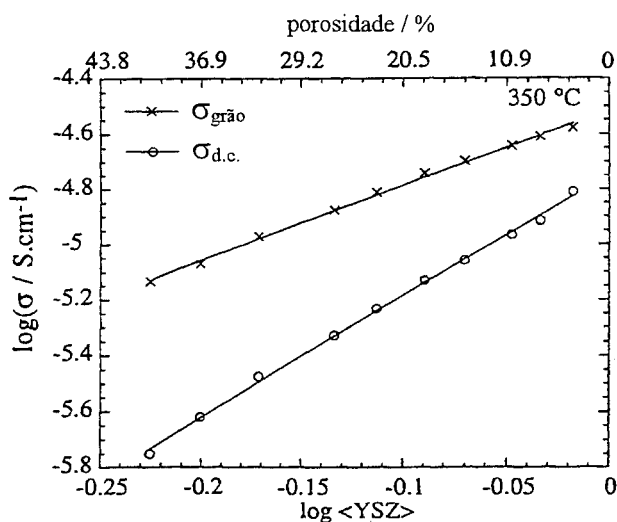


Figura III.4- Variação da condutividade volumétrica ($\sigma_{gr\grave{a}o}$) e total ($\sigma_{d.c.}$) a $350^\circ C$ do sistema $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ em função da porosidade [164].

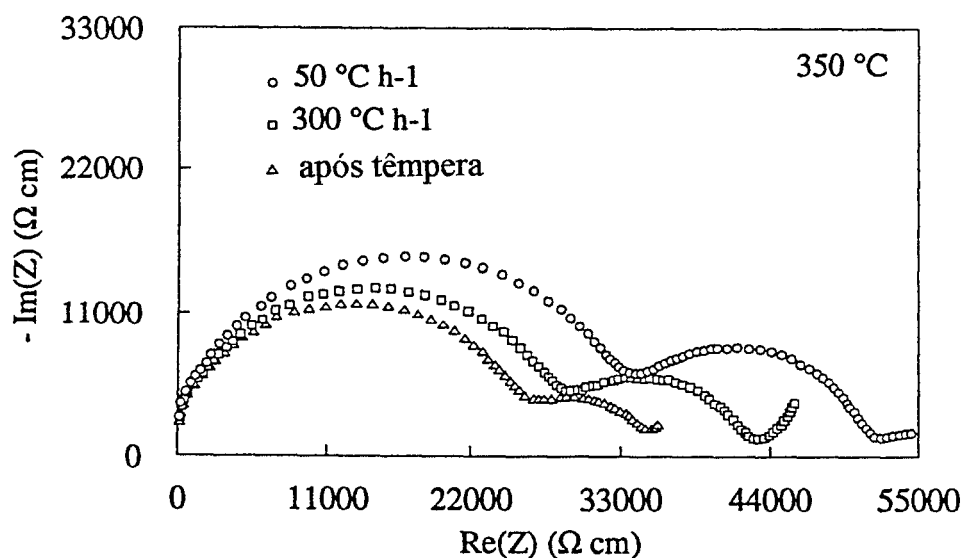


Figura III.5- Evolução do diagrama de impedância do sistema $ZrO_2 + 8 \text{ mol } \% Y_2O_3$ a $350^\circ C$ em função da taxa de resfriamento [117, 166].

O efeito de têmpera, entretanto, desaparece quando a amostra é submetida a tratamentos térmicos suplementares a altas temperaturas [160, 165].

III.2.5 - Influência do teor de impurezas

Embora a influência maior das impurezas se faça sentir na resposta elétrica intergranular, alguns efeitos foram registrados sobre a condutividade específica.

SCHOULER [131] observou que a adição de 2% de SiO₂ ao sistema ZrO₂-9 mol% Y₂O₃ aumenta a resistência específica 60 vezes a 600°C, enquanto a energia de ativação passa de 1,13 a 1,57 eV. A temperatura de mudança da energia de ativação é proporcional ao teor em SiO₂. O fato foi explicado considerando uma dissolução de SiO₂ na matriz, através da reação:



A introdução de Si⁴⁺ em sítios intersticiais (Si_i⁴⁺) seria acompanhada pela ocupação de vacâncias de íons oxigênicos (O_o^{··}), diminuindo o número de defeitos responsáveis pela condução iônica.

O efeito da adição de alumina sobre as propriedades elétricas do sistema zircônia-ítria é de especial interesse uma vez tendo sido comprovado o seu efeito benéfico sobre as propriedades mecânicas. Em geral tem sido demonstrado uma diminuição da condutividade específica com o teor de Al₂O₃ [117, 167-169].

O uso de óxidos como Fe₂O₃ [160, 170, 171], Bi₂O₃ [170] e TiO₂ [171] como aditivos de sinterização pode igualmente afetar a condutividade específica. Os estudos em geral são feitos sobre o sistema zircônia-ítria. A maioria dos trabalhos reporta um aumento na resistência específica com o teor de aditivo. BERNARD [160], entretanto, registra um ganho de 20 % em condutividade a 400°C com a adição de 1 mol % de Fe₂O₃ sobre a solução contendo 9 mol % .

III.3- Resposta elétrica intergranular

Um dos grandes méritos do trabalho de BAUERLE [129] (conferir item II.4.3) foi o de revelar através de medidas de impedância que os contornos de grão em amostras de zircônias sinterizadas oferecem uma resistência adicional à condução iônica. A queda ôhmica

A FIG.III.6 ilustra claramente o efeito de interfaces entre grãos sobre a resposta elétrica de um eletrólito cerâmico. O espectro de impedância de um monocristal (FIG.III.6.a) mostra apenas um semi-círculo de resistência R_1 (R_{bulk}) para a relaxação do eletrólito². Já o espectro de uma pastilha sinterizada de mesma composição (FIG.III.6.b.), apresenta além de um semi-círculo de resistência R_1 (R_{bulk}) um semi-círculo “extra” de resistência R_2 (R_{jg}). Para o material policristalino (FIG.III.6.b.) é a resistência total: $R_1 + R_2$ ($R_{\text{bulk}} + R_{\text{jg}}$), que deverá ser levada em conta nas aplicações como eletrólito.

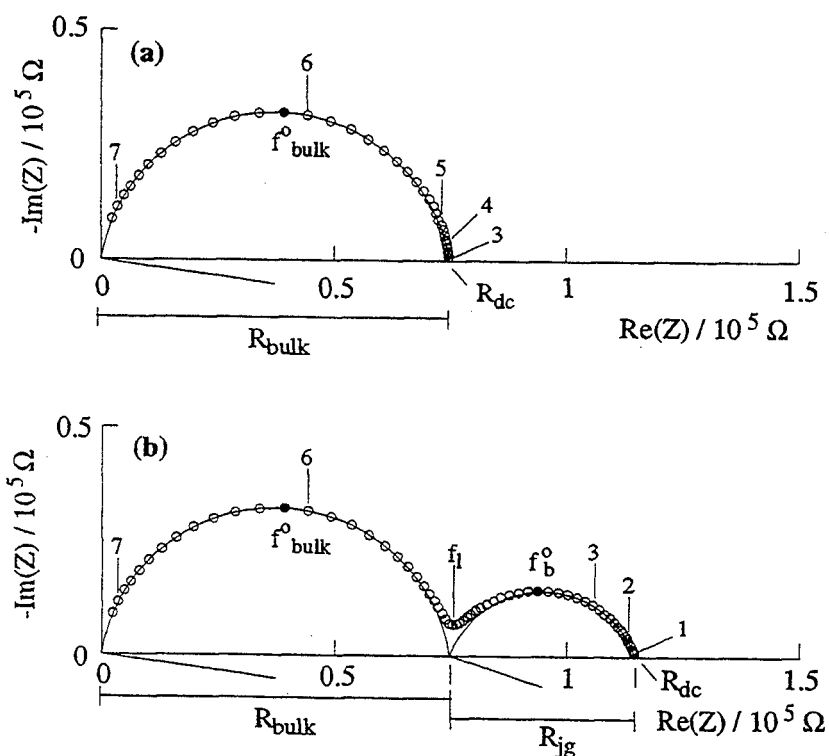


Figura III.6- Diagramas de impedância da zircônia totalmente estabilizada (10 mol % Y_2O_3) a $415^\circ C$, ilustrando o efeito das interfaces internas [181]. a) monocristal; b) pastilha sinterizada. (Os números nas curvas indicam o logaritmo da frequência do sinal de medida).

² As respostas relativas aos eletrodos foram excluídas dos espectros para melhor visualização.

Na representação em admitância (FIG.III.7) dizemos que a condutância da amostra policristalina ($\Sigma_{d.c.}$) é menor do que a condutância do monocristal (Σ_g) por uma quantidade igual à Σ_b ($\Sigma_g - \Sigma_{d.c.}$) devido ao bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão.

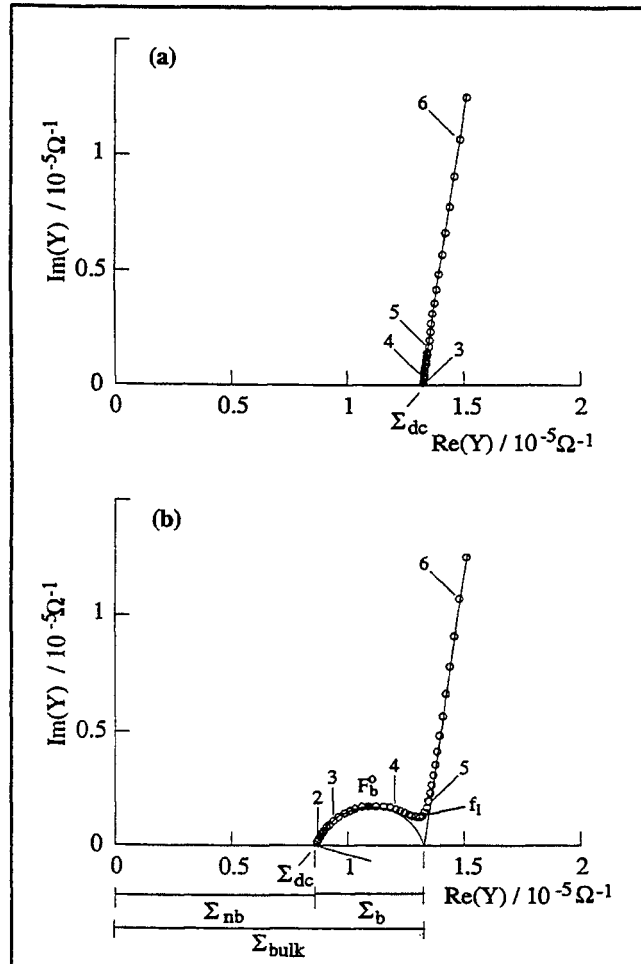


Figura III.7- Diagramas de admitância correspondentes aos diagramas de impedância da FIG.III.6 [181]. a) monocristal; b) pastilha sinterizada.

BAUERLE observou que a relaxação de contorno de grão dependia do teor de impurezas, sendo muito pequena para materiais de alta pureza. Nos materiais menos puros, o autor detectou a presença de uma segunda fase nos contornos de grãos constituída principalmente de silício e cálcio.

Resultados obtidos em diferentes laboratórios [19, 117, 131, 132, 160, 170-175] demonstraram que a resposta intergranular depende fortemente da natureza e teor de impurezas, confirmando as observações prévias de BAUELER.

IOFFE e colaboradores [176] demonstraram, entretanto, que mesmo em sistemas de alta pureza uma resposta intergranular existe a qual é dependente do tamanho de grão. Esta influência foi estudada posteriormente por BERNARD [160] e outros pesquisadores [164, 173, 177, 178]. Embora diferentes explicações tenham sido formuladas, ficou comprovado que, na ausência de uma contribuição importante devido à presença de segunda fase precipitada, a relaxação intergranular está associada a propriedades específicas da região de contornos de grão [122, 126, 173, 177] e/ou do próprio contato físico entre os grãos [132, 160, 164].

Outras informações importantes sobre o fenômeno intergranular são:

- a resposta diminui com a temperatura até se anular a uma temperatura T_0 , a partir da qual apenas a contribuição intragranular é medida [24, 131-134, 160, 177];

- além de impurezas e tamanho de grão, a porosidade [117, 132, 160, 164] e a taxa de resfriamento [117, 122, 160, 166, 177, 179, 180] alteram a resposta elétrica intergranular;

- microfissuras [133, 134, 140, 181] e “vazios” existentes na região de contato entre dois monocristais [132, 134, 181], similarmente aos contornos de grão, oferecem uma resposta elétrica adicional à resposta intragranular.

III.3.2- Modelos para a resposta intergranular

O fenômeno de relaxação intergranular é, portanto, sensível à microestrutura da cerâmica. Existem na literatura várias interpretações para descrever esta dependência, as quais conduzem a circuitos elétricos equivalentes diferentes para modelizar os dados de impedância do eletrólito. Dois tipos principais de observações microscópicas fundamentam a maioria das interpretações:

- traços de segunda fase, geralmente vítrea, precipitada entre os contornos de grãos [116, 117, 120, 121, 129, 170, 172, 179, 180, 182];

- segregação de íons dopantes e impurezas nas sub-superfícies de contornos de grãos [114, 117-122, 183].

Em ambos os casos um aumento na resistência local é previsto. As fases precipitadas, contendo geralmente sílica, são menos condutoras do que a zircônia. O enriquecimento de soluto estaria associado à diminuição da concentração e mobilidade de vacâncias de oxigênio nas sub-superfícies de contornos de grãos [184].

Os modelos são classificados genericamente como: a) modelo “em série” ou “químico”; b) modelo “em paralelo” ou “geométrico”.

III.3.2.1- Modelo “em série”

Este modelo foi desenvolvido primeiramente por BAUERLE [129] que propôs uma descrição micrográfica para a região de contato entre dois grãos na zircônia policristalina segundo o esquema dado na FIG.III.8.a :

- uma faixa onde ocorre o contato direto entre os grãos, livre de impurezas precipitadas;
- faixas onde uma segunda fase à base de impurezas e, portanto de baixa condutividade (regiões escuras), é inserida entre os grãos.

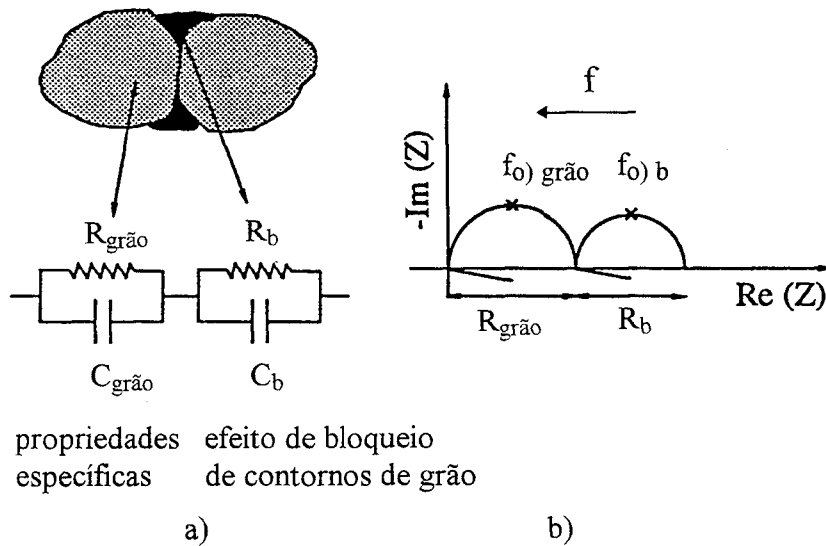


Figura III.8- Modelo “em série”: a) descrição microscópica, circuito equivalente; b) diagrama de impedância correspondente.

O circuito elétrico equivalente a esta interpretação é dado na FIG.III.8.a . Ele é constituído pela associação “em série” de dois circuitos R-C em paralelo: um representando a condução dentro dos grãos e outro representando a condução através da região de contorno. Como já descrito anteriormente, neste modelo:

- $R_{\text{grão}}$ e $C_{\text{grão}}$ correspondem à resistência e capacitância específicas do eletrólito;
- R_b é a resistência de “constricção” das linhas de corrente nas regiões de contato direto entre os grãos;
- C_b corresponde à capacitância associada à fase de impurezas precipitada nos contornos de grão.

O modelo “em série” é o mais utilizado, entretanto algumas diferenças existem na interpretação física da resistência do semi-círculo de contorno de grão (R_b):

- CHU e SEITZ [173] propuseram que R_b equivale à resistência do material precipitado entre os grãos, o qual teria uma resistividade própria ρ_b , superior à resistividade do eletrólito. Neste caso R_b está relacionada à ρ_b pela expressão clássica:

$$R_b = \rho_b \frac{L_b}{S_b} \quad , \quad \text{[III.10]}$$

onde L_b e S_b são a espessura e superfície médias da fase de impureza. Nesta interpretação está sendo assumido implicitamente que a fase intermediária forma um filme contínuo recobrendo todo o grão [175];

- para sistemas de baixo teor de impurezas, alguns autores defendem a existência de camadas nas sub-superfícies dos contornos de grão as quais teriam uma resistividade ρ_b superior à resistividade do interior dos grãos. Estas camadas menos condutoras são atribuídas à regiões de carga espacial, supostas existir nos contornos de grão [177, 126, 127] e/ou a camadas de segregação de soluto [114, 122, 177, 184]. Também nesta interpretação as camadas menos condutoras são contínuas e, portanto, estão “em série” com a condução através do interior dos grãos;

VAN DIJK e BURGGRAAF [184] introduziram o modelo conhecido como “Brick Layer” , o qual é essencialmente um modelo “em série” , mas que através de certas

considerações leva ao cálculo de uma condutividade “microscópica” ou “específica” para os contornos de grãos. Os autores esquematizam a microestrutura do eletrólito como ilustrado na FIG.III.9 . Os grãos são considerados como cubos de arestas d_g separados por contornos de grão de espessura δ_b , de composição homogênea e repartidos uniformemente ao longo dos grãos (o teor de impurezas é considerado muito baixo).

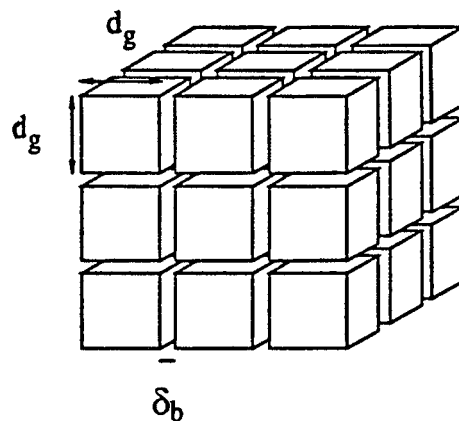


Figura III.9- Modelo “Brick-Layer”: descrição microscópica.

Admite-se que apenas as superfícies normais ao campo elétrico aplicado contribuam para a resposta. Assim, os autores definem:

a) uma condutividade “macroscópica” intergranular:

$$\sigma_b^{\text{mac}} = \frac{L}{R_b S} \quad \text{[III.11]}$$

onde L e S são a espessura e área da amostra, respectivamente.

b) uma condutividade “microscópica” ou “específica” intergranular:

$$\sigma_b^{\text{mic}} = \sigma_b^{\text{mac}} \frac{\delta_b}{d_g + \delta_b} \quad \text{[III.12]}$$

considerando que $\delta_b \ll d_g$ III.12 fica:

$$\sigma_b^{\text{mic}} = \sigma_b^{\text{mac}} \frac{\delta_b}{d_g}, \quad [\text{III.13}]$$

c) uma capacitância associada aos contornos de grão:

$$C_b = \epsilon_o \epsilon_b \frac{d_g S}{\delta_b L}, \quad [\text{III.14}]$$

onde ϵ_b é a constante dielétrica da região de contornos de grão.

A natureza da camada de contornos de grão foi atribuída posteriormente à regiões de carga espacial ou de segregação de íons dopantes [177].

A avaliação dos parâmetros elétricos do modelo “em série” deve ser feita a partir da análise do espectro representado em *impedância* (FIG.III.8.b).

III.3.2.2- Modelo “em paralelo”

SCHOULER e colaboradores [131] propuseram um modelo diferente para o bloqueio de íons nos contornos de grão conhecido como modelo “em paralelo”, o qual foi avaliado sistematicamente e ampliado mais tarde por BERNARD [132, 160].

Estes autores admitem que os portadores de carga são separados em duas categorias (conferir esquema da FIG.III.10.a):

1) Aqueles que atravessam as regiões de contornos de grão onde há contato íntimo entre os grãos.

2) Aqueles que são bloqueados devido à presença de regiões impermeáveis à condução iônica: segunda fase precipitada, poros, incoerência entre grãos, microfissuras.

É assumido, portanto, que a região de contato direto entre os grãos não oferece uma resistência adicional em série. A presença do “bloqueador” por outro lado leva a dois efeitos:

- alteração da distribuição das linhas de corrente em torno do bloqueador;
- “aprisionamento” dos portadores de carga em “zonas de bloqueio” dispostas de ambos os lados do bloqueador.

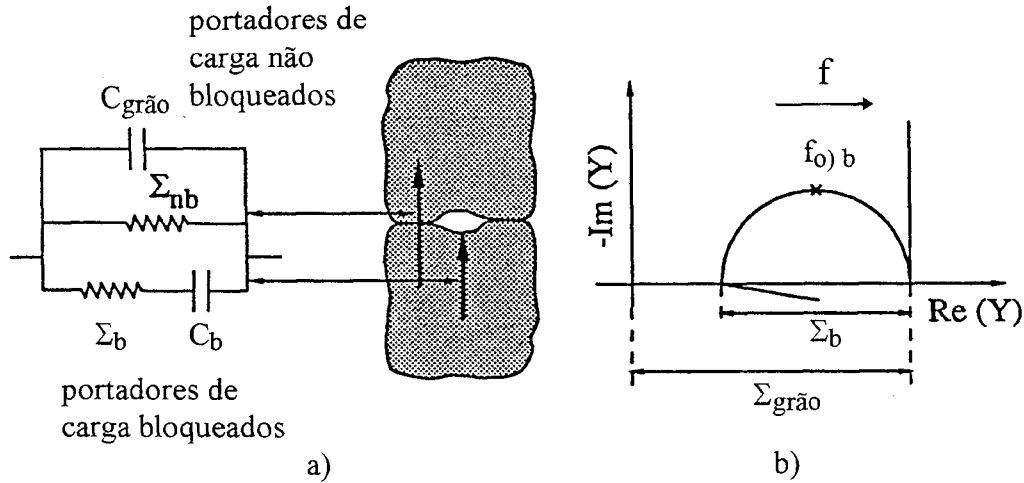


Figura III.10- Modelo “em paralelo”: a) descrição microscópica, circuito equivalente; b) diagrama de admitância correspondente.

O circuito elétrico equivalente a esta interpretação é dado na FIG.III.10.a. Ele associa duas ramificações “em paralelo” para representar os dois caminhos de condução. A condução pela zona de bloqueio é modelada por uma capacitância C_b (representando o bloqueador), a qual está em série com a condutância Σ_b (representando a população de íons bloqueados). Em paralelo a este arranjo está a condutância Σ_{nb} que representa a população de íons não bloqueados. E, finalmente, uma capacitância $C_{grão}$, em paralelo com todos estes fenômenos, representa a capacitância da matriz.

À alta frequência, a capacitância do bloqueador é curto-circuitada e a condutância medida é igual à soma das duas condutâncias: é a condutância específica da matriz ($\Sigma_{grão}$), dada por:

$$\Sigma_{grão} = \Sigma_{nb} + \Sigma_b \quad [II.15]$$

$\Sigma_{grão}$ representa a condutância na ausência de qualquer fenômeno de bloqueio, ou seja, ela corresponde à condutância do monocristal.

A condutância não bloqueada Σ_{nb} é a condutância do material em corrente contínua $\Sigma_{d.c.}$.

Neste modelo, a fração de íons bloqueados é definida pelo volume total das “zonas de bloqueio” (FIG.III.11). Este por sua vez é definido pela alteração das linhas de corrente em torno do bloqueador (FIG.III.11.b). Isto explica a diminuição da resposta elétrica intergranular com o aumento da temperatura [181].

Para o modelo “em paralelo” os resultados experimentais são mais corretamente avaliados a partir da representação em admitância (FIG.III.10.b). Na prática, entretanto, o ajuste da semi-reta referente ao fenômeno intragranular apresenta algumas dificuldades. Para esta resposta, portanto, os parâmetros elétricos são muitas vezes calculados a partir do diagrama em impedância, visto que eles são iguais nos dois formalismos.

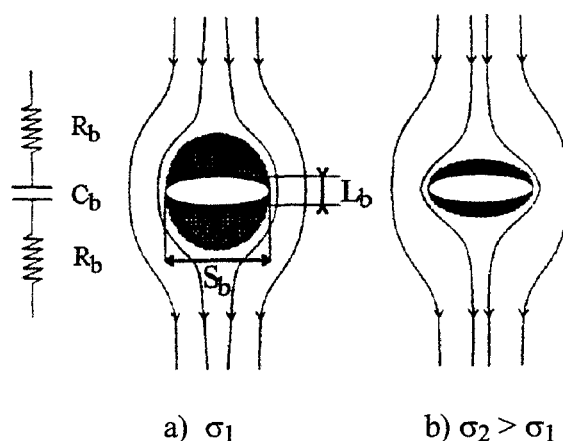


Figura III.11- Esquema ilustrando a alteração das linhas de corrente em torno de um “bloqueador” [181]: a) formação de espaços isolados (zonas de bloqueio) de ambos os lados do bloqueador; b) um aumento na condutividade da matriz resulta em menores “zonas de bloqueio”.

III.3.3- Análise do modelo “em paralelo”

III.3.3.1- Cálculo de parâmetros adimensionais

a) O fator de bloqueio - α_R

No modelo “em paralelo” o fenômeno intergranular é descrito em termos de portadores de carga sendo bloqueados em determinadas superfícies internas as quais se

mostram impermeáveis à migração. A intensidade deste bloqueio pode ser medida pelo “fator de bloqueio” α_R que equivale à fração de íons bloqueados, sob determinadas condições de medida, em relação ao número total de íons móveis na amostra [132-134, 160].

O fator de bloqueio é definido pela razão entre a condutância bloqueada Σ_b e a condutância da matriz $\Sigma_{gr\tilde{a}o}$, avaliadas do diagrama em admitância:

$$\alpha_R = \frac{\Sigma_b}{\Sigma_{gr\tilde{a}o}} \quad [III.16]$$

Ele pode ser calculado também a partir do espectro em impedância, através da relação

$$\alpha_R = \frac{R_b}{R_{gr\tilde{a}o} + R_b} \quad [III.17]$$

Esse parâmetro possui uma propriedade muito importante: ele é independente do fator geométrico da amostra. Isto permite que ele seja utilizado para comparar resultados provenientes de fontes diferentes e também de medidas onde o fator geométrico não pode ser avaliado com precisão [133].

b) Razão capacitiva - α_C

Um outro parâmetro adimensional utilizado no modelo “em paralelo” é a razão entre as capacitâncias do bloqueador e da matriz denominado “razão capacitiva” α_C :

$$\alpha_C = \frac{C_b}{C_{gr\tilde{a}o}} \quad [III.18]$$

c) Razão de frequência - α_F

BERNARD [160] trabalhando com amostras de YSZ de tamanhos de grão entre 0,8 e 16 μm encontrou que α_R e C_b (capacitância do bloqueador) diminuíam proporcionalmente com o tamanho de grão (FIG.III.12).

Esta relação pode ser traduzida em termos da razão entre os parâmetros adimensionais α_R e α_C :

$$\frac{\alpha_R}{\alpha_C} = \frac{\sum_b C_{gr\tilde{a}o}}{C_b \sum_{gr\tilde{a}o}} \quad [III.19]$$

Das equações de relaxação básicas podemos escrever as seguintes relações (conferir item II.4.4):

$$\frac{C_{gr\tilde{a}o} 2\pi f_{o)gr\tilde{a}o}}{\sum_{gr\tilde{a}o}} = 1 \quad [III.20]$$

$$\frac{C_b 2\pi f_{o)b}}{\sum_b} = 1 \quad [III.21]$$

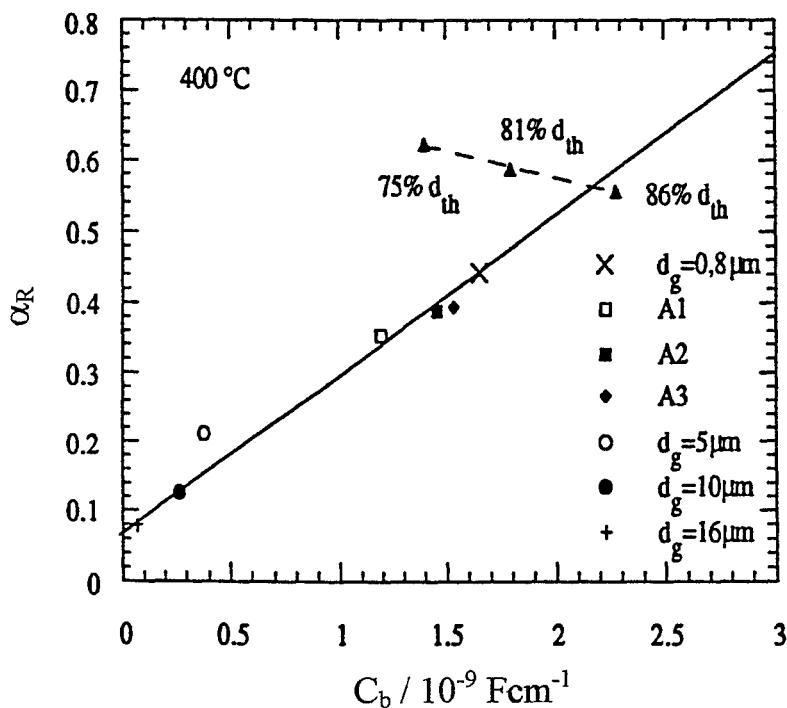


Figura III.12- Diagramas de BERNARD [160]. Fator de bloqueio (α_R) em função da capacitância de contorno de grão (C_b) no sistema YSZ (9 mol%) para: amostras nominalmente puras com tamanhos de grão (d_g) variando como indicado; amostras A₁, A₂ e A₃ com pequenos tamanhos de grão e com quantidades diferentes de Al₂O₃: 0,44; 0,93 e 1,73 mol%, respectivamente; amostras porosas com diferentes densidades relativas variando como indicado (d_{th} = densidade teórica).

Substituindo estes valores em III.19 obtém-se:

$$\frac{\alpha_R}{\alpha_C} = \frac{f_{(o)b}}{f_{(o)grão}} = \alpha_F \quad \text{[III.22]}$$

onde α_F é outro parâmetro adimensional chamado razão de frequência.

Em um diagrama α_R x α_C , α_F corresponde à inclinação da reta tangente ao ponto em questão.

III.3.3.2- Associação dos parâmetros adimensionais às dimensões dos bloqueadores

O modelo “em paralelo” vem sendo aplicado em vários estudos sistemáticos sobre cerâmicas à base de zircônia, contendo diferentes famílias de bloqueadores: contornos de grão e poros [160, 164], microfissuras [133, 140], vazios na junção entre monocristais [134, 140] e inclusões isolantes de alumina [141, 169]. Nestes estudos algumas associações têm sido feitas entre os parâmetros adimensionais e as dimensões médias dos bloqueadores [181].

a) Espessura média do bloqueador

DESSEMOND [140] observou que o tamanho do bloqueador influencia a interferência entre os fenômenos intra e intergranulares, ou seja, ele está relacionado à razão entre as respectivas frequências de relaxação.

Para bloqueadores “planos” tais como contornos de grão e fissuras, a seguinte relaxação foi deduzida para α_F e a espessura média do bloqueador L_b paralela ao campo aplicado [133, 140]:

$$\alpha_F = a \frac{L_b}{\varepsilon_b} \quad \text{[III.23]}$$

onde a é uma constante e ε_b é a constante dielétrica do bloqueador ($\varepsilon_b = 1$ para “vazios”).

A equação III.23 foi calibrada para poros e vazios mensuráveis microscopicamente, resultando na seguinte expressão numérica [140]:

$$\alpha_F = 0,09 \frac{L_b}{\varepsilon_b} \quad \text{[III.24]}$$

b) Superfície média do bloqueador

O modelo “em paralelo” assume que o volume da zona de bloqueio é definido pela alteração das linhas de corrente em torno do bloqueador. Nesta interpretação quanto maior a área do bloqueador normal ao campo elétrico aplicado, maior a zona de bloqueio e, conseqüentemente, maior é a condutância bloqueada Σ_b . Pode-se inferir, portanto, que à temperatura constante α_R é proporcional à área média do bloqueador S_b :

$$\alpha_R \propto S_b . \quad [\text{III.25}]$$

Para um conjunto de n bloqueadores de formas similares, α_R será proporcional à nS_b

$$\alpha_R \propto nS_b . \quad [\text{III.26}]$$

Esta fórmula foi usada por DESSEMOND [140] para avaliar densidades de microfissuras em vários materiais à base de zircônia.

c) Produto $\alpha_R\alpha_F$

Visto que α_R é proporcional à superfície média do bloqueador e α_F , à sua espessura média, o produto $\alpha_R\alpha_F$ deverá fornecer alguma informação sobre o volume médio do bloqueador. A relação foi aplicada por STEIL *et. al.* [164] no estudo da densificação da cerâmica de composição $ZrO_2-8 \text{ mol } \% Y_2O_3$. Com o aumento da temperatura de sinterização, o produto $\alpha_R\alpha_F$ apresentou uma evolução remarcavelmente análoga à variação da porosidade (FIG.III.13).

III.3.3.3 - Diagrama α_R X α_C

Os estudos conduzidos por BERNARD [160] e DESSEMOND [140] demonstraram que a apresentação dos resultados em termos da variação do fator de bloqueio α_R em função da razão capacitiva α_C é muito útil para descrever a evolução de um mecanismo de bloqueio.

O diagrama original construído por BERNARD [160] é aquele dado na FIG.III.12. Para amostras de alta porosidade os pontos caem numa reta de inclinação negativa.

Isto significa que o fator de bloqueio aumenta com a concentração de poros devido ao aumento da superfície bloqueadora. A razão capacitiva por outro lado diminui na mesma direção. Este fato pode ser relacionado ao aumento médio do diâmetro dos poros ou à formação de aglomerados levando ao aumento da espessura média (L_b) do bloqueador. Para amostras densas com tamanhos de grão variando entre 0,8 e 16 μm , os pontos caem numa reta de inclinação positiva. Com o aumento do tamanho de grão o fator de bloqueio e a capacitância do bloqueador diminuem proporcionalmente. Esta situação tem sido atribuída ao estabelecimento de uma espécie de regime intrínseco de contornos de grão, onde o bloqueio de íons é dominado por uma propriedade específica do contato entre os grãos e não pela presença de impurezas. Nesta interpretação foi sugerido que o bloqueio de íons no regime intrínseco deve-se à existência de “nanovazios” originados de contatos imperfeitos entre grãos [133].

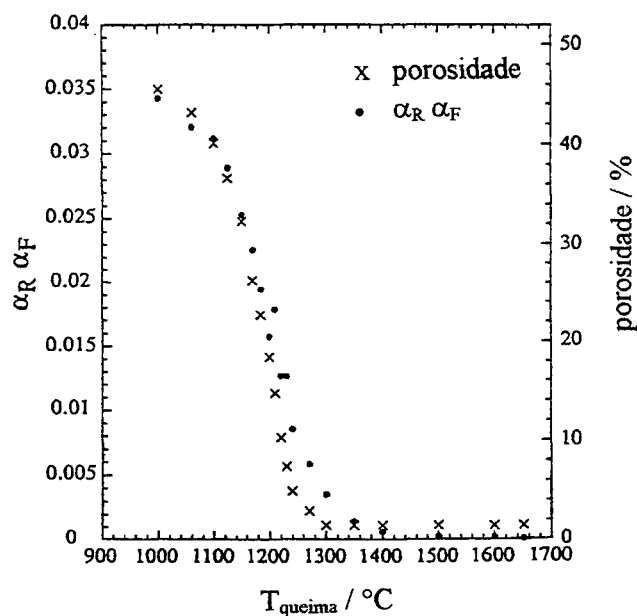


Figura III.13- Variações da porosidade (x) e do produto $\alpha_R \alpha_F$ (•) com a temperatura no sistema YSZ (8 mol%) [164].

A FIG.III.14 mostra o conjunto de resultados encontrados por STEIL [141 , 164] para a evolução do fenômeno de bloqueio durante a densificação da zircônia estabilizada

e em compósitos YSZ-alumina. As retas de inclinação negativa foram atribuídas ao regime extrínseco, onde os poros ou inclusões de alumina dominam o mecanismo de bloqueio. A variação contínua entre os regimes de densificação e de crescimento de grão na zircônia pura sugerem que a contribuição de “vazios” se estende até o regime de densificação. Ao atingir o regime intrínseco (reta passando pela origem) estes vazios atingem uma espessura média de equilíbrio (caracterizada pelo mesmo α_F). Deste resultado tem sido concluído que mesmo a temperaturas de sinterização tão altas como 1600°C, vazios coexistem com impurezas precipitadas ao longo dos contornos de grãos [181], confirmando a interpretação anterior [133].

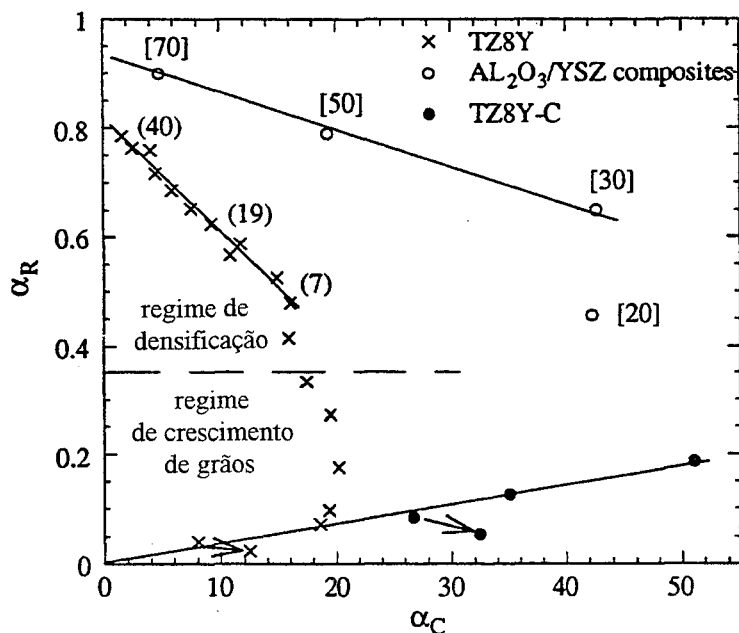


Figura III.14- Diagrama α_R X α_C de [164]:

- amostras porosas e densas do sistema YSZ (8 mol%) (x).
(algumas porosidades em vol% são marcadas entre parênteses).
- compósitos Al_2O_3/YSZ (o).
(alguns teores de Al_2O_3 em vol% são marcados entre colchetes).
- amostras densas de YSZ contendo impurezas.

Capítulo IV

Caracterização elétrica - Metodologia

IV.1- Introdução

No decorrer deste trabalho a Espectroscopia de Impedância foi empregada sistematicamente para a caracterização elétrica dos sistema em estudo. Neste capítulo será apresentada a metodologia geral utilizada para a realização das medidas elétricas. Aspectos particulares pertinentes a um dado sistema serão destacados posteriormente durante a apresentação dos resultados.

IV.2- Configuração da amostra

IV.2.1- Célula simétrica

Como normalmente é feito para o estudo de propriedades volumétricas do eletrólito, foram utilizadas células simétricas com dois eletrodos de grande superfície. As amostras foram usinadas com precisão sob a forma de cilindros, com diâmetro médio de 8 mm e espessuras entre de 2 e 3 mm (FIG.IV.1).

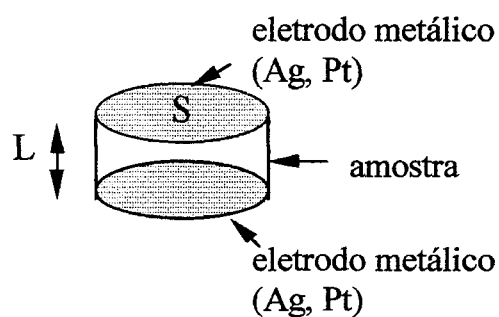


Figura IV.1- Configuração de uma célula simétrica (2 eletrodos de grande superfície).

IV.2.2- Eletrodos

No sentido de obter uma melhor definição da resposta relativa ao fenômeno intergranular optou-se por trabalhar com eletrodos de prata. A resposta para a relaxação de eletrodos de platina, comumente usados, apresentam uma forte interferência com a resposta do eletrólito, enquanto que para o caso da prata esta interferência é mínima.

Dois processos foram utilizados para a deposição da prata:

- A partir de uma “tinta” de prata, contendo o metal dispersado em um ligante orgânico (DEMETRON silver paint - 200). Uma vez aplicada, a tinta foi inicialmente secada em estufa a 110°C durante 2 h. A eliminação final do solvente foi feita através de tratamento térmico entre 600 e 650°C por períodos que variaram entre 1 e 2 horas. Nos casos onde não havia problemas de instabilidade de fase, um patamar intermediário a 250°C/1h foi utilizado. Este último procedimento evita que o solvente seja eliminado bruscamente, provocando o deslocamento da camada metálica.

- Deposição por pulverização catódica (“sputtering”). Este procedimento foi utilizado para as amostras empregadas no estudo sobre desestabilização da zircônia tetragonal, visto que elas não podiam sofrer novos tratamentos térmicos. A deposição por pulverização catódica foi feita, portanto, a frio, utilizando o sistema PLASSYS MP 300 com as seguintes condições experimentais:

- potência: 150 W
- pressão de argônio: 0,8 Pa
- tempo de deposição: 45 min

Em alguns sistemas, eletrodos de platina foram utilizados para efeito de comparação. Estes foram depositados por pulverização catódica com os seguintes parâmetros experimentais:

- potência: 300 W
- pressão de argônio: 0,8 Pa
- tempo de deposição: 15 min

IV.3- Dispositivo experimental

IV.3.1- Célula de medida

A célula de medida utilizada é composta de uma cabeça metálica cilíndrica em aço inoxidável (NS 22S) onde chegam os coletores elétricos os quais serão distribuídos, sobre um painel, às conexões de saída para o impedancímetro e para o controlador de temperatura. À cabeça metálica é conectado um tubo cerâmico em alumina de alta pureza o qual serve para conduzir as amostras e as fiações elétricas para dentro da câmara de um forno vertical. Um esquema da base inferior do tubo é mostrado na FIG.IV.2. Uma janela retangular permite o acesso às amostras. Sobre a base em alumina é colocado o coletor comum de platina em cima do qual são colocadas as amostras. Esta montagem permite a medida consecutiva à mesma temperatura de três pastilhas. Os coletores individuais, também em platina, são conduzidos por varetas de alumina até as amostras onde é feito o contato final através de espirais planas confeccionadas com o próprio fio metálico. Uma leve pressão mecânica é transmitida às varetas através de um sistema ajustável de molas localizado na parte superior da célula, garantindo um bom contato amostra-coletores.

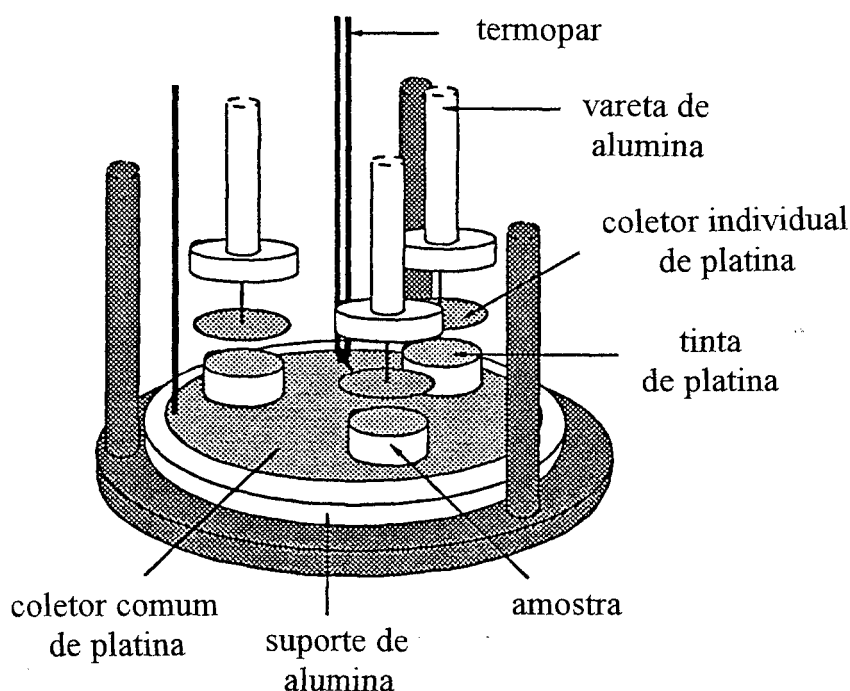


Figura IV.2- Esquema da base inferior da célula de medida contendo três amostras.

IV.3.2- Câmara de Aquecimento

A montagem descrita no item anterior é introduzida dentro de um tubo em alumina colocado no interior de um forno vertical com saídas de ambos os lados. Em cada extremidade é conectada uma cabeça metálica, também em aço inoxidável NS 22S, sendo que:

- cabeça superior: comporta uma entrada para fluxo de gás e uma câmara de resfriamento a água circulante; serve para receber a célula de medida, à qual se encaixa hermeticamente.
- cabeça inferior: comporta a saída para o fluxo gasoso.

Todas as conexões do dispositivo experimental são mantidas herméticas por meio de anéis especiais em borracha.

IV.4- Impedancímetros

A grande maioria das medidas foi realizada através de um impedancímetro HEWLETT PACKARD 4192ALF controlado por um computador HEWLETT-PACKARD 9000 série 300. Este equipamento permite medir impedâncias entre 10^{-2} e $10^7 \Omega$ com uma precisão de 0,01%. A faixa de frequências de trabalho se estende entre 5 e $1,3 \cdot 10^7$ Hz (com uma precisão de 0,01%).

IV.5- Medidas em função da temperatura

IV.5.1- Faixa de trabalho

As medidas em função da temperatura foram efetuadas entre 200 e 600°C e apenas nos sistemas onde os eletrodos foram depositados por pintura. Devido às finas espessuras da camada de prata (em torno de 700 nm para pulverização catódica e 7 μm para a tinta de prata) observa-se a sublimação do metal a temperaturas relativamente baixas. No caso de eletrodos depositados por pulverização, este fenômeno foi observado a temperaturas tão baixas como 450°C.

IV.5.2 - Temperaturas de Referência

Foram fixadas duas temperaturas de referência para aquisição geral dos dados: 350°C e 450°C. Nestas temperaturas, a parte do diagrama de impedância (ou admitância) referente à resposta do eletrólito é vista praticamente completa na faixa de frequência utilizada, permitindo, portanto, determinar com precisão os parâmetros elétricos dos fenômenos intra e intergranulares.

IV.5.3 - Utilização de uma amostra de referência

Utilizando procedimento adotado por STEIL [141], em cada conjunto de medidas a resposta de uma amostra fixa foi empregada como referência para o controle da temperatura. Este procedimento se mostrou mais preciso do que o controle apenas pelo termopar. Garantindo que o diagrama da amostra de referência seja reproduzido com precisão em torno de 1%, pode-se obter uma dispersão inferior a 4% sobre os parâmetros medidos, contra 11% verificados nos testes de reprodutibilidade com o termopar [141].

O uso de uma referência permite verificar se as amostras atingiram o equilíbrio térmico, pois o termopar, embora seja colocado próximo às pastilhas, mede a temperatura da atmosfera circundante. Observou-se que os intervalos para atingir o equilíbrio entre uma temperatura e outra de trabalho variaram 1h30 - 2h para o ciclo de aquecimento, e 3h30 - 2h para o ciclo de resfriamento.

IV.6 - Ajuste das curvas

A obtenção dos parâmetros elétricos característicos de cada processo de relaxação foi feita mediante a deconvolução das curvas experimentais por intermédio de programas computacionais especialmente desenvolvidos para este fim. Dois programas foram utilizados. Um deles, o qual será chamado de Programa HP, é de amplo uso no laboratório ELCER/LEPMI onde foram conduzidos as medidas elétricas. Ele foi desenvolvido no LIESG (hoje LEPMI) para a empresa canadense HydroQuebec a partir de um método original descrito por KLEITZ e KENNEDY [185]. Algumas modificações para uso interno foram feitas por LEVY [186]. O Programa HP é escrito na linguagem HP-BASIC para o ambiente LIF, o qual

não é compatível com o DOS. O outro sistema utilizado é o programa EQUIVCRT desenvolvido por BOUKAMP [138], o qual é disponível comercialmente.

Algumas observações relevantes sobre os ajustes feitos com estes programas são dadas a seguir.

IV.6.1- Programa HP

O ajuste, neste caso, foi conduzido em três etapas:

- 1) Ajuste do semi-círculo intragranular no plano de impedância;
- 2) Subtração do resultado do ajuste do semi-círculo intragranular da curva experimental;
- 3) Tratamento da curva-diferença no plano de admitância para a determinação dos parâmetros característicos do processo de bloqueio.

Os parâmetros fornecidos pelo Programa HP são: interseções com o eixo dos reais (resistências no plano Z e condutâncias no plano Y), frequência de relaxação, ângulo de decentragem, e capacitância média.

IV.6.2- EQUIVCRT

O EQUIVCRT utiliza o conceito de CPE's (conferir item II.4.5) para o ajuste dos dados. Neste caso, os parâmetros de um elemento de fase constante são fornecidos pelo programa, ao invés do valor de uma capacitância verdadeira. Utilizando a nomenclatura do autor, o seguinte código de ajuste foi fornecido pelo EQUIVCRT para os tratamentos feitos em *admitância*:

$$(Q_1R_1 [R_2Q_2]) \quad [IV.1]$$

Este código leva ao circuito esquematizado na FIG.IV.3. Q simboliza o CPE cuja impedância é dada por

$$Y_Q^* = Y_o (j\omega)^n \quad [IV.2]$$

Através deste programa foi possível obter uma boa precisão nos ajustes dos dados como ilustrado pelos diagramas da FIG.IV.4, onde são comparadas uma curva obtida experimentalmente e aquela obtida após o ajuste, utilizando-se o código dado em IV.1.

O programa fornece os valores de R, e os valores de Y_o e n para cada elemento Q.

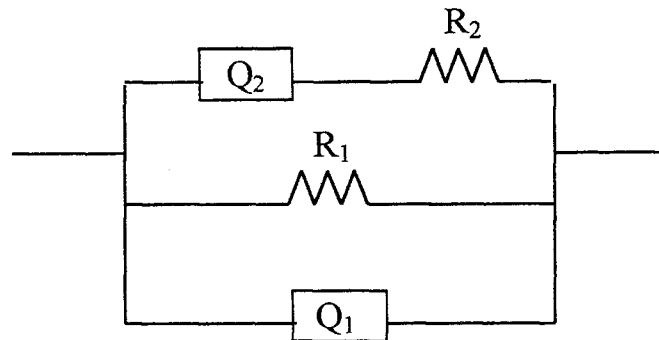


Figura IV.3 - Circuito elétrico equivalente proposto pelo programa EQUIVCRT para o ajuste dos dados no plano de admitância.

Código: $(Q_1R_1 [R_2Q_2])$.

A associação do código dado em IV.1 ao elemento do circuito equivalente do modelo em paralelo (FIG.III.10.a) pode ser escrita como

$$(Q_{\text{grão}} R_{\text{nb}} [Q_b R_b]) \quad [IV.3]$$

A condutância não bloqueada Σ_{nb} e a condutância devido aos íons bloqueados Σ_b correspondem ao inverso das resistências R_{nb} e R_b , respectivamente. A condutância específica (intragranular) do eletrólito $\Sigma_{\text{grão}}$ é igual a

$$\Sigma_{\text{grão}} = \frac{1}{R_{\text{nb}}} + \frac{1}{R_b} \quad [IV.4]$$

Para um determinado processo de relaxação envolvendo um CPE tem-se que o correspondente tempo de relaxação é dado por (conferir equação: II.31): $\tau_o = (Y_o R)^{1/n}$.

Utilizando esta relação, a seguinte expressão foi deduzida para o cálculo das capacitâncias verdadeiras:

$$C = R^{(1-n)/n} Y_o^{1/n} \quad [IV.5]$$

Uma expressão análoga à essa é reportada na literatura [187].

Aplicando IV.5 para o cálculo das capacitâncias do grão $C_{\text{grão}}$ e do bloqueador C_b , obtém-se:

$$C_{\text{grão}} = R_{\text{grão}}^{(1-n)/n} Y_{o\text{grão}}^{1/n} \quad , \quad \text{[IV.6]}$$

onde

$$R_{\text{grão}} = \frac{1}{\Sigma_{\text{grão}}} = \frac{R_{nb} R_b}{R_{nb} + R_b} \quad , \quad \text{e} \quad \text{[IV.7]}$$

$$C_b = R_b^{(1-n)/n} Y_{ob}^{1/n} \quad . \quad \text{[IV.8]}$$

Os outros parâmetros de interesse, f_0 (frequência de relaxação) e β (ângulo de decentragem) foram calculados através das relações

$$f_0 = (2\pi)^{-1} (R Y_o)^{-1/n} \quad \text{e} \quad \text{[IV.9]}$$

$$\beta = \frac{\pi}{2} (1 - n) \quad . \quad \text{[IV.10]}$$

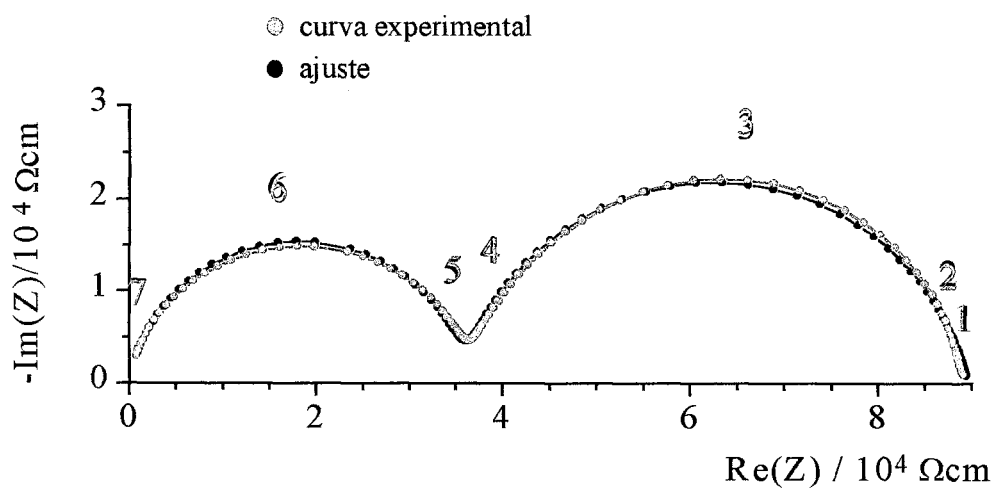


Figura IV.4 - Comparação entre uma curva experimental e a curva resultante do ajuste dos dados no plano de admitância, utilizando-se o código : $(Q_1 R_1 [R_2 Q_2])$.

Capítulo V

Efeito do bloqueio de contornos de grão em zircônia tetragonal estabilizada por ítria

V.1- Introdução

Os resultados apresentados neste capítulo referem-se ao estudo da influência dos contornos de grãos sobre o fenômeno de bloqueio dos portadores iônicos na zircônia tetragonal.

O modelo de bloqueio de portadores de carga nas interfaces internas tem se mostrado adequado para a interpretação do comportamento elétrico de vários sistemas policristalinos à base de zircônia cúbica [132-134, 140, 141, 160, 164, 169, 181, 188]. Um recente trabalho sobre a solução sólida cúbica estabilizada por ítria [164] tem mostrado, por exemplo, que interessantes correlações podem ser estabelecidas entre o tamanho médio de grão e parâmetros que descrevem o efeito de bloqueio devido aos contornos de grãos. Essas correlações podem revelar propriedades específicas de contornos de grãos. Tais resultados motivam a investigação de materiais quimicamente ou estruturalmente relacionados como é o caso da zircônia tetragonal estabilizada por ítria, a qual não foi ainda investigada dentro deste enfoque.

Dentro do contexto deste trabalho, o interesse em caracterizar o efeito de bloqueio na zircônia tetragonal foi despertado durante um outro estudo, cujos resultados serão apresentados no próximo capítulo. No referido estudo, as propriedades elétricas de soluções sólidas de zircônia estabilizadas por uma mistura de óxidos de terras-raras foram comparadas ao sistema zircônia-ítria. Na faixa de composições investigadas (entre 5,4 e 9 mol%) trabalhou-se com soluções que evoluíram entre sistemas bifásicos, contendo grãos cúbicos e tetragonais, até sistemas contendo apenas grãos cúbicos. Na análise dos resultados uma questão foi naturalmente levantada: *propriedades específicas de bloqueio podem ser atribuídas a uma determinada fase?* Isto despertou o interesse em conhecer as propriedades de bloqueio de contornos de grãos tetragonais e compará-las às propriedades de grãos cúbicos.

Do ponto de vista tecnológico, o estudo do efeito de bloqueio em zircônias tetragonais poderia esclarecer se a importante perda na condutividade elétrica da zircônia

tetragonal em relação à zircônia cúbica está relacionada apenas aos pequenos tamanhos de grãos destas cerâmicas ou se existem propriedades específicas dos contornos de grãos tetragonais que contribuem também para esta redução.

A caracterização das propriedades elétricas da zircônia tetragonal por espectroscopia de impedância já foi objeto de vários estudos conduzidos por grupos liderados por STEELE [189, 190], BADWAL [117, 166, 175, 179, 180, 191-193], dentre outros [178, 182, 194, 195]. As principais conclusões desses estudos são:

- A resposta do eletrólito, como no caso da zircônia cúbica, é constituída por dois semi-círculos bem definidos, os quais são atribuídos às propriedades intragranulares (semi-círculo a altas frequências) e a efeitos bloqueadores nos contornos de grão (semi-círculo a baixas frequências).
- O semi-círculo a baixas frequências depende fortemente do conteúdo de impurezas insolúveis no material. Sílica é um forte agente bloqueador.
- Nos materiais impuros o efeito de bloqueio é drasticamente reduzido por resfriamento brusco (“quenching”) a partir da temperatura de sinterização. Nos materiais puros (contendo menos do que 50 ppm de sílica) a influência do “quenching” é menos pronunciada.
- A condutividade intragranular varia também sensivelmente com o resfriamento brusco.
- O efeito de bloqueio em Y-TZP nominalmente pura tem sido atribuído por alguns autores à segregação de ítrio ao longo dos contornos de grão [114, 122, 177, 183].

V.2- Elaboração das amostras

V.2.1- Caracterização do pó cerâmico

As amostras foram preparadas a partir de um pó cerâmico comercial fornecido pela TOSOH Corporation (TZ-3Y, lote ≠ Z00205P), o qual contém 2,8 mol% de Y_2O_3 e aproximadamente o mesmo teor de impurezas do material empregado para preparar a zircônia cúbica (TZ-8Y, também da TOSOH) à qual os resultados aqui obtidos serão comparados. Os teores de impurezas cotados pelo fornecedor são dados na TAB.V.1.

Tabela V.1
Teores em ppm de impurezas presentes nos materiais TZ-3Y e TZ-8Y

impureza	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
TZ-3Y	< 20	< 50	20	270
TZ-8Y	< 20	< 50	< 20	< 20

A caracterização do pó por difratometria de raios X (FIG.V.1) revelou a presença da fase monoclinica em adição à fase tetragonal, provavelmente devido ao fenômeno de degradação superficial a baixas temperaturas (conferir item I.4.4). A fase monoclinica presente no pó retransforma-se, entretanto, para a fase tetragonal durante a sinterização.

O material TZ-3Y tem sido empregado em vários trabalhos relatados na literatura. Além do baixo nível de impurezas, o material se comporta muito bem durante a sinterização, sendo possível produzir cerâmicas de alta densidade sem crescimento acentuado de grãos e a temperaturas relativamente baixas (~ 1350°C).

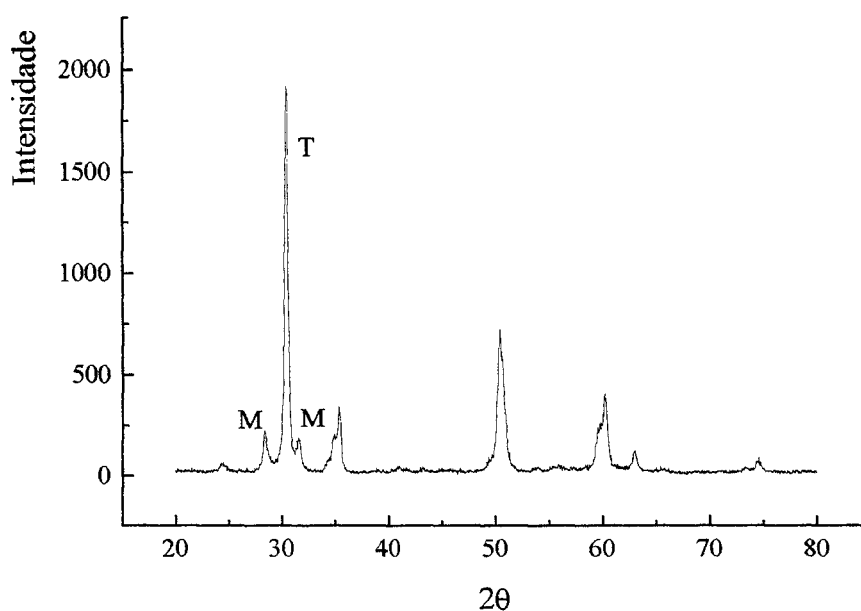


Figura V.1 - Difratograma do pó cerâmico TZ-3Y (Tosoh Corp.) (Radiação CuK_α) M = monoclinica, T = tetragonal.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (FIG.V.2) evidenciou as excelentes características do pó, formado por finas partículas (~ 50 nm), de morfologia esférica e uniforme.

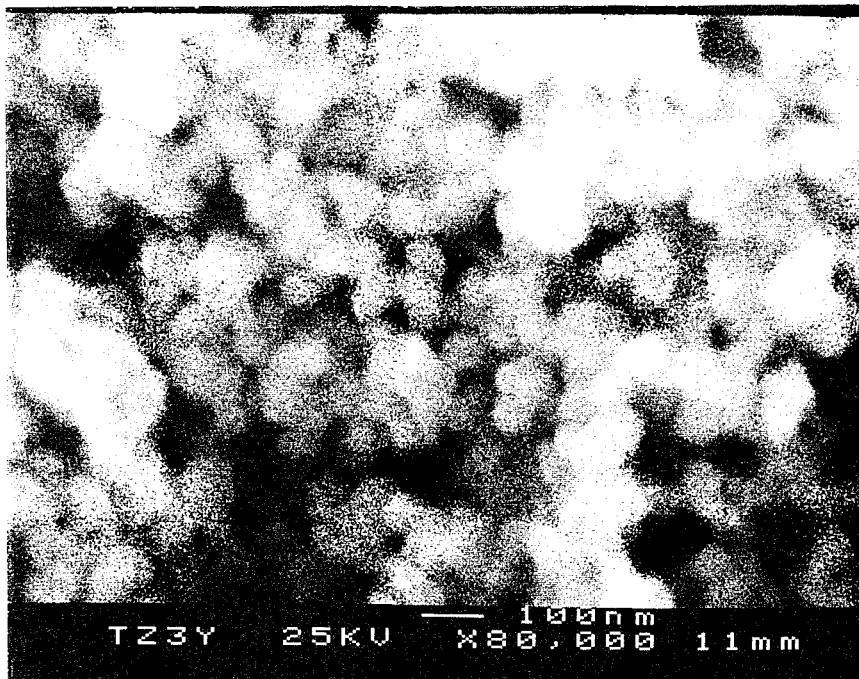


Figura V.2- Fotomicrografia obtida por MEV do pó cerâmico TZ-3Y (80000X).

O comportamento do pó TZ-3Y durante a sinterização foi investigado por dilatometria. Neste estudo empregou-se uma pastilha de espessura $L_0 = 4,45$ mm obtida por prensagem uniaxial a 35 MPa, seguida por prensagem isostática a 250 MPa. A amostra foi aquecida a uma taxa de 120°C h^{-1} até 1500°C , onde foi mantida por 1h. A curva obtida é mostrada na FIG.V.3. Observou-se que a 1350°C o sistema atinge 86% da retração linear máxima a qual foi observada ocorrer a 1500°C .

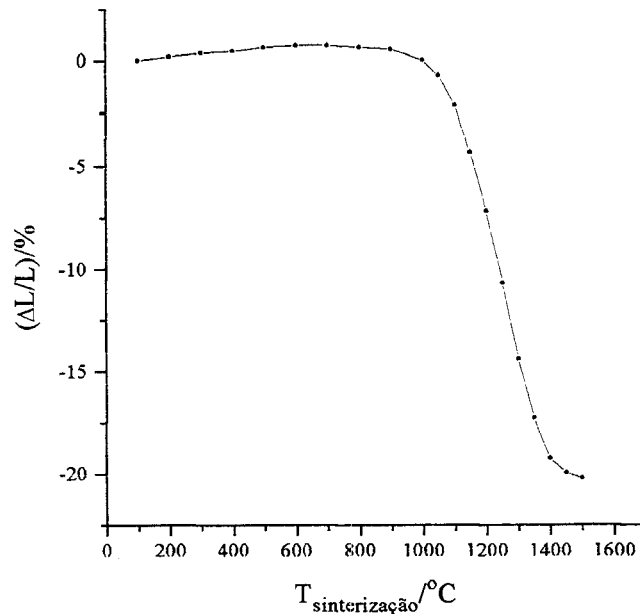


Figura V.3 - Curva dilatométrica para o material TZ-3Y, isostaticamente prensado a 250 MPa. Taxa de aquecimento: 120°C h⁻¹. Atmosfera: ar.

V.2.2 - Obtenção dos corpos cerâmicos

A estratégia do trabalho consistiu em preparar sistemas com diferentes tamanhos médios de grão através de sinterizações a temperaturas crescentes. Os corpos a verde foram preparados como no estudo dilatométrico: prensagem uniaxial a 35 MPa seguida de prensagem isostática a 250 MPa. As sinterizações foram feitas ao ar em duas etapas: 1) pré-sinterização e 2) sinterização final, compreendendo períodos de 1 e 3 horas, respectivamente, e as temperaturas listadas na TAB.V.2. As taxas de aquecimento e resfriamento em todos os trabalhos foram de 100 °C h⁻¹.

Tabela V.2- Temperaturas de queima

Pré-sinterização/°C	1350			1500				
Sinterização final/°C	1350	1400	1450	1500	1550	1600	1625	1650

Uma vez pré-sinterizadas, as amostras foram usinadas com ferramentas diamantadas na forma de cilindros de 8 mm de diâmetro e 3 mm de espessura aproximadamente. Após a usinagem as amostras foram levadas à etapa final de sinterização.

Este procedimento foi adotado com o objetivo de eliminar a formação de fase monoclinica por atrito mecânico durante o processo de usinagem das pastilhas. As FIG.V.4.a e b mostram, como ilustração, o efeito da usinagem sobre uma pastilha pré-sinterizada a 1350°C. Após a usinagem mecânica as reflexões $(\bar{1}11)_m$ e $(111)_m$ características do sistema monoclinico são visíveis. Tais reflexões desaparecem após o tratamento final a 1350°C / 3h (FIG.V.4.c).

Para cada esquema pré-sinterização/sinterização foram preparadas três amostras iguais, as quais serviram às diferentes caracterizações. Cada lote foi designado pelas letras TZ seguidas da temperatura de sinterização final.

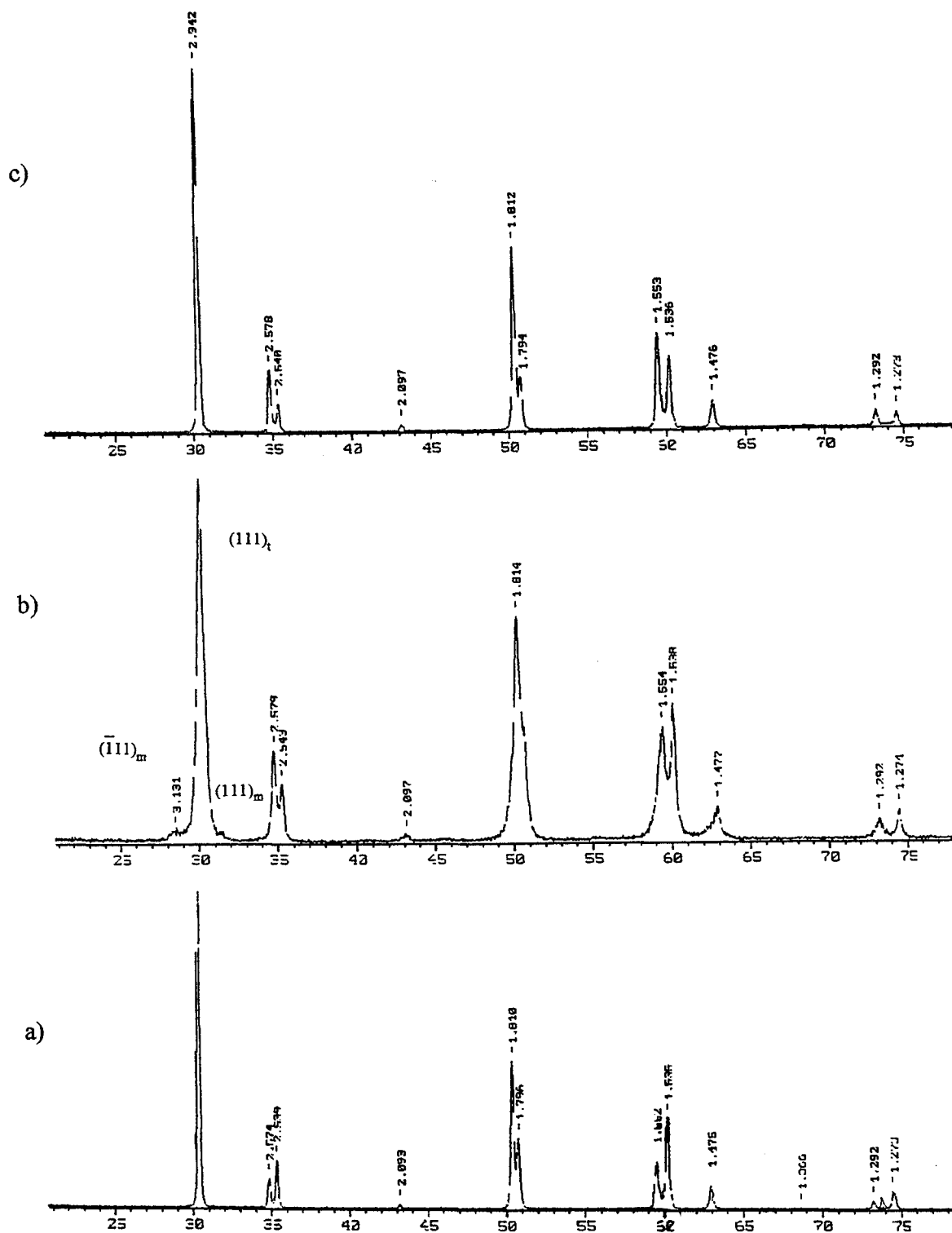


Figura V.4 - Difratogramas ilustrando a formação da fase monoclinica devido ao processo de usinagem mecânica: a) após pré-sinterização a $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$; b) após a usinagem; c) após a sinterização final a $1350^\circ\text{C}/3\text{h}$. M = monoclinica

V.3- Caracterização dos corpos cerâmicos

V.3.1- Densidades

A TAB.V.3 lista os valores da densidade geométrica das amostras. Estes valores representam a média de três pastilhas. Para efeito de comparação as densidades dos sistemas após a etapa de pré-sinterização a 1350°C/1h e 1500°C/1h são também fornecidas. Para o cálculo da porcentagem em relação à densidade teórica considerou-se o valor de 6,09 gcm⁻³, reportado na literatura [196]. Em concordância com resultados já publicados [175,197] as amostras sinterizadas acima de 1400°C são praticamente densas (densidade relativa maior do que 99%). TZ 1350 é ligeiramente porosa (densidade relativa igual a 98%).

Tabela V.3 - Densidade das pastilhas sinterizadas

Amostra	Densidade/gcm ⁻³ (erro: ±0,02)	% Densidade Teórica
TZ 1350	6,00	98
TZ 1400	6,04	99
TZ 1450	6,05	99
TZ 1500	6,10	> 99
TZ 1550	6,07	> 99
TZ 1600	6,08	> 99
TZ 1625	6,07	> 99
TZ 1650	6,08	> 99
1350/1h ^a	5,87	96
1500/1h ^a	5,93	97
TZ-8Y	5.95 ± 0,03 ^b	>99

^a Resultado de uma única pastilha

^b Referência [164]

V.3.2- Caracterização cristalográfica

A análise cristalográfica por difratometria de raios X revelou traços de fase monoclinica nas amostras sinterizadas acima de 1500°C. A presença desta fase foi atribuída ao fenômeno de degradação à baixas temperaturas (200-300°C) catalisado pela umidade do ar durante o resfriamento no forno de sinterização. Esta hipótese é coerente com a ausência da fase monoclinica nos sistemas com menores tamanhos de grão (TZ1350, 1400 e 1450) e com o fato de que a degradação atingiu apenas uma fina camada superficial das pastilhas. É importante observar, que as sinterizações foram feitas em duas bateladas, utilizando-se fornos diferentes. As sinterizações entre 1500 e 1650°C foram conduzidas em um grande forno, para o qual pode-se esperar uma inércia maior ao resfriamento, fazendo com que estas amostras tenham permanecido por mais tempo nas temperaturas críticas para a degradação (entre 200-300 °C). Um leve polimento com pasta de diamante de 1 µm foi suficiente para eliminar a fase indesejada (conferir FIG.V.5). A ausência da fase monoclinica no seio das amostras foi posteriormente confirmada pelas medidas elétricas.

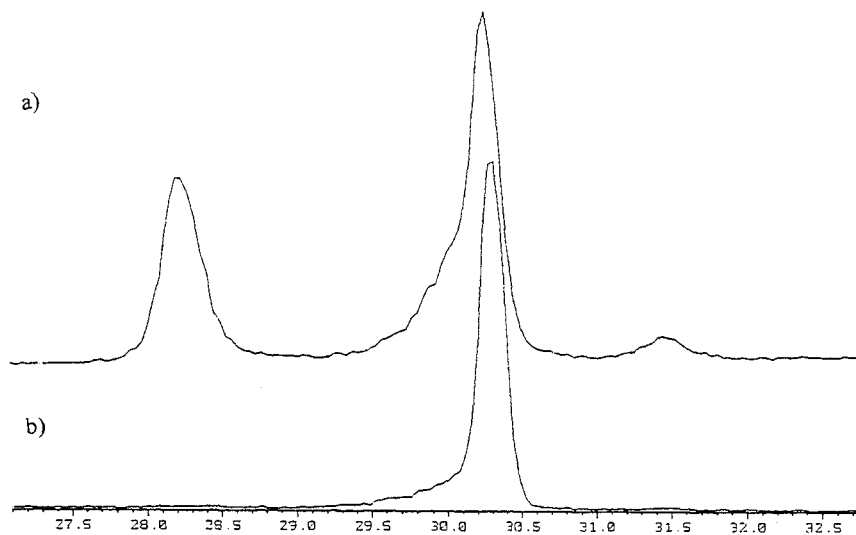


Figura V.5 - Difratogramas ilustrando a eliminação da fase monoclinica na superfície da amostra TZ1600 por polimento: a) após a sinterização a 1600°C/3h; b) após o polimento com pasta diamantada de 1 µm.

V.3.3 - Análise microestrutural

A análise microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM 6400). As superfícies das amostras foram inicialmente polidas com papéis abrasivos de SiC (granulometrias 600 e 1000). O polimento final foi feito com pastas de diamante de granulometrias 6 e 1 μm . Os contornos de grão foram revelados por ataque térmico, segundo os esquemas temperatura/tempo listados na TAB.V.4. Nestes tratamentos a taxa de aquecimento foi fixada a $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$. Para o resfriamento utilizou-se a taxa máxima do forno ($\sim 600^{\circ}\text{Ch}^{-1}$).

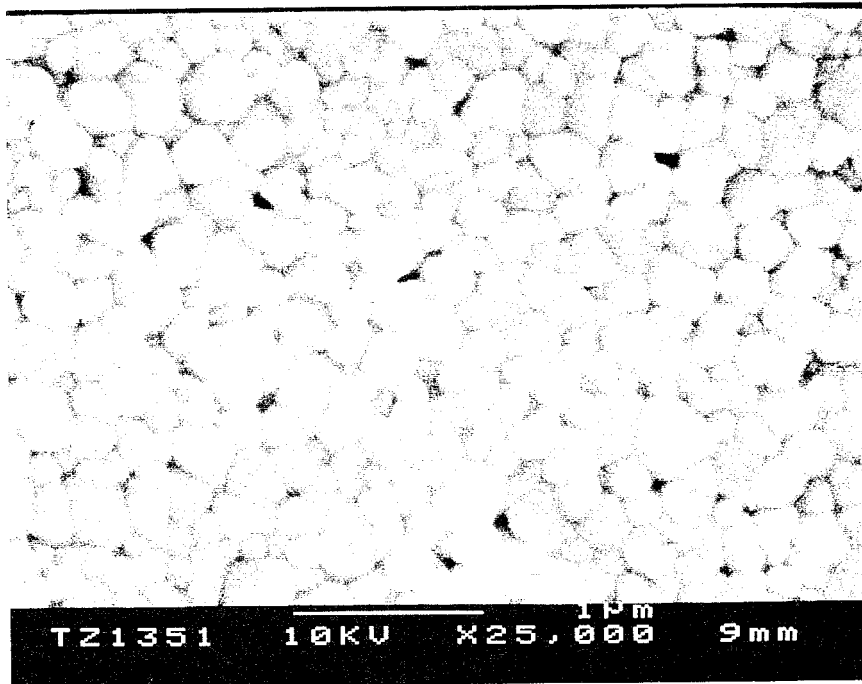
Em todos os sistemas, a análise por microscopia eletrônica de varredura revelou uma microestrutura densa e homogênea. Como ilustração algumas micrografias são mostradas na FIG.V.6. A morfologia dos grãos na forma de poliedros com arestas bem definidas permite supor que o processo de densificação se processou em fase sólida e não por intermédio de uma fase líquida. Alguns poros residuais, localizados preferencialmente nos pontos triplos foram vistos na amostra TZ1350 e em menor quantidade nas amostras TZ1400 e TZ1450.

Tabela V.4 -

Condições utilizadas nos ataques térmicos para análise microestrutural

Amostra	Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$	Tempo/min
TZ1350		
TZ1400	1300	30
TZ1450		
TZ1500		
TZ1550	1400	35
TZ1600		
TZ1625	1450	20
TZ1650		

a)



b)

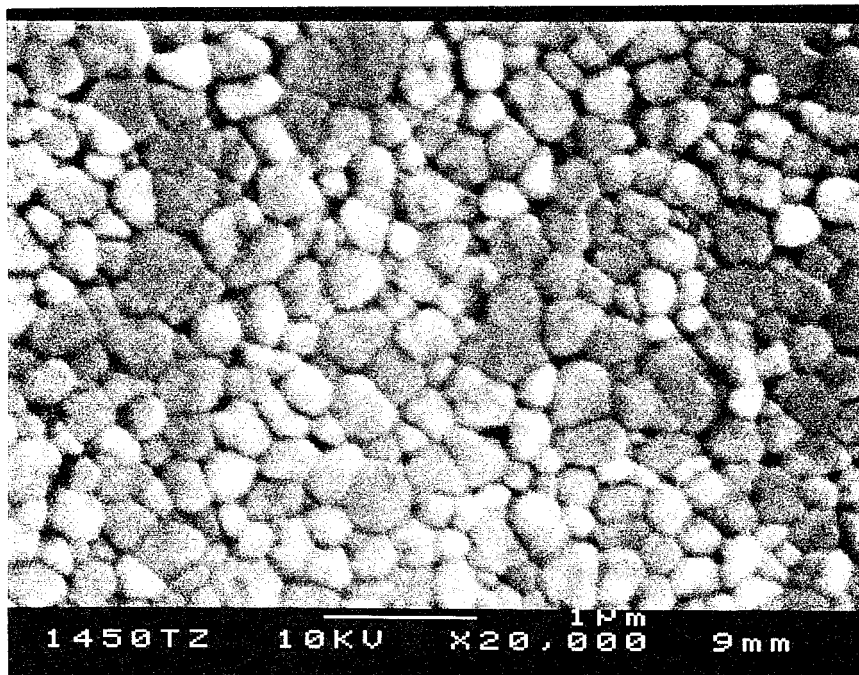


Figura V.6- Fotomicrografias obtidas por MEV de amostras sinterizadas a: a) 1350°C, b) 1450°C

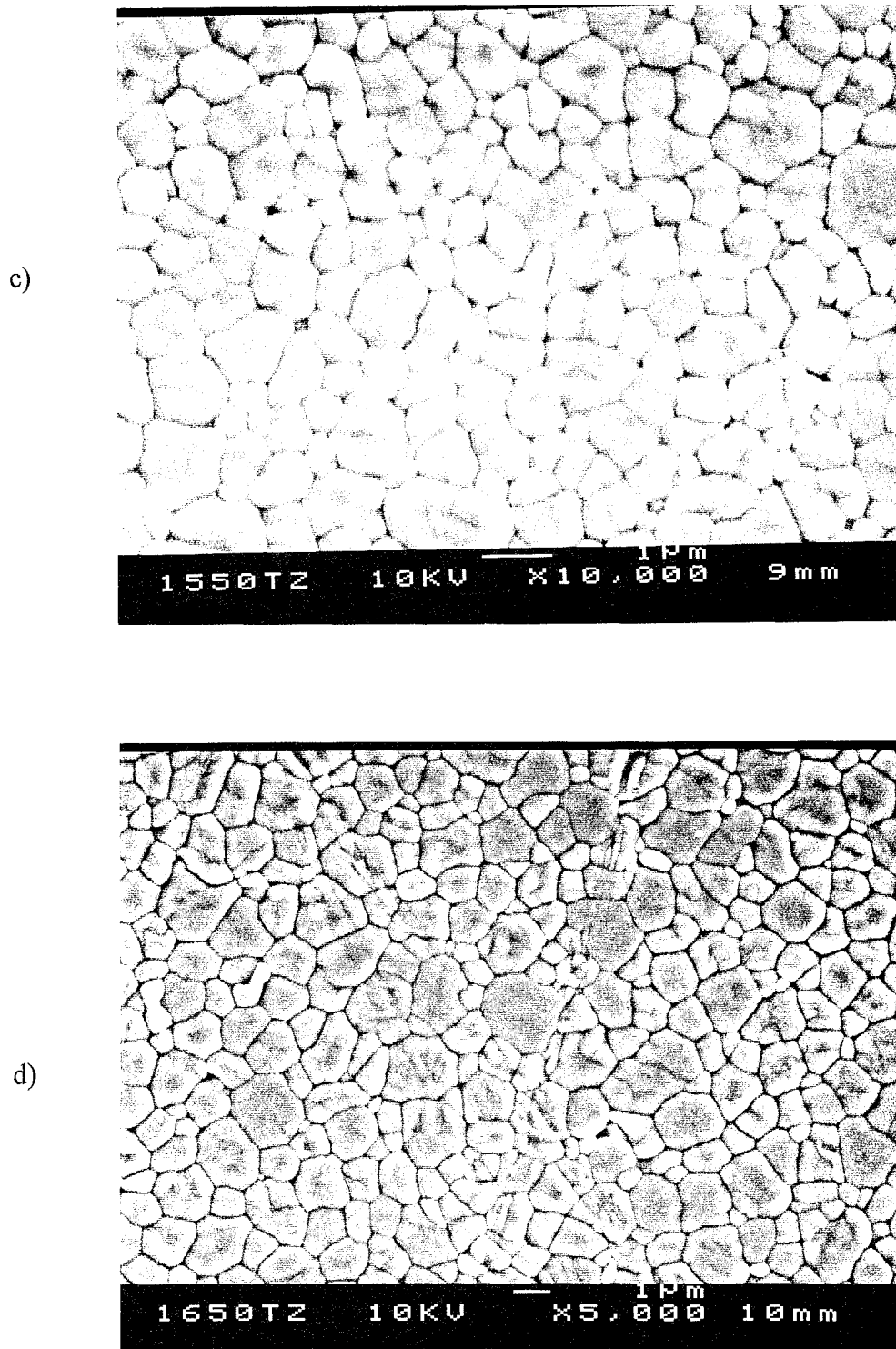


Figura V.6- Fotomicrografias obtidas por MEV de amostras sinterizadas a: c) 1550°C d) 1650°C.

V.3.3- Determinação do tamanho médio de grão

As distribuições de tamanho de grão foram determinadas a partir de pelo menos duas micrografias, cujas ampliações permitiram analisar uma média de 500 a 800 grãos em cada sistema. O programa NIH IMAGE (U.S. National Institute of Health) [198] de domínio público foi utilizado na análise de imagens e na determinação do tamanho médio de grão. Os diâmetros obtidos com este programa correspondem ao diâmetro de um círculo de área equivalente à área média dos grãos. Estes valores foram multiplicados por $4/\pi$ para obter uma melhor aproximação dos diâmetros reais, sob a consideração de grãos esferoidais.

Os diâmetros médios, assim calculados, são dados na TAB.V.5.

A FIG.V.7 mostra a curva de Arrhenius para os tamanhos médios de grãos (d_{50}). A partir da inclinação da reta obtida calculou-se a energia de ativação de 1,6 eV para o crescimento de grão, a qual é bem menor do que o valor de 3,0 eV determinado por STEIL *et.al.* [164] para a zircônia cúbica. Estes resultados concordam com o fato comumente observado que o crescimento de grãos em Y-TZP é muito mais lento do que em YSZ [114]. Os valores sugerem uma diferença no mecanismo de crescimento de grãos, a qual pode estar relacionada à natureza dos processos envolvidos, à velocidade de um determinado processo ou a diferentes morfologias dos contornos de grãos tetragonais e cúbicos.

Tabela V.5

Tamanho médio de grãos (d_{50})	
Amostra	$d_{50}/\mu\text{m}$
TZ1350	0,28
TZ1400	0,31
TZ1450	0,38
TZ1500	0,62
TZ1550	0,86
TZ1600	1,0
TZ1625	1,3
TZ1650	1,4

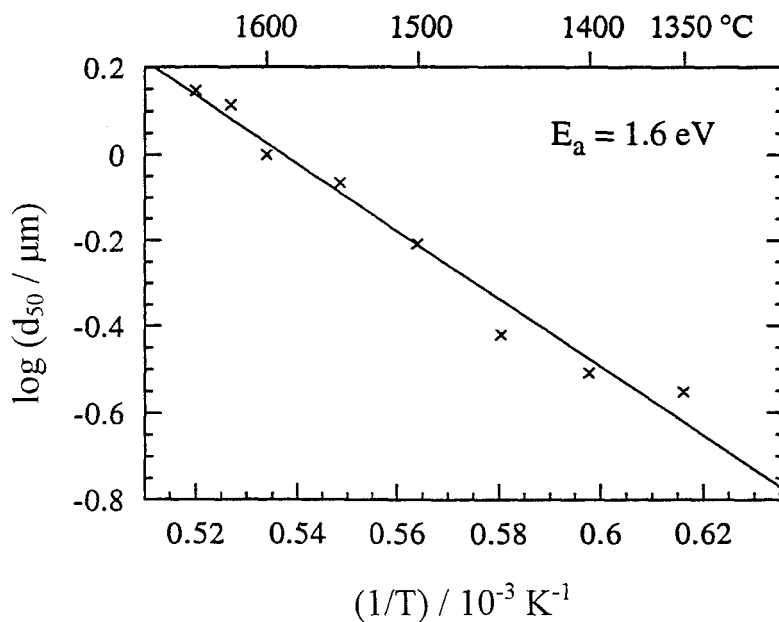


Figura V.7 - Diagrama de Arrhenius do tamanho médio de grãos

V.4- Caracterização elétrica

V.4.1- Condições experimentais

Para as medidas elétricas por espectroscopia de impedância foram utilizados eletrodos de prata depositados por pintura (conferir item IV.2.2). A eliminação final do solvente foi feita em uma única etapa por tratamento térmico ao ar a 650°C durante 1h. Em alguns casos uma segunda camada de tinta se fez necessária devido a falhas na superfície metálica. Antes da deposição dos eletrodos as amostras foram polidas (aquelas sinterizadas acima de 1500°C) e tiveram suas dimensões cuidadosamente medidas com precisão de 0,01 mm. Os parâmetros geométricos (K) calculados variaram entre 0,56 e 0,60 cm^{-1} . Uma vez mensuradas, as pastilhas foram submetidas a uma etapa de limpeza em acetona dentro de um banho ultrassônico.

Todas as medidas elétricas foram realizadas ao ar, com o impedancímetro HP4192ALF, trabalhando na faixa de frequência de 5 - $1,3 \cdot 10^7$ Hz e com amplitude do sinal de

150 mV. A maior parte dos diagramas foi obtida nas temperaturas de 350 e 450°C. Para as amostras TZ1350 ($d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$) e TZ1625 ($d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) estudou-se a evolução da resposta elétrica com a temperatura na faixa de 200 a 600°C a intervalos de $\sim 25^\circ\text{C}$ (até 450°C) e $\sim 50^\circ\text{C}$ (450-600°C).

V.4.2 - Diagramas experimentais

Em todos os diagramas obtidos a resposta do eletrólito é composta por duas relaxações bem definidas, às quais correspondem à resposta específica do material (denotada pelo subscrito “grão”) e do efeito de bloqueio nos contornos de grão (denotado pelo subscrito “b”). Alguns exemplos são dados na FIG.V.8. Os diagramas aqui apresentados foram normalizados para o fator geométrico unitário e tiveram a resposta dos eletrodos subtraída.

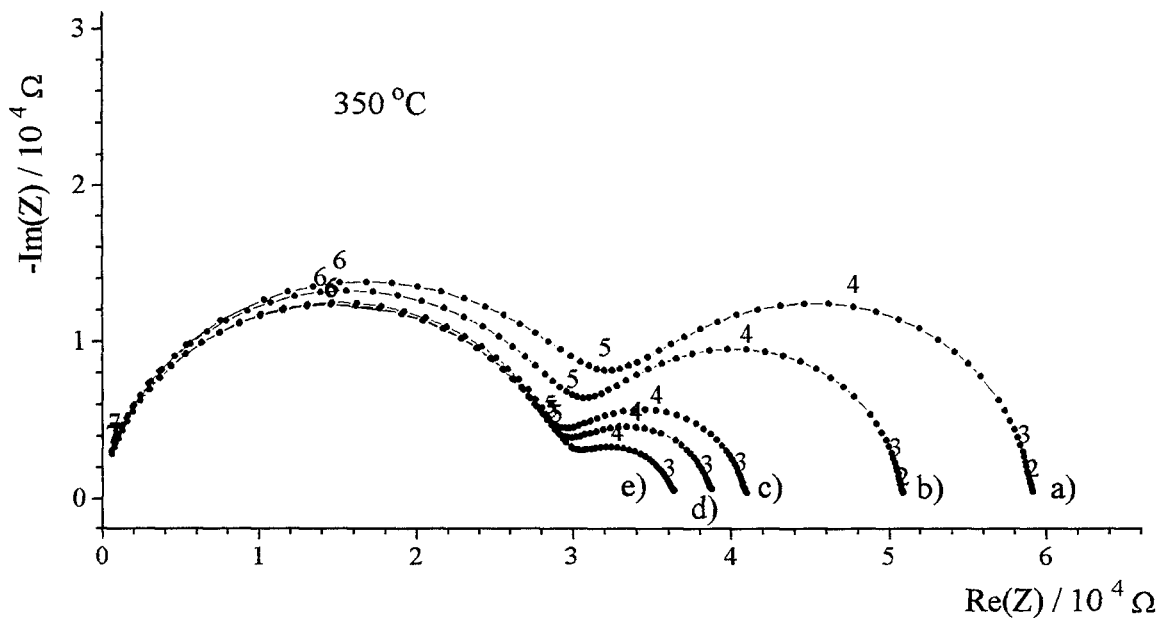


Figura V.8 - Diagramas de impedância a 350°C das amostras: a) TZ1350, b) TZ1450, c) TZ1500, d) TZ1550, e) TZ1625 (Os números nos diagramas correspondem ao logaritmo da frequência do sinal de medida)

A resolução das curvas foi feita com a ajuda do Programa HP (conferir item IV.6.1). Para cada relaxação foram determinadas: uma condutividade σ (ou resistividade ρ), uma frequência de relaxação f_0 , uma capacitância média C e um ângulo de depressão β . Os parâmetros intragranulares foram determinados a partir dos diagramas de impedância e os parâmetros do efeito de bloqueio, dos diagramas de admitância, como ressaltado previamente.

A partir dos parâmetros elétricos foram calculados os parâmetros adimensionais que caracterizam o efeito de bloqueio: α_R , α_F e α_C , através das expressões:

$$\alpha_R = \sigma_b / \sigma_{\text{grão}} ; \quad \alpha_F = f_{0b} / f_{0\text{grão}} ; \quad \alpha_C = C_b / C_{\text{grão}}$$

(conferir item III.3.3.1).

Destacamos a seguir alguns dos resultados obtidos sobre o comportamento elétrico global apresentado pelas amostras estudadas:

1- A FIG.V.9 mostra as variações da razão entre a resistividade intragranular $\rho_{\text{grão}}$ e o valor médio deste parâmetro obtido para as amostras sinterizadas entre 1500 - 1650°C. Para as amostras mais densas (e de maior tamanho médio de grãos) as variações são pequenas e na ordem da incerteza experimental. Para as amostras sinterizadas abaixo de 1450°C observou-se um aumento maior na resistividade, chegando a ~9% para a amostra TZ1350. Estes sistemas, são constituídos de grãos muito pequenos (abaixo de 0,31 μm) e o risco da presença da fase monoclinica é praticamente nulo. A diferença observada foi, portanto, atribuída à influência da porosidade residual.

2- Os ângulos de decentragem (FIG.V.10), os quais são sensíveis à heterogeneidade do material são pequenos comparados a valores usuais (especialmente para a resposta do efeito de bloqueio) e praticamente constantes.

3- A frequência de relaxação intragranular (FIG.V.11), a uma dada temperatura, é praticamente independente da temperatura de sinterização.

4- A constante dielétrica do material (FIG.V.12), calculada a partir da resposta do “grão”, é constante no intervalo de temperatura de sinterização investigado. Observamos

que o valor médio de 60 é igual àquele determinado para YSZ sob as mesmas condições de medida [164].

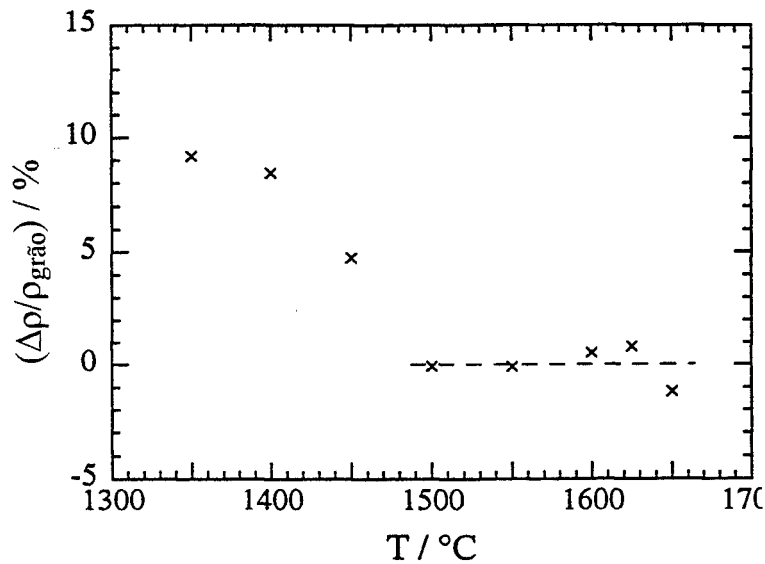


Figura V.9 - Variações relativas das resistividades intragranulares com a temperatura de sinterização (Temperatura de medida: 350°C)

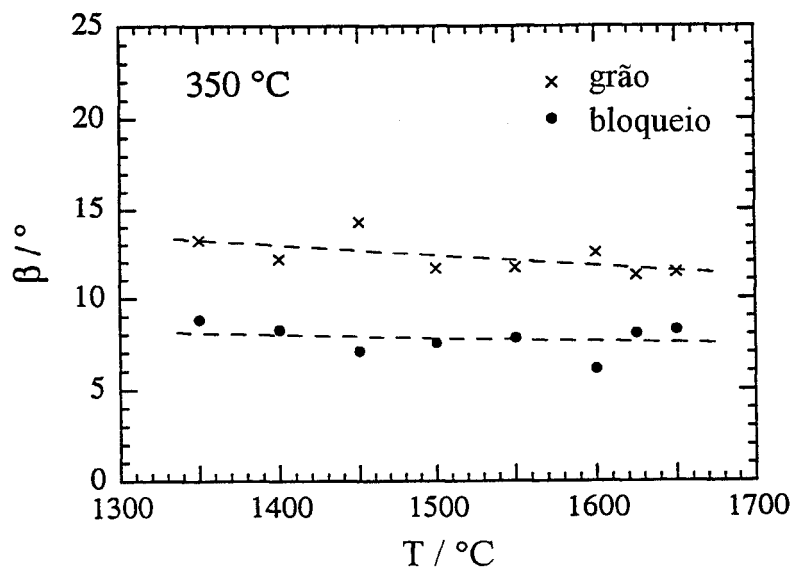


Figura V.10 - Variações dos ângulos de decentragem com a temperatura de sinterização

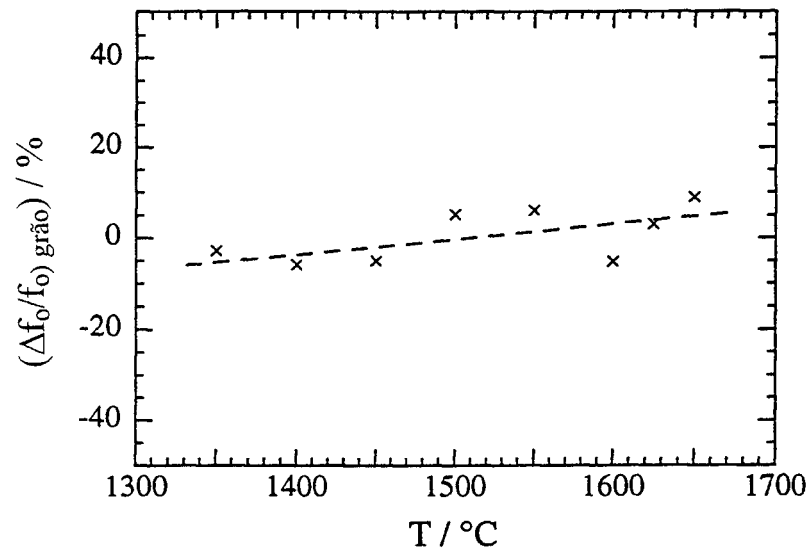


Figura V.11 - Variações relativas da frequência de relaxação da matriz em função da temperatura de sinterização

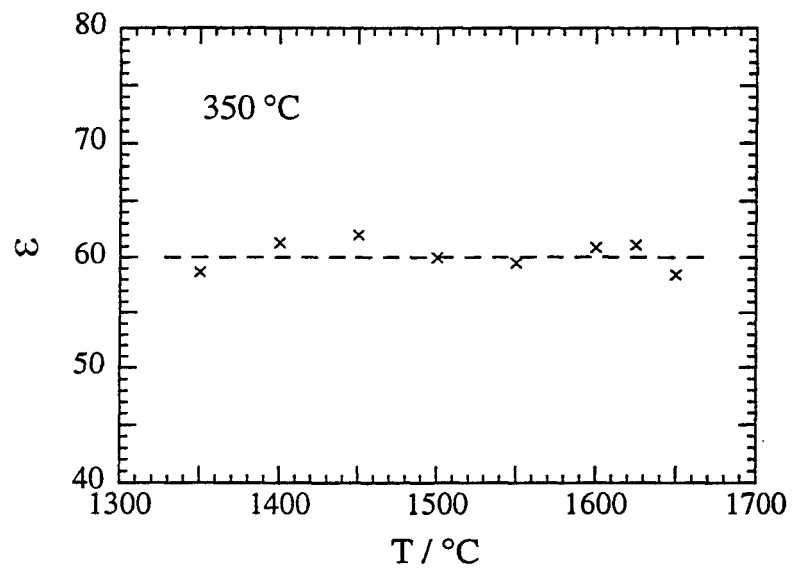


Figura V.12 - Constante dielétrica deduzida do semi-círculo do grão em função da temperatura de sinterização

Estes resultados parecem confirmar a ausência da fase monoclinica no seio do material.

A presença de precipitados monoclinicos deveria resultar em um semi-círculo adicional como previamente demonstrado por MUCCILLO e KLEITZ [200] no sistema zircônia-magnésia. Este semi-círculo extra estaria ou diretamente visível, fato não observado nos nossos diagramas, ou mascarado devido à interferência com as respostas intra ou intergranulares. A superposição deveria, entretanto, provocar uma variação anormal nos parâmetros dessas relaxações. Os resultados expostos acima: baixos ângulos de decentragem e variações pequenas dos parâmetros com a temperatura de sinterização, não indicam a ocorrência de superposição.

V.4.3- Curvas de Arrhenius

A FIG.V.13 mostra os diagramas de Arrhenius para a condutividade específica ou intragranular do material ($\sigma_{\text{grão}}$) e a condutividade devido aos íons bloqueados nos contornos de grão (σ_b) de duas amostras com diferentes tamanhos de grão: TZ1350 ($d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$) e TZ1625 ($d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$).

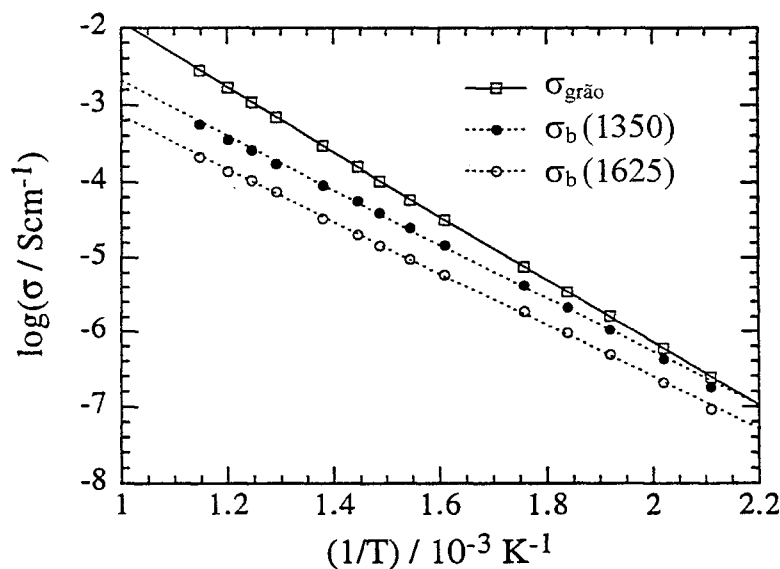


Figura V.13 - Variações da condutividade intragranular e das condutividades devido aos íons bloqueados das amostras sinterizadas a 1350 e 1625°C em coordenadas de Arrhenius.

Na faixa de temperatura investigada, as correspondentes energias de ativação são 0,84 eV para a condutividade específica e 0,71 e 0,68 eV para as condutividades devidas ao efeito de bloqueio. Como freqüentemente observado em outros materiais, a aplicação do modelo “em paralelo” com o ajuste das curvas sendo feito no plano de admitância, leva a valores menores para a energia de ativação do efeito de bloqueio em relação àqueles do fenômeno intragranular. Os valores determinados, por exemplo, para a zircônia cúbica com $d_{50} = 9 \mu\text{m}$ são 0,99 eV para o efeito de bloqueio, e 1,03 eV para a condutividade intragranular [164]. Quando o ajuste é feito no plano de impedância um comportamento inverso é observado. BADWAL [175] registra para o mesmo material aqui estudado 1,10 e 0,92 eV para as condutividades inter e intragranulares, respectivamente. A título de exemplo, fazendo os ajustes em impedância os seguintes valores foram encontrados para a energia de ativação do fenômeno intergranular: 1,04 eV para TZ1625 e 1,03 eV para TZ1350.

Tabela V.6

Energias de ativação (E_{σ}) e valores de condutividade a 350°C para o fenômeno intragranular

E_{σ}/eV	0,92	0,92	0,91(BT) ^a	0,87(BT)	0,92	0,93	0,92	0,84
			0,80(AT)	0,70(AT)				
$\sigma_{350^{\circ}\text{C}}/10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$	0,9	3,6	2,9	1,0	-	2,5	3 a 4	3
Referência	189	190	191	194	195	192	182	Este trabalho

^a(BT): baixa temperatura; (AT): alta temperatura

Outras comparações para a resposta intrínseca de material são feitas na TAB.V.6. O valor para a condutividade a 350°C é semelhante àqueles observados nos materiais de alta pureza, entretanto, a energia de ativação aqui encontrada é cerca de 8% inferior à média dos resultados publicados. A diferença observada pode estar relacionada à equação utilizada para traçar o diagrama de Arrhenius. Nossos resultados foram ajustados à expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad [V.1]$$

Muitos autores trabalham com a relação:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad [V.2]$$

A título de exemplo, através da expressão V.2, o valor determinado para a energia de ativação para a condução intragranular foi igual a 0,89 eV.

A FIG.V.14 compara as curvas de variação da condutividade intragranular em coordenadas de Arrhenius das zircônias tetragonal e cúbica [164]. A 390°C os sistemas apresentam condutividade iguais. Abaixo desta temperatura, a solução sólida tetragonal é mais condutora. Este comportamento contradiz os resultados de BADWAL e SWAIN [191] e BONANOS *et. al.* [189], comumente citados na literatura, de que o sistema Y-TZP é mais condutor do que YSZ abaixo de aproximadamente 700°C. Em um trabalho posterior, entretanto, BADWAL e colaboradores [117] registram que a 400°C a condutividade intragranular destes materiais é praticamente a mesma.

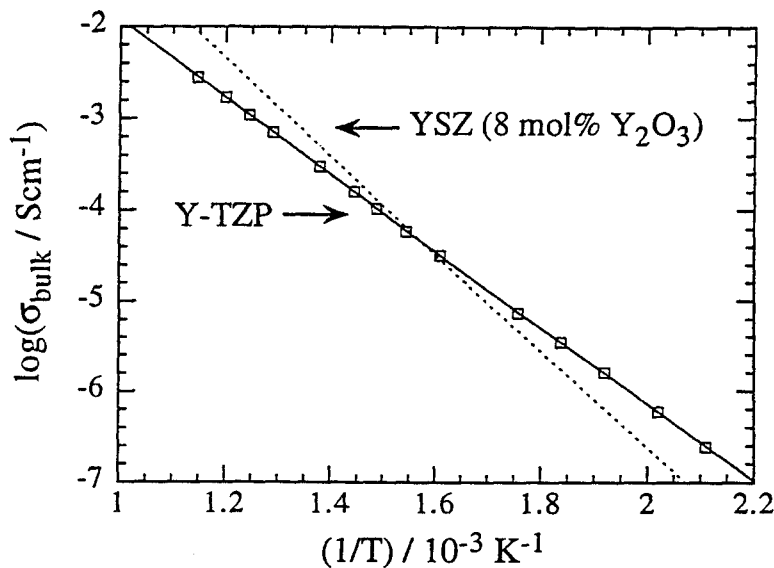


Figura V.14 - Comparação entre os diagramas de Arrhenius para a condutividade específica de Y-YZP e YSZ [164].

V.4.4- Análise do fenômeno de bloqueio

V.4.4.1- α_R e α_F em função da temperatura

As figuras V.15.a e b mostram as variações do fator de bloqueio α_R e da razão de frequência α_F com a temperatura. Diferentemente de YSZ [160, 164] e outros materiais [134] não foi observada a existência de um platô onde os parâmetros possam ser determinados independentemente da temperatura. Para efeito de comparação, os resultados obtidos com uma amostra densa ($d_{50} = 9 \mu\text{m}$) e uma amostra porosa (porosidade = 40%) de YSZ são reproduzidos nas figuras V.16.a e b [164].

Em relação ao fator de bloqueio, os trabalhos reportados na literatura registram a existência de uma temperatura T_o , acima da qual o fator de bloqueio nos materiais estudados passa a diminuir significativamente [134, 160] (por exemplo, 600°C para a amostra porosa da FIG.V.16.a). Antes dessa temperatura T_o , α_R é praticamente constante. Para a zircônia tetragonal observou-se que α_R diminui continuamente dentro do intervalo de temperatura explorado (entre 200 e 600°C).

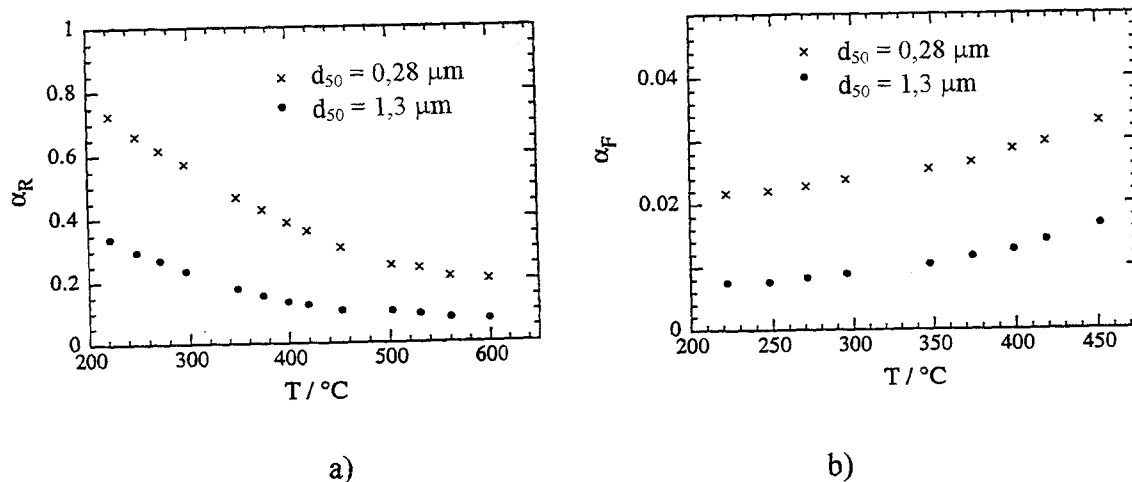


Figura V.15 - Variações do fator de bloqueio (a) e da razão de frequência (b) com a temperatura de medida para amostras sinterizadas a 1350°C ($0,28 \mu\text{m}$) e 1625°C ($1,3 \mu\text{m}$).

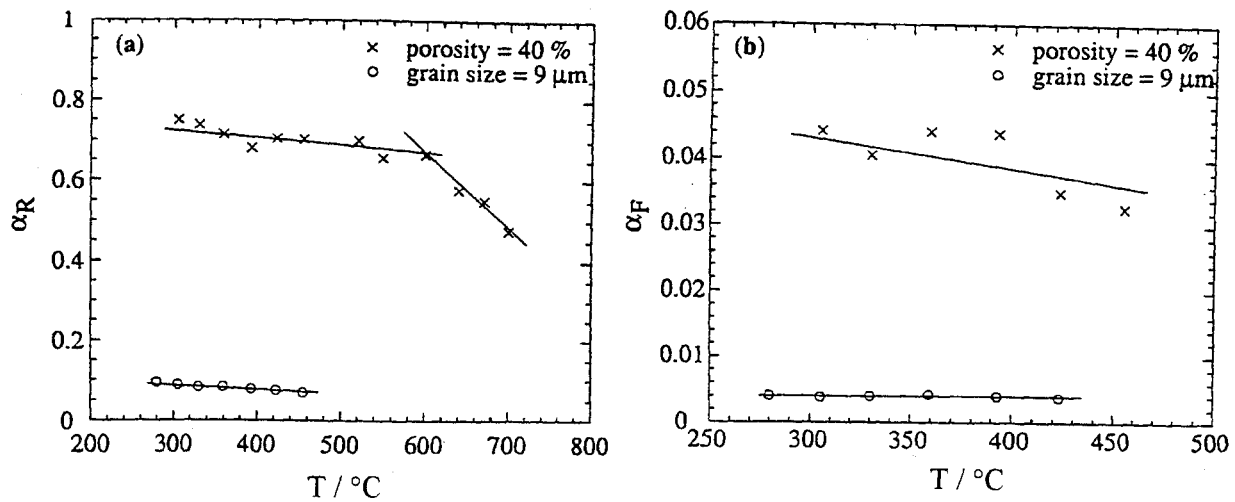


Figura V.16 - Variações do fator de bloqueio (a) e da razão de frequência (b) com a temperatura de medida para amostras porosas (x) e densas (o) de YSZ [164].

A diminuição de α_R com a temperatura tem sido interpretada como uma consequência do aumento da condutividade da matriz [181]. Quanto maior a condutividade da matriz, mais próximas são as linhas de corrente em torno da região bloqueadora e, conseqüentemente, menor é a fração de íons bloqueados. KLEITZ *et. al.* [181] registram um valor limite de condutividade igual a 10^{-3} Scm^{-1} acima do qual o fenômeno de bloqueio nos contornos de grão torna-se negligenciável. Na FIG.V.17 encontra-se representada a variação de α_R com a condutividade da matriz. Foram observadas leis lineares de variação, as quais são dependentes do tamanho de grão. A extrapolação das retas para $\alpha_R = 0$ leva a valores limites de condutividade iguais a $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ para TZ1625 ($d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) e $4,7 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ para TZ1350 ($d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$). Estes valores são uma ordem de grandeza superiores ao valor registrado por KLEITZ *et. al.* [181]. A substituição desses valores na curva de Arrhenius permitiu calcular as temperaturas acima das quais o fenômeno de bloqueio deverá se anular em cada caso: 750 $^\circ\text{C}$ para TZ1625 e 890 $^\circ\text{C}$ para TZ1350. Trabalhando com amostras contendo diferentes níveis de impureza, BERNARD [160] observou que quanto maior o fator de

bloqueio, maior a temperatura acima da qual o fenômeno se anula. Uma tendência semelhante é observada nos sistemas aqui estudados.

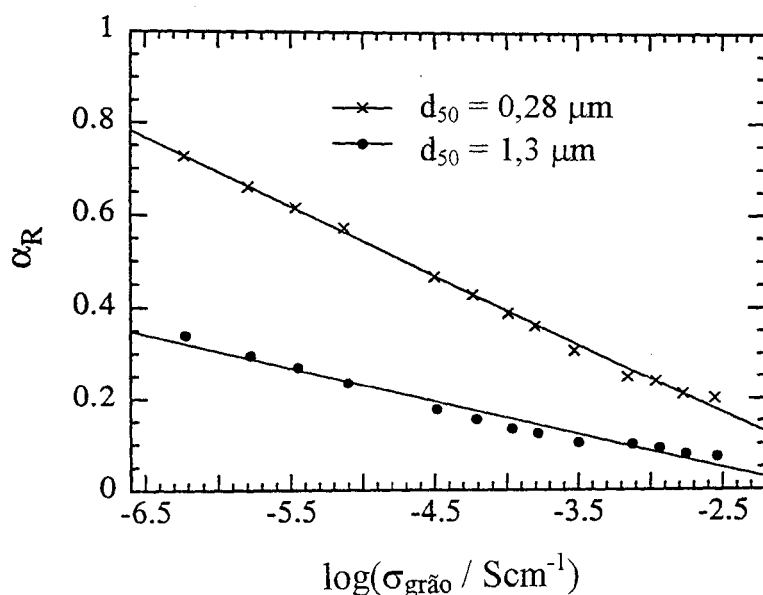


Figura V.17- Variações do fator de bloqueio com a condutividade da matriz para amostras sinterizadas a 1350°C (0,28 μm) e 1625°C (1,3 μm).

V.4.4.2- α_R e α_F em função do tamanho médio de grão

A FIG.V.18 mostra em um diagrama log/log a variação do fator de bloqueio com o tamanho médio de grão para duas temperaturas de medida (350 e 450°C). A taxa de variação observada no sistema Y-TZP não depende da temperatura de medida e indica que a lei de variação é proporcional a:

$$\alpha_R \propto (d_{50})^{-0,73} \quad [\text{V.3}]$$

Os expoentes determinados previamente para YSZ por BERNARD [160] e STEIL *et. al.* [164] foram, -1 e -0,5, respectivamente.

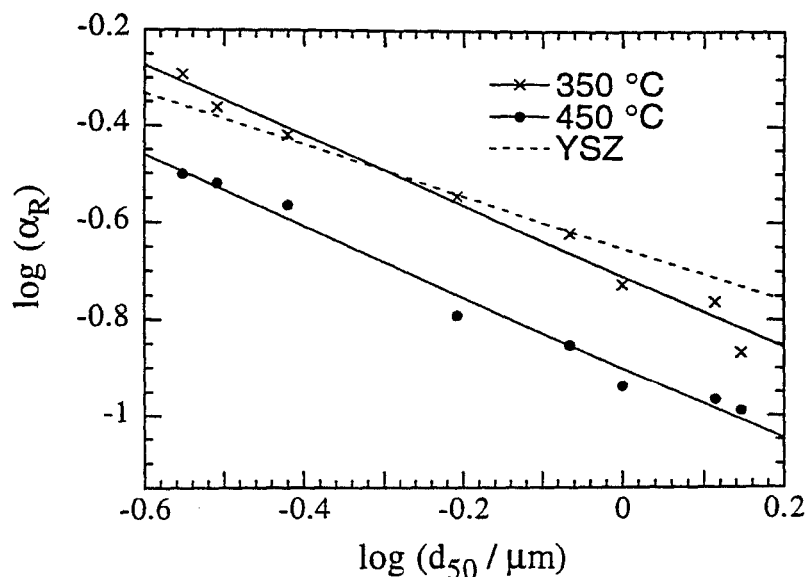


Figura V.18 - Variações do fator de bloqueio com o tamanho médio de grão (temperaturas de medida: 350 e 450°C). Comparação com resultados obtidos para YSZ a 350°C [164]

Um parte da curva obtida por STEIL e colaboradores [164] é mostrada como uma linha tracejada na FIG.V.18. Devido à diferença entre o crescimento de grão nas soluções sólidas cúbica e tetragonal, as escalas de trabalho foram muito diferentes. A título de exemplo, a TAB.V.7 relaciona alguns valores de temperatura de sinterização e os correspondentes tamanhos médios de grão e fatores de bloqueio para os dois materiais. Para valores pequenos de d_{50} ($< 1 \mu\text{m}$) os fatores de bloqueio são comparáveis. Este comportamento similar é ilustrado na FIG.V.19 que mostra diagramas de amostras dos dois sistemas, possuindo tamanhos de grão semelhantes.

Tabela V.7
Tamanhos médios de grão e fatores de bloqueio para YSZ e Y-TZP para várias temperaturas de sinterização

$T_{\text{sinterização}} / ^\circ\text{C}$	YSZ		Y-TZP	
	$d_{50}/\mu\text{m}$	α_R	$d_{50}/\mu\text{m}$	α_R
1270	0,44	0,33	-	-
1300	0,74	0,27	-	-
1350	1,5	0,17	0,28	0,51
1400	4,0	0,10	0,31	0,43
1500	9,0	0,07	0,62	0,28
1600	23	0,04	1,0	0,19
1650	-	-	1,4	0,13

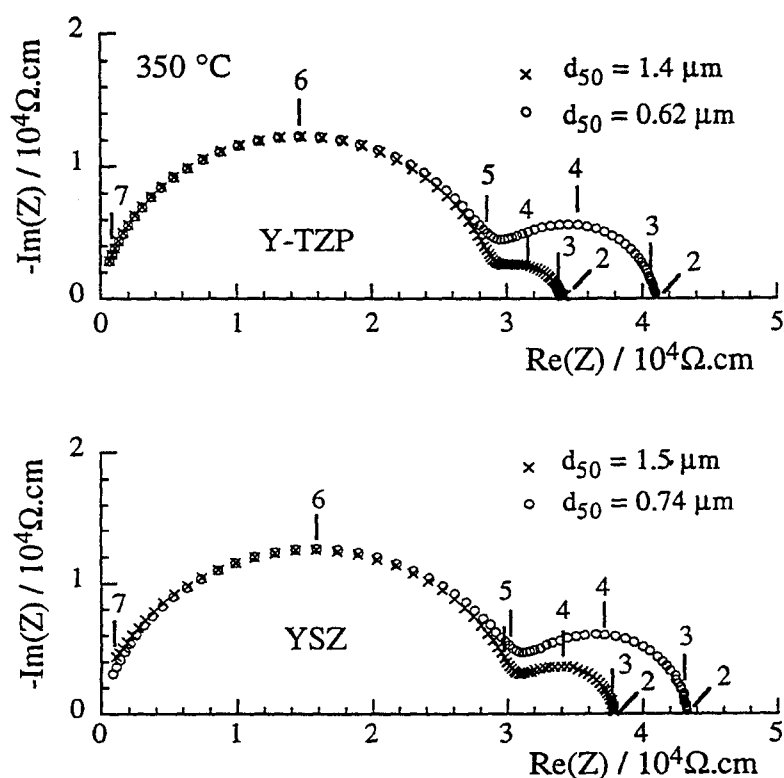


Figura V.19 - Diagramas de impedância de Y-TZP com diferentes tamanhos de grão: 1,4 e 0,62 μm . Comparação com diagramas de YSZ [164] com tamanhos de grão similares (1,5 e 0,74 μm).

As razões de frequência são comparadas na FIG.V.20. Aqui novamente a lei de variação observada no sistema Y-TZP foi independente da temperatura de medida. Os pontos para YSZ com tamanhos de grão menores do que 1,4 μm acompanham a curva a 350°C. Em ambos os sistemas observa-se que a razão de frequência torna-se aproximadamente constante à medida que o tamanho de grão aumenta. Na zircônia tetragonal o platô parece se iniciar a $d_{50} \sim 1 \mu\text{m}$, onde atinge o valor de $\alpha_F = 0,012$ a 350°C. Na zircônia cúbica o platô é atingido a tamanhos de grão bem maiores: acima de 9 μm (não visível na escala da Fig.V.20). O valor de α_F de equilíbrio neste caso é três vezes menor daquele observado em Y-TZP: 0,004.

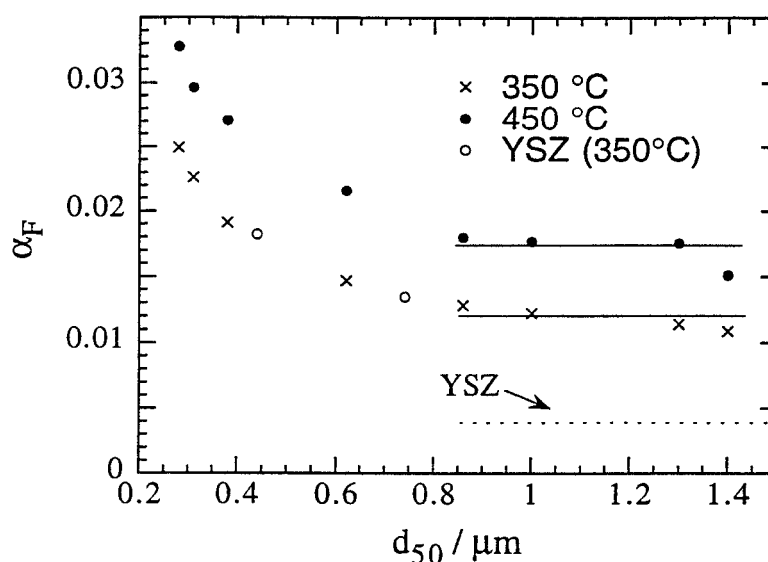


Figura V.20 - Variações da razão de frequência com o tamanho médio de grão. (Temperaturas de medida: 350 e 450°C). Comparação com resultados obtidos para YSZ a 350°C [164].

V.4.4.3- Diagrama $\alpha_R \times \alpha_C$

A FIG.V.21 apresenta uma comparação mais ampla dos dados obtidos em Y-TZP e YSZ sobre um diagrama $\alpha_R \times \alpha_C$. Como assinalado anteriormente (conferir item III.3.3.3), este tipo de diagrama tem se mostrado muito útil para revelar transições entre os

diferentes regimes nos quais famílias diferentes de bloqueadores dominam o efeito de bloqueio. Devido à dependência de α_R e α_F com a temperatura, a comparação feita na FIG.V.21 é apenas válida para a temperatura de 350°C.

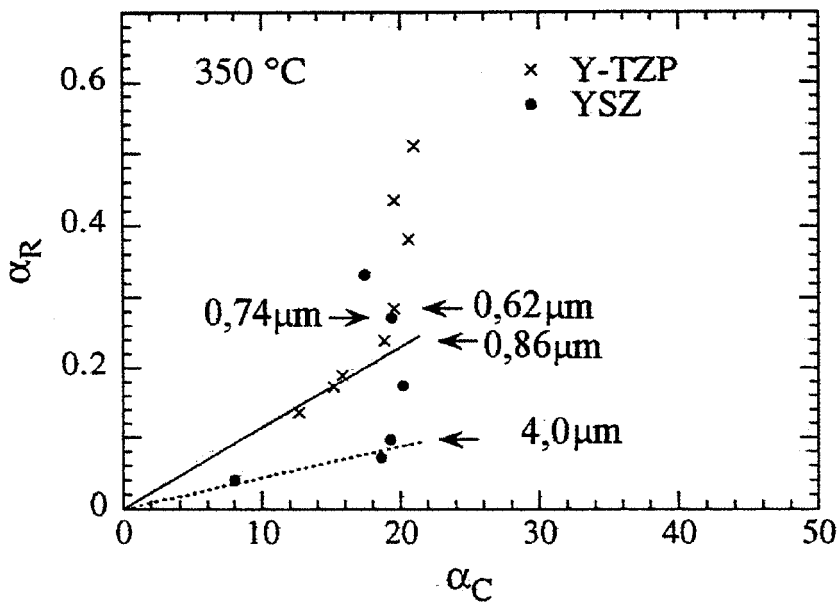


Figura V.21 - Diagrama α_R x α_C . Comparação com YSZ [164].
(Temperatura de medida: 350°C).

Dois regimes diferentes podem ser distinguidos no diagrama: um regime onde α_C é aproximadamente constante e igual a 20, e aquele representado pelas linhas oblíquas. O primeiro tem sido identificado como um *regime intermediário* onde “vazios” relativamente planos, ainda remanescentes do processo de densificação, dominam o fenômeno de bloqueio (em materiais nominalmente puros) [164, 181]. Neste regime, os materiais aqui examinados, Y-TZP e YSZ, se comportam de maneira muito similar.

À medida que os grãos crescem, o fenômeno de bloqueio se desloca para um outro regime, denominado *regime intrínseco*, o qual é caracterizado por um valor constante de α_F (linhas oblíquas). Este regime intrínseco pode ser interpretado como uma espécie de

“estado de equilíbrio” para os contornos de grão. De acordo com os resultados do diagrama obtido, a transição para o regime intrínseco em Y-TZP ocorre a tamanhos de grãos bem menores do que em YSZ: entre 0,86 e 1 μm para a zircônia tetragonal, e entre 4 e 9 μm para a zircônia cúbica. Observa-se, contudo, que o número de pontos experimentais que definem o regime intrínseco em Y-TZP são insuficientes para sustentar totalmente esta afirmação.

V.4.4.4- Discussão do fenômeno de bloqueio na zircônia tetragonal

a) α_R e α_F em função da temperatura

O fato de que um aumento na condutividade da matriz mesmo a temperaturas muito baixas provoca uma diminuição apreciável de α_R nos materiais aqui estudados, pode ser relacionada, a princípio, ao grande número de interfaces bloqueadoras envolvidas. Nas soluções sólidas de zircônia cúbica dotadas de grandes grãos, os efeitos do aumento da condutividade só se fariam sentir acima de um valor crítico de condutividade.

Entretanto, a amostra de YSZ de alta porosidade (conferir FIG.V.16.a), a qual também possui pequenos tamanhos de grãos, não se comporta da mesma maneira que a zircônia tetragonal. Para esta amostra, α_R diminui somente cerca de 10% até a temperatura crítica de 600°C, a partir da qual ele cai rapidamente. Este fato sugere que não somente o número de interfaces, mas também o tipo de bloqueador são responsáveis pelo fenômeno observado. Parece razoável supor que o efeito do aumento da condutividade da matriz, aproximando as linhas de corrente em torno do bloqueador, seria muito mais importante para bloqueadores “finos” como microvazios e contornos de grão (1-10 nm) do que para grandes bloqueadores como poros esféricos (0,2 - 0,4 μm) e inclusões de alumina (0,8 μm) [164].

b) α_R e α_F em função do tamanho de grão/diagrama α_R x α_C .

Um comportamento surpreendentemente similar foi observado para a variação do fator de bloqueio com o tamanho médio de grãos para valores de $d_{50} < 1,0 \mu\text{m}$ (FIG.V.18). Através da inspeção do diagrama α_R x α_C (FIG.V.21) pode-se verificar que a faixa comparada pertence, em ambos os sistemas, ao regime intermediário de bloqueio. Neste regime, tem sido considerado que o bloqueio da corrente deve-se a microvazios remanentes do processo de densificação e ao bloqueio específico dos contornos de grão. A semelhança entre o

comportamento dos dois materiais reforça a idéia de que microvazios dominam o fenômeno de bloqueio nesta região.

As respectivas leis de variação indicam que α_R diminui mais rapidamente com o aumento do tamanho de grão na zircônia tetragonal do que na zircônia cúbica. A partir de $d_{50} \sim 1 \mu\text{m}$ o comportamento dos dois materiais passa a divergir. Neste ponto, Y-TZP começa a caminhar para o regime intrínseco (caracterizado por uma espessura de equilíbrio). Em YSZ, o regime intermediário continua até aproximadamente $4 \mu\text{m}$, onde se inicia a transição.

Tendo em vista que o crescimento de grãos nestes sistemas é muito diferente, deve-se levar em conta na análise destes dados as temperaturas de sinterização envolvidas. Assim, em Y-TZP o início da transição parece envolver amostras sinterizadas entre 1550°C e 1600°C ; em YSZ, as temperaturas são um pouco menores: entre 1400 e 1500°C . Considerando-se que a transição para o regime intrínseco significa em o sistema atingir uma situação de densificação de equilíbrio, pode-se, por estes resultados, inferir que este processo é também mais lento na zircônia tetragonal do que na zircônia cúbica.

Como discutido anteriormente (item III.3.3.2), o parâmetro α_F tem sido relacionado à espessura média do bloqueador. Sob a consideração de que esteja correta a transição aqui identificada para o regime intrínseco em Y-TZP, os valores de α_F que caracterizam este regime indicam que a espessura de equilíbrio de contornos de grãos tetragonais é três vezes maior do que de grãos cúbicos. A diferença entre as espessuras revela a existência de propriedades específicas para as regiões de contornos de grão em cada material. Excluindo-se a possibilidade de uma influência importante de fases precipitadas nos contornos, frente aos baixos teores de impurezas das amostras, a diferença pode ser relacionada aos seguintes fatores:

- 1- à existência de uma espessura de microvazios de equilíbrio, dependente da morfologia do grão;
- 2- à existência de uma camada bloqueadora intergranular, devida, por exemplo, à segregação de ítria, cuja espessura seria própria de cada material;
- 3- ou a ambos os fatores acima.

A existência de uma camada de segregação de ítrio de maior espessura na zircônia tetragonal é coerente com trabalhos publicados na literatura, onde tem sido demonstrado que o fator de enriquecimento de ítrio nas regiões de contornos de grão é muito maior para materiais contendo menores teores do dopante [199, 175].

V.5 - Conclusões

O presente estudo, envolvendo o efeito de bloqueio de contornos de grão na zircônia tetragonal estabilizada por ítria, evidenciou novos aspectos sobre a evolução microestrutural deste material.

No que diz respeito às características gerais dos corpos cerâmicos obtidos:

- a metodologia aqui adotada permitiu produzir cerâmicas com relativamente grandes tamanhos de grãos e livres de fase monoclinica no seio do material. A ausência da fase indesejada foi bem caracterizada pelas medidas elétricas.

- nas amostras com tamanhos médios de grão maiores do que 0,86 μm , observou-se o efeito de degradação a baixas temperaturas nas superfícies externas durante o resfriamento no forno de sinterização. A camada degradada foi facilmente removida por polimento com pasta de diamante de 1 μm , não oferecendo problemas para as medidas elétricas.

- uma amostra com tamanho médio de grão igual a 0,38 μm (sinterizada a 1350°/1h + 1450°/3h), a qual foi utilizada como referência durante todas as medidas elétricas e, portanto, submetida a vários ciclos de aquecimento e resfriamento, não apresentou nenhum sinal de degradação.

Do ponto de vista do comportamento elétrico:

- a solução sólida tetragonal aqui estudada, contendo 2,8 mol% de Y_2O_3 apresentou condutividade intrínseca superior à solução cúbica (8 mol% Y_2O_3) abaixo de 390°C. A 350°C as condutividades desses dois materiais são muito próximas. A energia de ativação é menor na zircônia tetragonal e vale 0,84 eV.

- a magnitude do fenômeno de bloqueio, caracterizada pelo parâmetro α_R , é muito semelhante em amostras de zircônias cúbicas e tetragonais para a faixa de tamanhos de grão de 0,28 a 1 μm . Foi proposto que o comportamento similar deve-se ao fato de que nesta região microvazios presentes ao longo dos contornos de grão dominam o fenômeno de bloqueio.

- a transição para o regime de bloqueio dito intrínseco, o qual é caracterizado por uma espessura de contorno de grão de equilíbrio, foi identificado ocorrer na zircônia tetragonal a tamanhos de grão menores do que na zircônia cúbica, indicando que a transição está relacionada ao estado de densificação do sistema. Na zircônia tetragonal a transição ocorre para temperaturas de sinterização entre 1550 e 1600°C, as quais são superiores às observadas na zircônia cúbica: entre 1400-1500°C.

- pelos resultados deste trabalho, a espessura de contornos de grão de equilíbrio é três vezes superior na zircônia tetragonal em relação à zircônia cúbica. O resultado caracteriza a existência de propriedades específicas das regiões de contornos de grão de cada tipo de material.

- em contraste com o comportamento comumente observado em zircônias cúbicas, os parâmetros α_R e α_F os quais caracterizam o efeito de bloqueio, foram encontrados variar continuamente com a temperatura de medida. O estudo deste fenômeno deverá trazer novos elementos para a teoria sobre o bloqueio de íons nas interfaces internas de sólidos condutores iônicos.

Capítulo VI

Estudo do comportamento elétrico e microestrutural de zircônias estabilizadas por uma mistura de óxidos de terras-raras

VI.1- Introdução

Este capítulo relata os resultados de estudos microestruturais e elétricos conduzidos em soluções sólidas de zircônia, preparadas através de ítria pura e de uma mistura de óxidos de terras-raras de origem brasileira. Este estudo dá continuidade ao trabalho desenvolvido durante o mestrado [201] onde foi demonstrado que é possível utilizar a referida mistura como agente estabilizador para a zircônia em substituição ao óxido de ítrio puro. Em diversos aspectos, as soluções preparadas com a mistura e com a ítria pura mostraram um comportamento muito próximo na faixa de concentração trabalhada: entre 7,6 e 11 mol%. Por exemplo, utilizando-se um método de síntese adequado, obteve-se a estabilização total da fase cúbica para ambos os materiais em toda a gama de teores investigada.

Um dos objetivos do presente estudo é, portanto, avançar na caracterização comparativa desses sistemas através do estudo microestrutural de uma faixa mais ampla de concentração e da investigação das propriedades elétricas das cerâmicas obtidas. Este estudo se encaixa dentro de um projeto maior desenvolvido pela Profª. Dra. Rosana Z. Domingues (Depto. Química-UFMG) que visa obter eletrólitos sólidos a oxigênio utilizando matérias-primas nacionais.

Além do aspecto tecnológico, este estudo pretende abranger também algumas questões de caráter fundamental:

- investigação do efeito de dopagem mista sobre a condutividade específica da zircônia;
- aplicação da teoria de bloqueio de portadores de carga em um novo e complexo sistema à base de zircônia, fazendo o paralelo com a análise microestrutural;
- re-investigação de propriedades gerais sobre a condutividade e a estabilidade de fases no sistema zircônia-ítria em função do teor de dopante.

A matéria prima utilizada como fonte de terras-raras foi o *carbonato de ítrio* produzido pelas Indústrias Nucleares Brasileiras (INB)¹ o qual consiste num concentrado de ítrio, contendo como outros constituintes principalmente lantanídeos pesados. Este material é um subproduto da extração de tório e urânio das areias monazíticas do Espírito Santo.

A utilização de misturas complexas de terras-raras tem poucos registros na literatura. KOEHLER [202], revisando as pesquisas sobre cerâmicas à base de zircônia desenvolvidas na ex-União Soviética, reporta a utilização de um concentrado de ítrio (contendo 72% Y_2O_3 mais outros óxidos der terras-raras, principalmente Yb_2O_3) na estabilização da zircônia. O sistema obtido apresentou um ganho em condutividade em relação ao uso de Y_2O_3 puro.

PYDA e colaboradores [203] investigaram a estabilização da zircônia empregando uma mistura constituída de lantanídeos leves (principalmente Ce, Ln e Nd) e apenas 2% em peso de Y_2O_3 . Devido aos grandes raios iônicos dos constituintes majoritários, o aparecimento de fases ordenadas do tipo $Ln_2Zr_2O_7$ e $Ce_2Zr_2O_{10}$ em adição às fases tetragonal e cúbica foi observado para teores acima de 3 mol%. As propriedades elétricas, entretanto, não foram abordadas neste trabalho.

O carbonato de ítrio da INB foi empregado por CHINELATTO [204] em um estudo sobre a influência de terras-raras sobre as propriedades do sistema zircônia-ítria. Dois lotes diferentes do produto, contendo 75 e 85% em peso de Y_2O_3 foram utilizados. Foram também preparadas soluções sólidas mistas de ítrio, disprósio e érbio. O autor reporta um aumento na densificação do sistema com a adição das terras-raras. Algumas soluções sólidas foram utilizadas para preparar tubos cerâmicos os quais foram testados em protótipos de sensores de oxigênio. Embora não tenham sido realizados testes de longa duração, os protótipos apresentaram resposta comparável para a faixa de pressão de oxigênio entre 10^{-4} e 1atm.

VI.2- Elaboração das amostras

VI.2.1- Obtenção da mistura de óxidos de terras-raras

¹ Antiga Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda-NUCLEMON

O carbonato de ítrio² assim recebido foi tratado com ácido nítrico, dando origem a uma solução nítrica dos cátions de interesse mais uma parte insolúvel (impurezas), a qual foi separada por filtração simples. A partir da solução nítrica obteve-se a mistura de óxidos de terras-raras (TRO_x) por precipitação com hidróxido de amônio e calcinação dos hidróxidos obtidos a 750°C durante 3 h. TRO_x foi caracterizado por espectrografia de emissão óptica (análise semi-quantitativa), espectrometria de energia de raios X³ (composição química) e difratometria de raios X⁴ (identificação de fases cristalinas). O resumo da caracterização realizada é dado na TAB.VI.1.

Tabela VI.1

Caracterização da mistura de óxidos de terras-raras (TRO_x)

Análise Semi- quantitativa	Ca	0,06
	Fe	0,05
	Zn, P	0,15
	Ba	< 0,015
(Teores / % em peso)	Cr, Ni, Si, Al, Mn, Mg, Pb, Sn, Bi, V, Cu, Co	< 0,006
Composição Química (% em peso)	Y ₂ O ₃	77,4 ± 0,2
	La ₂ O ₃	0,24 ± 0,01
	CeO ₂	0,49 ± 0,01
	Pr ₆ O ₁₁	0,063 ± 0,004
	Nd ₂ O ₃	0,24 ± 0,01
	Sm ₂ O ₃	0,16 ± 0,01
	Eu ₂ O ₃	não detectado
	Gd ₂ O ₃	0,96 ± 0,03
	Tb ₄ O ₇	1,4 ± 0,1
	Dy ₂ O ₃	12,8 ± 0,2
Ho ₂ O ₃	2,3 ± 0,07	
Er ₂ O ₃	4,3	
Fases cristalinas	Predominante	Y ₂ O ₃ -cúbico

² Gentilmente cedido pelo Dr.Reginaldo Muccillo/IPEN/CNEN

³ KEVEX-SIGMA X 9050 - Fonte ²⁴¹Am

⁴ RIGAKU - Modelo GEIGERFLEX

VI.2.2- Síntese e caracterização dos pós cerâmicos

Os pós cerâmicos foram preparados via precipitação simultânea de hidróxidos [160], empregando-se como precursor da matriz o n-butóxido de zircônio $[Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4]$ (solução a 80% em n-butanol - Aldrich). Estudos anteriores [201] demonstraram que esta técnica é adequada aos nossos sistemas, sendo possível produzir pós reativos e homogêneos.

Foram preparadas amostras nas composições: 6; 6,5 e 7 mol%, empregando-se tanto o dopante misto quanto o óxido de ítrio de alta pureza (Aldrich-99,99%). Seguindo a simbologia adotada anteriormente, as diferentes amostras foram designadas por BXTR ou BXY, onde X corresponde ao teor em mol% de dopante e as letras finais, ao tipo de dopante: óxidos de terras-raras, ou óxido de ítrio. Também fazem parte deste estudo, os sistemas B7.6Y, B7.6TR, B9Y e B9TR, os quais foram preparados durante o trabalho de mestrado.

A síntese compreendeu basicamente as seguintes etapas:

- 1) Preparação do nitrato anidro dos cátions dopantes em solução etanólica;
- 2) Precipitação simultânea dos hidróxidos em solução amoniacal a 10% v/v;

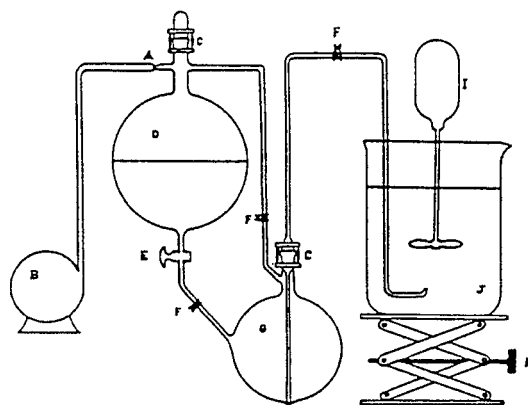


Figura VI.1 - Esquema da montagem utilizada na síntese dos pós cerâmicos

- 3) Tratamento do precipitado: filtração, lavagem com álcool isopropílico, desidratação por destilação azeotrópica com tolueno e secagem em estufa a 110°C po 16h;
- 4) Calcinação dos hidróxidos a 750°C durante 3h.

A etapa de precipitação foi conduzida numa montagem apropriada a qual encontra-se esquematizada na FIG.VI.1.

VI.2.2.1- Composição química

Após a etapa de calcinação os seis sistemas apresentaram rendimento superior ao esperado. Este fato despertou uma suspeita sobre a concentração cotada pelo fornecedor para a solução de n-butóxido. Ademais, os resultados da análise química forneceram teores cerca de 8% abaixo daqueles esperados. Procedeu-se, portanto, à dosagem da solução precursora por análise gravimétrica.

8,0900 g de solução foram colocados em um cadinho de alumina e levados à calcinação, utilizando-se dois patamares: 120°C/1h30 e 900°C/1h. As taxas de aquecimento e resfriamento foram: 60°C/h⁻¹ e 300°C/h⁻¹, respectivamente. Obteve-se 2,3239g de ZrO₂, levando ao valor de 89,4% p/p para a concentração da solução.

Através desta concentração, as composições teóricas de cada sistema foram recalculadas. Os resultados encontram-se resumidos na TAB.VI.2, juntamente com os resultados da análise química.

A diferença entre os teores calculados pela análise química e os teores esperados após a correção da concentração da solução de n-butóxido (TAB.VI.2) variou entre 2 e 4 %. As maiores diferenças foram encontradas para B7Y e B6TR, cujos teores deduzidos da análise química são 6,5 e 5,6 mol% de dopante, respectivamente.

Durante o texto, utilizar-se-á doravante os teores recalculados da TAB.VI.2.

Tabela VI.2
Composição química dos pós cerâmicos

Amostra	Teor recalculado ^a / mol% de dopante	ZrO ₂ ^b (%)	HfO ₂ ^b (%)	Y ₂ O ₃ ^c (%)	TRO _x ^d (%)
B6Y	5,4	88,8	1,70	(9,50)	–
B6TR	5,4	88,0	1,67	–	10,6
B6.5Y	5,8	88,0	1,68	(10,3)	–
B6.5TR	5,9	87,0	1,67	–	11,2
B7Y	6,3	87,0	1,67	(11,3)	–
B7TR	6,3	86,0	1,65	–	12,0

^a Após gravimetria

^b Dosados por fluorescência de raios X

^c Teores calculados por diferença

^d Dosados por espectrometria de energia de raios X

VI.2.2.2- Superfície específica

Os valores de superfície específica determinados por adsorção de nitrogênio (método B.E.T.)⁵ são dados na TAB.VI.3.

Tabela VI.3
Valores de superfície específica determinados por B.E.T.^a

Amostra	S _{BET} / m ² g ⁻¹
B5.4Y	50,9
B5.4TR	40,6
B5.8Y	54,9
B5.9TR	49,5
B6.3Y	54,0
B6.3TR	52,7
B7.6Y	44,9
B7.6TR	32,8
B9Y	50,4
B9TR	52,9

^a Valores obtidos a partir de um único ensaio

⁵ AREA-METER II-STRÖHLEINE

VI.2.2.3- Análise microscópica

A título de exemplo, a micrografia da amostra B5.4TR obtida por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM 6400) é mostrada na FIG.VI.2. A micrografia revela a presença de aglomerados constituídos de finas partículas (~ 25 nm).

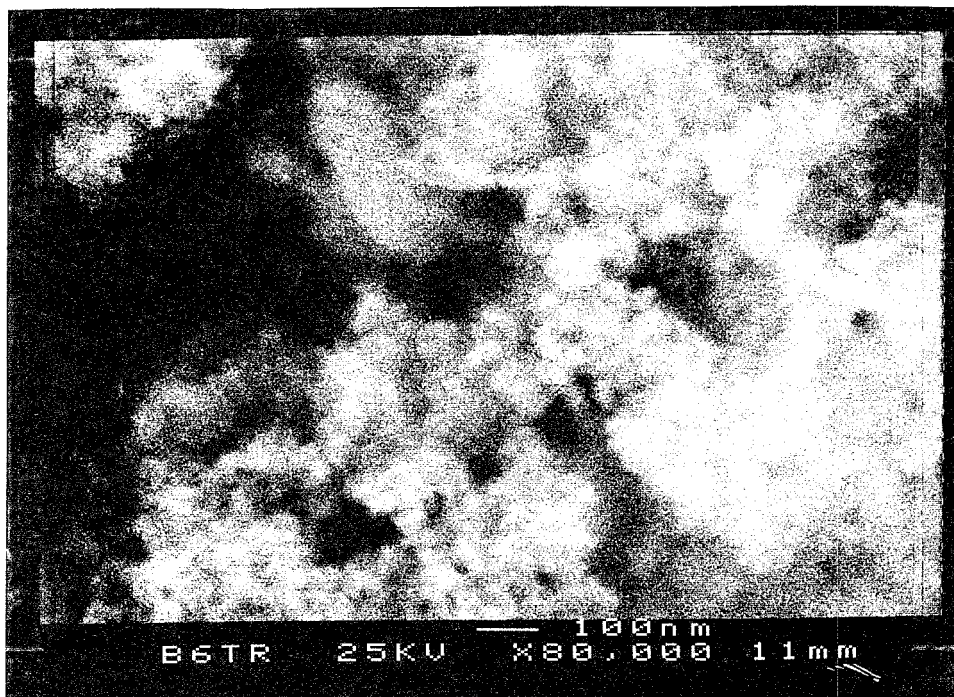


Figura VI.2- Fotomicrografia obtida por MEV do pó cerâmico B5.4TR (80000X).

VI.2.2.4- Estudo dilatométrico

Objetivando comparar a influência do dopante sobre o comportamento do pó durante a sinterização, foi realizado um estudo dilatométrico envolvendo os sistemas B5.4Y e B5.4TR.

As amostras foram preparadas por prensagem uniaxial a 50MPa, seguida de prensagem isostática a 200MPa. Os corpos a verde foram aquecidos a uma taxa de $120^{\circ}\text{Ch}^{-1}$ até 1500°C , onde foram mantidos por 1h. As curvas obtidas são mostradas na FIG.VI.3.

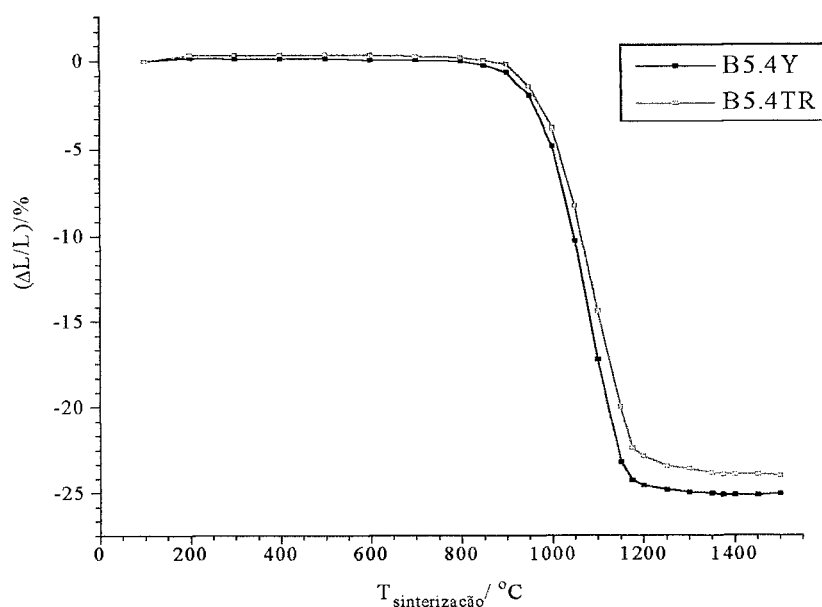


Figura VI.3 - Curvas dilatométricas para os materiais B5.4Y e B5.4TR.

Prensagem isostática: 200 MPa. Taxa de aquecimento: $120^{\circ}\text{C h}^{-1}$.

Ambos os sistemas apresentaram semelhantes taxas de retração linear ($3,3\mu\text{m}^{\circ}\text{C}^{-1}$), contudo pequenas diferenças foram observadas entre as temperaturas inicial e final de densificação. Na amostra B5.4Y a retração se inicia a 800°C e a contração máxima (25%) é alcançada a 1250°C . Para B5.4TR, os valores são 850°C e 1350°C (24% de retração máxima).

VI.2.3 - Obtenção dos corpos cerâmicos

Os pós cerâmicos foram compactados na forma de pastilhas cilíndricas por prensagem uniaxial a 50 MPa, seguida de prensagem isostática a 200 MPa. Igual procedimento foi adotado para preparar novas pastilhas dos sistemas B7.6Y, B7.6TR, B9Y e B9TR.

Os corpos a verde foram sinterizados ao ar a 1500°C por 4 h, empregando-se taxas de aquecimento e resfriamento de $120^{\circ}\text{C h}^{-1}$.

Para cada sistema foram elaboradas duas amostras as quais serviram a diferentes caracterizações. As amostras destinadas às medidas elétricas foram usinadas com ferramentas diamantadas para correção da forma geométrica. A maior parte dos cilindros

cerâmicos foram confeccionados com 8 mm de diâmetro e 3 mm de espessura aproximadamente. Apenas as amostras dos sistemas B7.6Y e B7.6TR foram cortadas com uma espessura maior: em torno de 6 mm.

VI.3- Caracterização dos corpos cerâmicos

VI.3.1- Densidades

As densidades dos sistemas foram calculadas a partir das pastilhas usinadas, medindo-se as respectivas massas e dimensões geométricas. Os resultados são dados na TAB.VI.4.

As densidades teóricas (DT) para o sistema zircônia-ítria foram estimadas a partir da curva reportada por INGEL e LEWIS [196].

Em termos gerais pode-se afirmar que o método de síntese escolhido leva à produção de cerâmicas de baixa porosidade residual. A análise comparativa entre as diferentes amostras é, porém, de difícil interpretação.

O cálculo, por exemplo, da densidade teórica para o sistema zircônia-terras-raras é bastante complexo devido ao grande número de elementos envolvidos. Maiores valores de densidades são esperados para este sistema em relação ao sistema zircônia-ítria, uma vez que a massa molecular média da mistura de óxidos de terras-raras é maior do que a de Y_2O_3 puro. Os valores absolutos da densidade não informam, todavia, o estado de densificação das amostras deste sistema.

Em relação à influência da concentração de dopante, um fator que dificulta a análise é a natureza bifásica das soluções sólidas menos concentradas. Os valores de densidade encontrados para algumas amostras (TAB.VI.5), às quais foram sinterizadas a $1300^\circ C/4h$, ilustram o problema levantado. Surpreendentemente, para uma mesma composição, cerâmicas sinterizadas a $1300^\circ C$ apresentaram densidades superiores àsquelas sinterizadas a $1500^\circ C$. O fato pode ser atribuído a diferenças na proporção relativa de grãos cúbicos e tetragonais (os quais possuem densidades diferentes), visto que o estado de equilíbrio é difícil de ser alcançado em sistemas à base de zircônia [36, 52]. Se esta hipótese estiver correta, pode-se inferir que as

amostras sinterizadas a 1300°C possuem maior proporção de fase tetragonal, a qual é mais densa do que a fase cúbica.

Tabela VI.4
Densidades dos corpos sinterizados

Amostra	Densidade/gcm ⁻³	DT/gcm ⁻³	% DT
B5.4Y	5,84	6,03	97
B5.4TR	5,86	–	–
B5.8Y	5,83	6,02	97
B5.9TR	5,84	–	–
B6.3Y	5,81	6,01	97
B6.3TR	5,92	–	–
B7.6Y	5,98	5,98	>99
B7.6TR	6,02	–	–
B9Y	5,92	5,95	> 99
B9TR	5,99	–	–

Frente a esta discussão, as porosidades deduzidas para os sistemas B5.4Y, B5.8Y e B6.3Y, a partir das densidades relativas (% DT) da TAB.VI.4, deverão ser confrontadas com porosidades medidas por outros métodos (por exemplo, porosimetria de mercúrio e análise de imagens).

Tabela VI.5

Densidades de amostras de mesma composição sinterizadas a 1300 e 1500°C/4h

Amostra	d ₁₃₀₀ /gcm ⁻³	d ₁₅₀₀ /gcm ⁻³
B5.4Y	5,99	5,84
B5.8Y	6,01	5,83
B6.3Y	6,01	5,81
B5.4TR	6,11	5,86
B5.9TR	6,04	5,84
B6.3TR	6,08	5,92

VI.3.2- Caracterização cristalográfica

VI.3.2.1- Difratometria de raios X

Reflexões das fases tetragonal e cúbica foram claramente detectadas nos difratogramas de raios X dos sistemas contendo até 6,3 mol% de dopante. Alguns exemplos são mostrados na FIG.VI.4, onde um padrão da fase cúbica (YSZ-8mol%-TOSOH) foi adicionado para efeitos de comparação.

A coexistência das fases cúbica e tetragonal é difícil de ser identificada por difratometria de raios X devido à superposição das raiais. Uma estreita região na parte de altos ângulos (entre 72-76°) pode, contudo, prover alguma informação sobre a presença destas fases. Este fato é bem ilustrado no difratograma da amostra B5.4Y. Através da inspeção desta região foram detectados possíveis traços da fase tetragonal na amostra B7.6TR (FIG.VI.5.a) em adição à fase cúbica. Nas amostras B7.6Y (FIG.VI.5.b), B9Y e B9TR apenas reflexões da simetria cúbica foram detectadas.

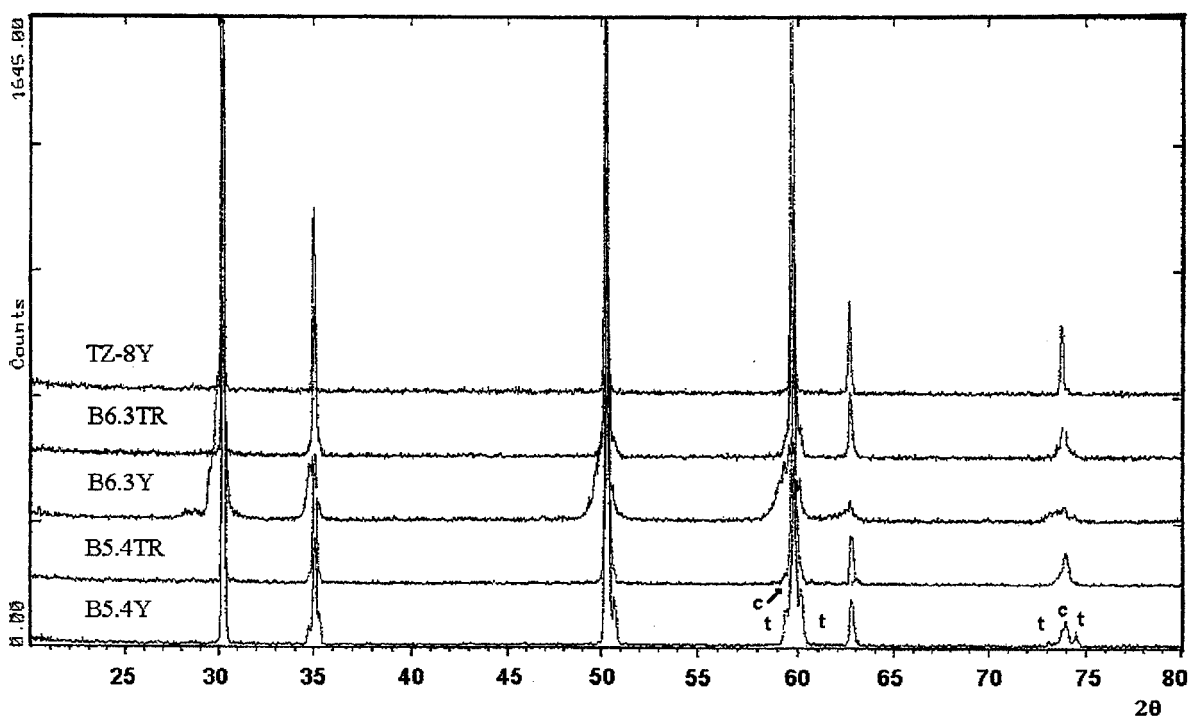


Figura VI.4 - Difratogramas de raios X das amostras B5.4Y, B5.4TR, B6.3Y, B6.3TR e TZ-8Y (padrão de fase cúbica). (Radiação CuK_α).

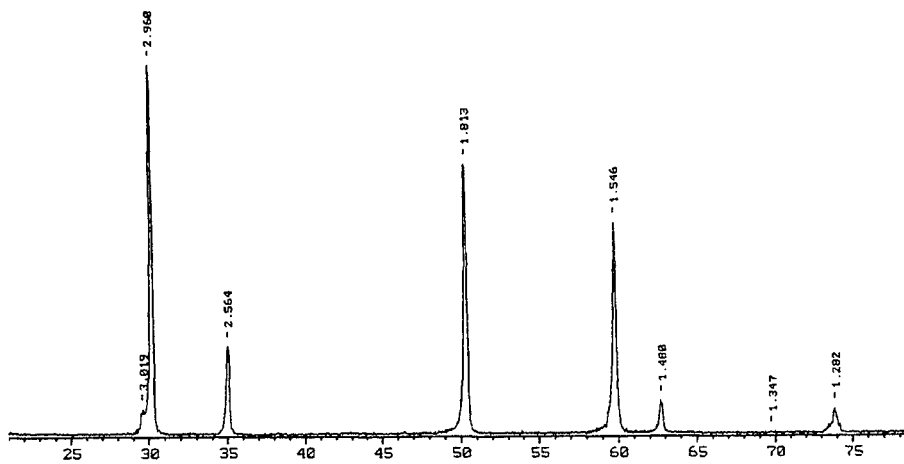
O resumo da análise cristalográfica por difratometria de raios X é dado na TAB.VI.6.

Tabela VI.6

Resumo dos resultados do estudo cristalográfico por difratometria de raios X

Amostras	Sistemas presentes	
B5.4Y	Tetragonal +	
B5.4TR		
B5.8Y		
B5.9TR		
B6.3Y		cúbico
B6.3TR		
B7.6TR	cúbico	
B7.6Y		
B9Y		
B9TR		

a)



b)

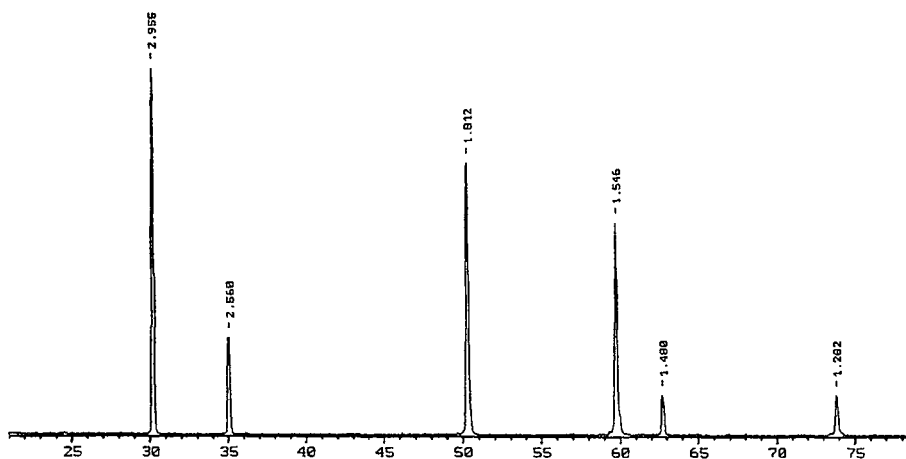


Figura VI.5 - Difratogramas de raios X das amostras: a) B7.6TR e b) B7.6Y (Radiação CuK α).

VI.3.2.2- Espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman foi apenas possível nas amostras preparadas com ítria pura. Os sistemas contendo terras-raras apresentaram forte fluorescência, mascarando os modos vibracionais.

Os espectros Raman⁶ foram obtidos, utilizando-se a linha 514,53 nm de um laser de Ar⁺ de 100 mW. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e à pressão atmosférica na faixa de 120-750 cm⁻¹. Para efeitos de comparação, padrões dos sistemas monoclinico (ZrO₂ puro - MERCK/pó compactado) e tetragonal (TZ-3Y-TOSOH/pastilha sinterizada) foram também analisados.

A FIG.VI.6 reúne os espectros obtidos para cada sistema, os quais ilustram as mudanças que ocorrem na estrutura de modos vibracionais com a evolução das fases presentes.

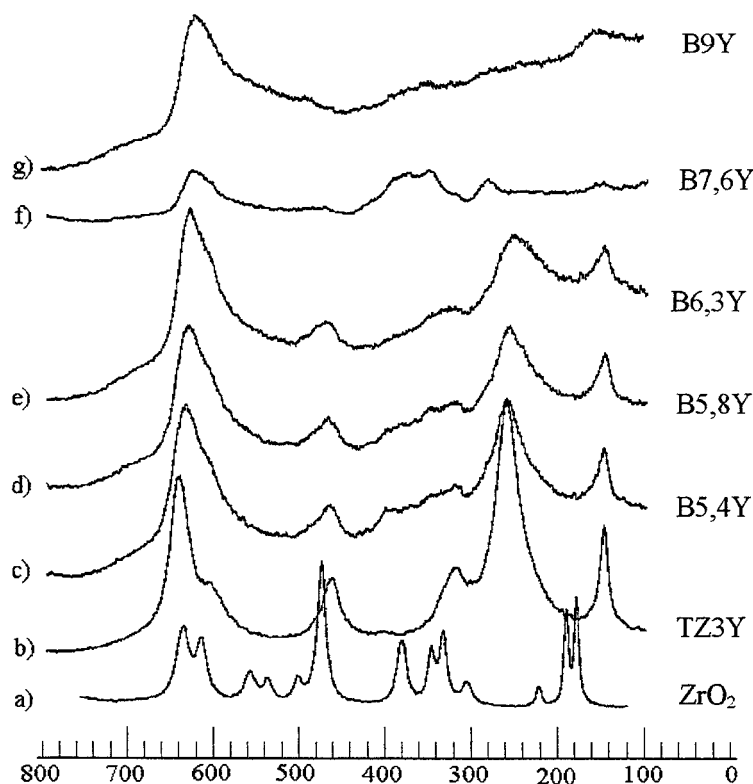


Figura VI.6 - Espectros Raman para soluções sólidas do sistema zircônia-ítria. Padrões: ZrO₂-monoclinica (Merck); TZ-3Y-tetragonal (Tosoh Corp.).

⁶ Espectrômetro Raman VRA1213, versão 3.00, DILOR.

O número de modos vibracionais permitidos para as diferentes simetrias do sistema zircônia-ítria têm sido discutidos detalhadamente em várias publicações [39, 40, 205-207]. Eles se encontram organizados na TAB.VI.7, segundo as técnicas nas quais ele se mostram ativos.

A teoria de grupo prevê 18 modos ativos no espectro Raman para a fase monoclinica ($9A_g + 9B_g$). Destes 13 foram observados para a zircônia pura na faixa estudada (FIG.VI.6.a) e estão em ótima concordância com valores registrados anteriormente [15, 40, 207].

O espectro da amostra TZ-3Y (2,8 mol% Y_2O_3) (FIG.VI.6.b) apresenta 6 modos de vibração, os quais são característicos da estrutura tetragonal [15, 90, 206, 207].

Aumentando-se o teor de Y_2O_3 para 5,4; 5,8 e 6,3 mol% (figuras VI.6.c, d, e) todos os modos da fase tetragonal são ainda observados, contudo bandas largas subpostas tornam-se evidentes. Este perfil assemelhando-se a um “background” é atribuído ao espectro Raman induzido por defeitos indicando a presença nestas amostras de uma matriz cúbica tipo fluorita desordenada [39-41, 207].

Tabela VI.7

Simetrias e atividades dos modos vibracionais permitidos para o sistema ZrO_2 - Y_2O_3

	Monoclinica	Tetragonal	Cúbica
Grupo Espacial	$C_{2h}^5 - P2_1/C$	$D_{4h}^{15} - P4_2/nmc$	$O_h^5 - Fm3m$
Acústico	$A_u + 2B_u$	$A_{2u} + E_u$	T_{2u}
IR	$8A_u + 7B_u$	$A_{2u} + 2E_u$	T_{2u}
Raman	$9A_g + 9B_g$	$A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$	T_{2g}

Embora o difratograma da amostra B7.6Y não tenha evidenciado reflexões da fase tetragonal, a estrutura de modos vibracionais característica desta fase foi evidenciada no espectro Raman (FIG.VI.6.f).

O espectro da amostra B9Y foi atribuído ao espectro Raman induzido por defeitos, característico da fase cúbica fluorita desordenada .

VI.3.3- Análise microestrutural

A microestrutura das diferentes amostras foi estudada por microscopia eletrônica de varredura⁷. O polimento foi feito com papéis abrasivos de SIC (granulometrias 320, 600, 800 e 1000) e pastas de diamante (granulometrias 15, 6 e 1 μm). Os contornos de grãos foram revelados por ataque térmico ao ar a 1400°C por 35 min.

As micrografias de cada sistema encontram-se reunidas na FIG. VI.7.

Nas amostras contendo até 6,3 mol% de dopante (figuras VI.7 a-f), percebe-se claramente a presença de dois tipos de grãos. Os grãos menores ($< 1 \mu\text{m}$) foram atribuídos à fase tetragonal e os maiores, à fase cúbica, fundamentando-se em estudos anteriores [86, 97, 116]. Nestas amostras a natureza do dopante parece influenciar tanto a composição relativa das fases quanto o crescimento médio dos grãos. Amostras preparadas com a mistura de terras-raras apresentam maior quantidade de grãos tetragonais e menor crescimento dos grãos cúbicos. O efeito da composição é semelhante: quanto maior a concentração da solução, menor o número de grãos tetragonais e maior o tamanho médio dos grãos cúbicos.

Nas amostras mais concentradas (figuras VI.7.g-j), a distribuição de tamanhos de grãos tende a ser mais homogênea. O efeito da natureza e concentração do dopante neste caso é menos evidente. As micrografias das quatro composições são muito semelhantes.

Outras informações sobre a evolução microestrutural destes sistemas foram obtidas através de um estudo de quantificação de micropartículas, utilizando-se recursos de tratamento computacional de imagens. Os resultados deste estudo são discutidos a seguir.

⁷ JEOL JSM 6400 (Laboratoire LTPCM de l'Ecole d'Electrometallurgie et d'Electrochimie de Grenoble)
JEOL JSM 5410 (Laboratório de Microscopia Eletrônica da Escola de Engenharia de Minas -UFMG)

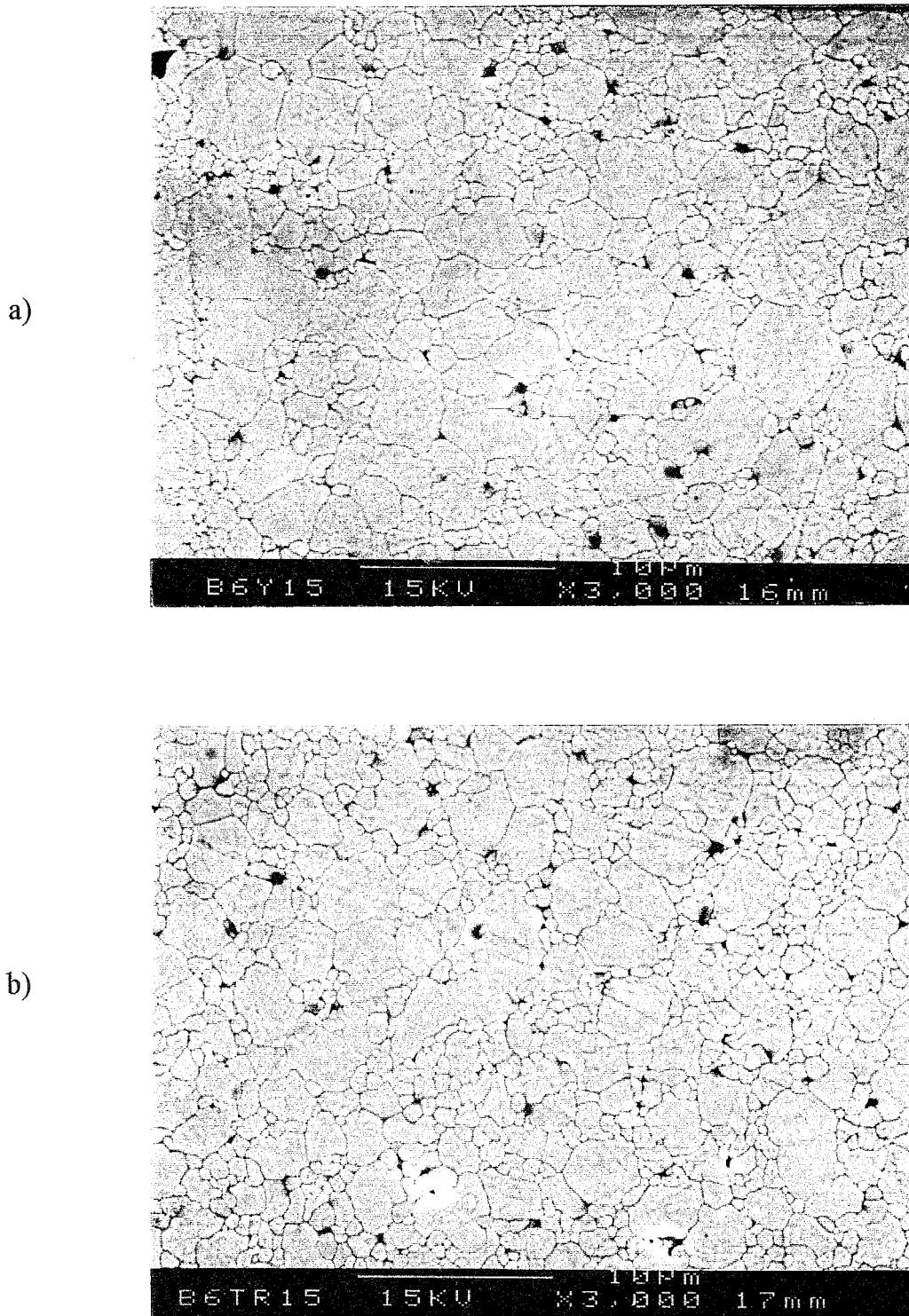
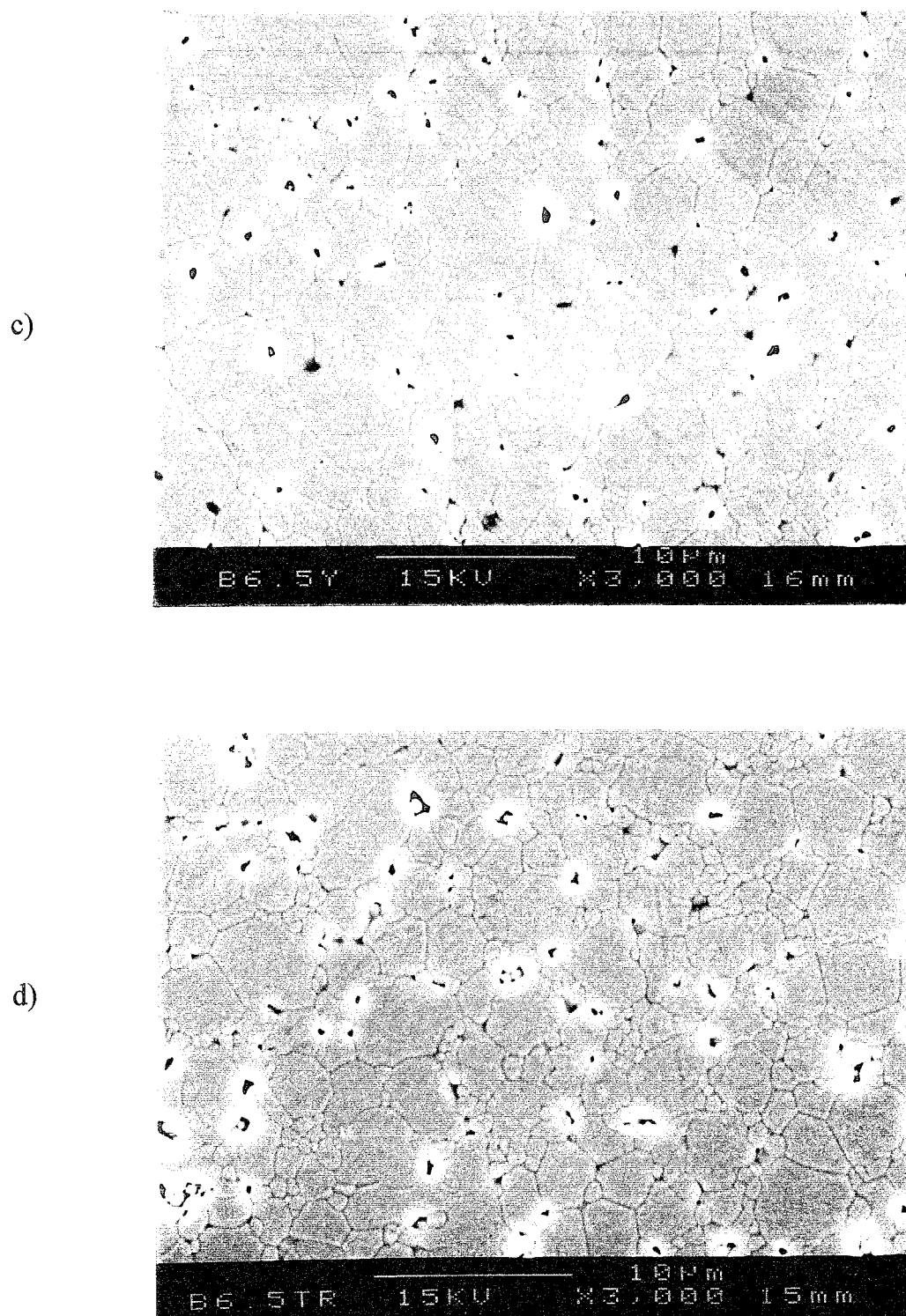


Figura VI.7 - Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras: a) B5.4Y, b) B5.4TR



FiguraVI.7 - Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras: c) B5.8Y, d) B5.9TR

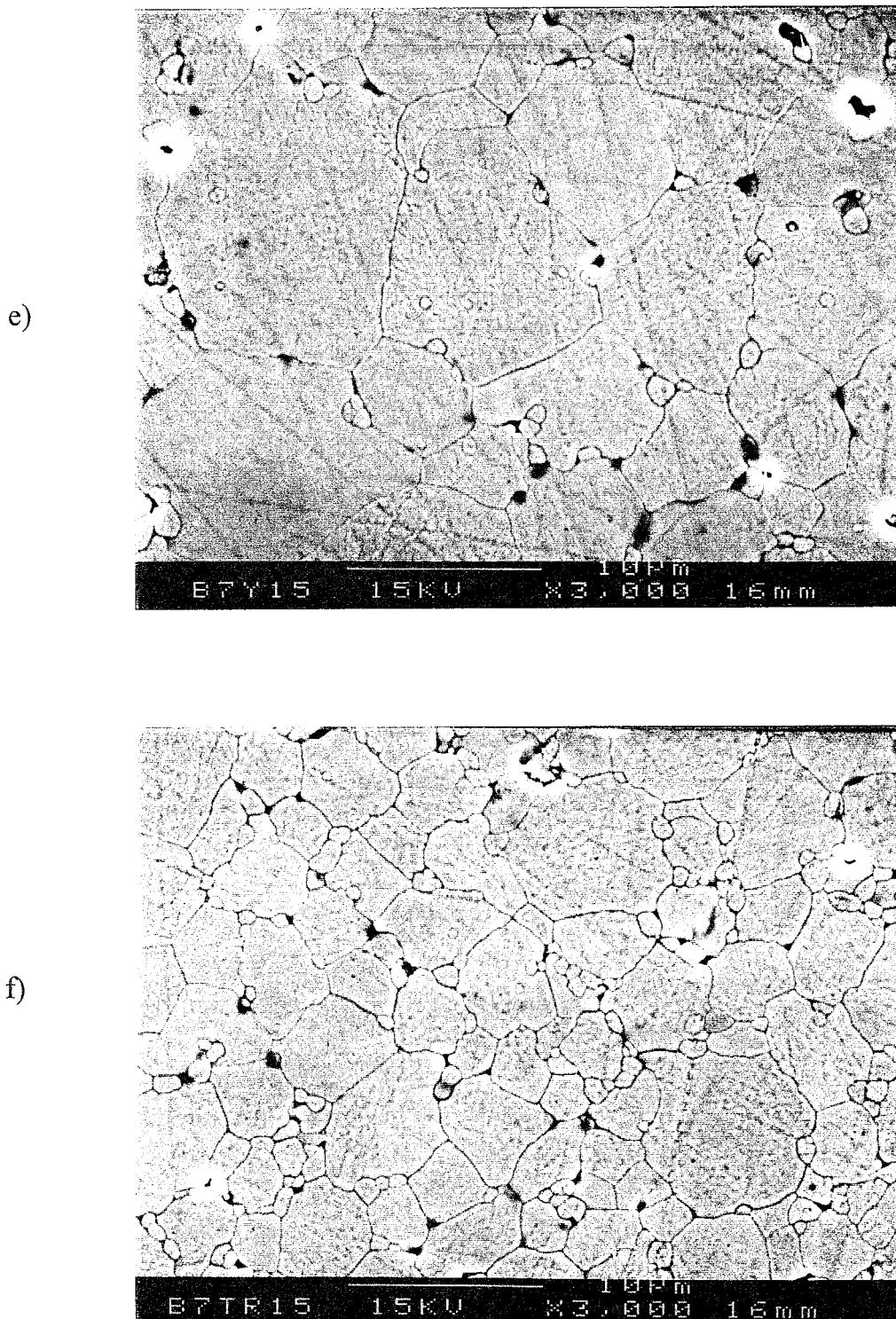
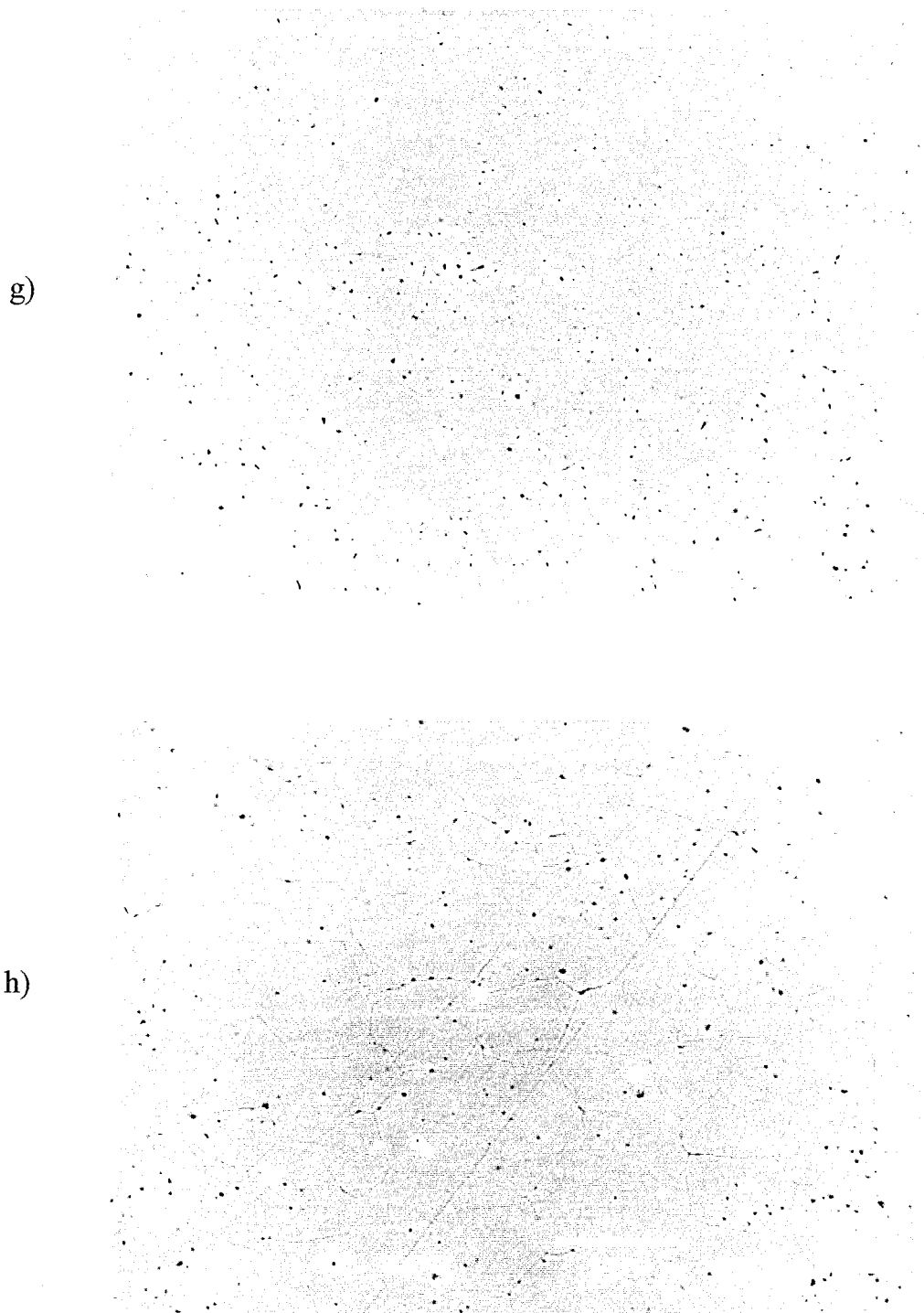


Figura VI.7 - Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras: e) B6.3Y, f) B6.3TR



FiguraVI.7 - Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras: g) B7.6Y, h) B7.6TR

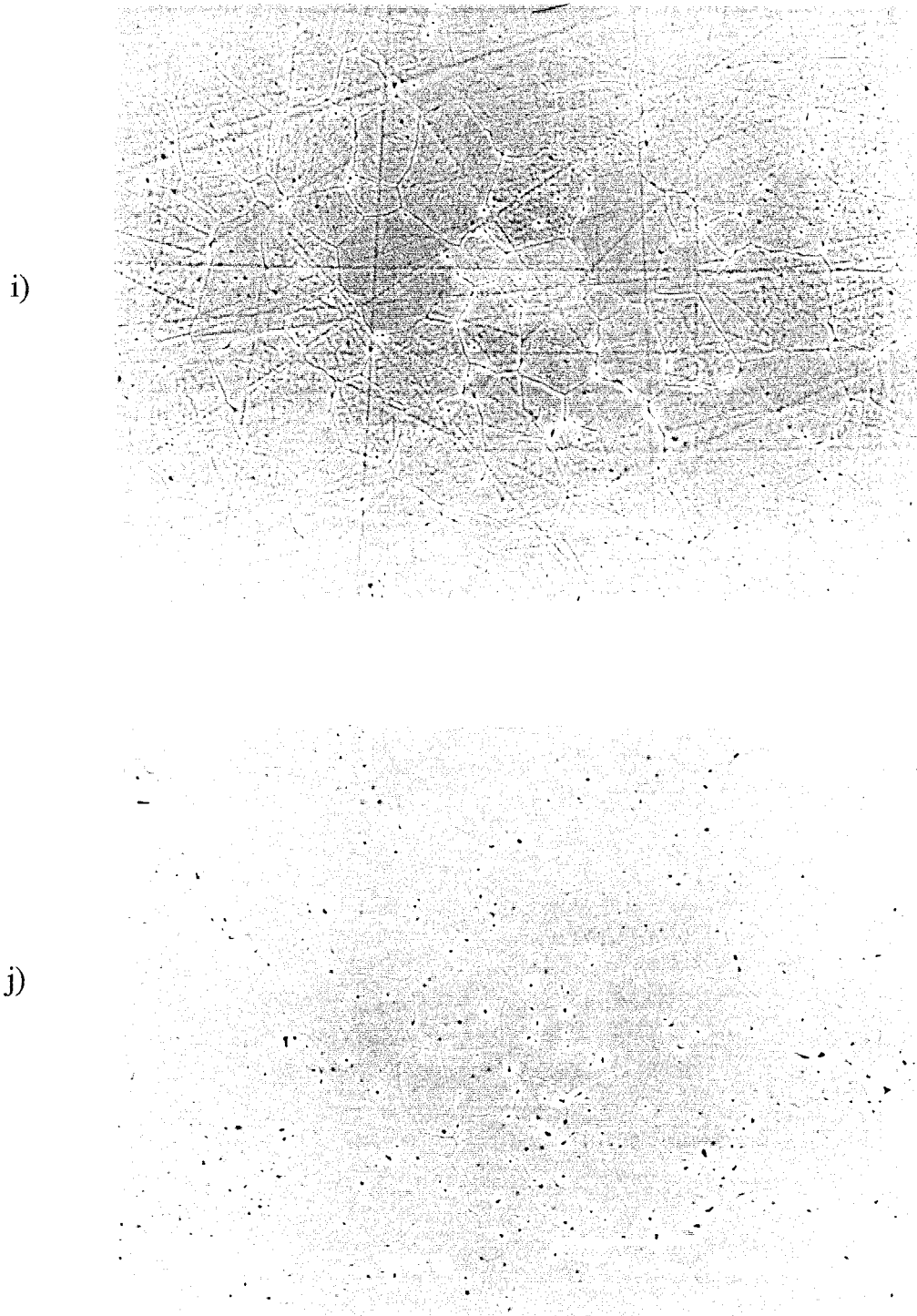


Figura VI.7 - Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras: i) B9Y, j) B9TR.

VI.3.4- Determinação da distribuição volumétrica de tamanhos de grãos e do tamanho médio de grãos

As distribuições volumétricas de tamanhos de grãos de cada sistema foram determinadas com a ajuda do analisador de imagens “Quantikov 96A”, desenvolvido pelo CDTN/CNEN [208], o qual consiste em um sistema para a quantificação de micropartículas e medições em imagens digitais. Este programa utiliza o método de Saltykov [209] para o cálculo das distribuições e do tamanho médio de grãos. Através das frações volumétricas diferenciais geradas pelo programa, calculou-se o tamanho médio de grãos (d_{50}) como descrito no Anexo 1.

O número de grãos analisados em cada sistema variou consideravelmente. Para as amostras contendo pequenos grãos (até 6,3 mol% de dopante) foram analisados entre 900 e 1400 micropartículas. Para as amostras constituídas de grãos maiores, o número oscilou entre 350 e 450 grãos. Ressalvas são feitas em relação às amostras B6.3Y e B7.6TR para as quais um número muito pequeno de micropartículas foram quantificadas : 182 e 131, respectivamente.

As distribuições volumétricas obtidas são mostradas na FIG.VI.8.

As curvas relativas às soluções sólidas menos concentradas revelam sua natureza bimodal. Para os sistemas contendo 5,4; 5,8 e 6,3 mol% de dopante (figuras VI.8.a-c), as distribuições sugerem uma concentração maior de fase tetragonal nas soluções estabilizadas com a mistura de terras-raras, uma vez que a proporção de grãos pequenos (tetragonais) é maior nestas amostras em relação àquelas dopadas com ítria pura.

As distribuições volumétricas relativas às amostras B7.6Y, B7.6TR, B9Y e B9TR (figuras VI.8.d,e) revelam a presença de um só tipo de grão. Este resultado pode ser associado à predominância da fase cúbica nestes sistemas.

Os tamanhos médios de grão calculados para cada amostra são listados na TAB.VI.8. Para as soluções sólidas de mesma concentração, contendo 5,4; 5,8 e 9 mol% de dopante, os valores encontrados foram muito próximos (diferenças entre 3 a 13%). Já nos sistemas contendo 6,3 mol%, aquele dopado com ítria pura apresentou um valor de d_{50} cerca de 45% superior àquele dopado com mistura de óxidos. Embora exista uma incerteza maior no

valor de d_{50} para o sistema B6.3Y (poucos grãos analisados), este resultado pode ser associado ao fato de que nesta amostra a proporção da fase cúbica seja maior.

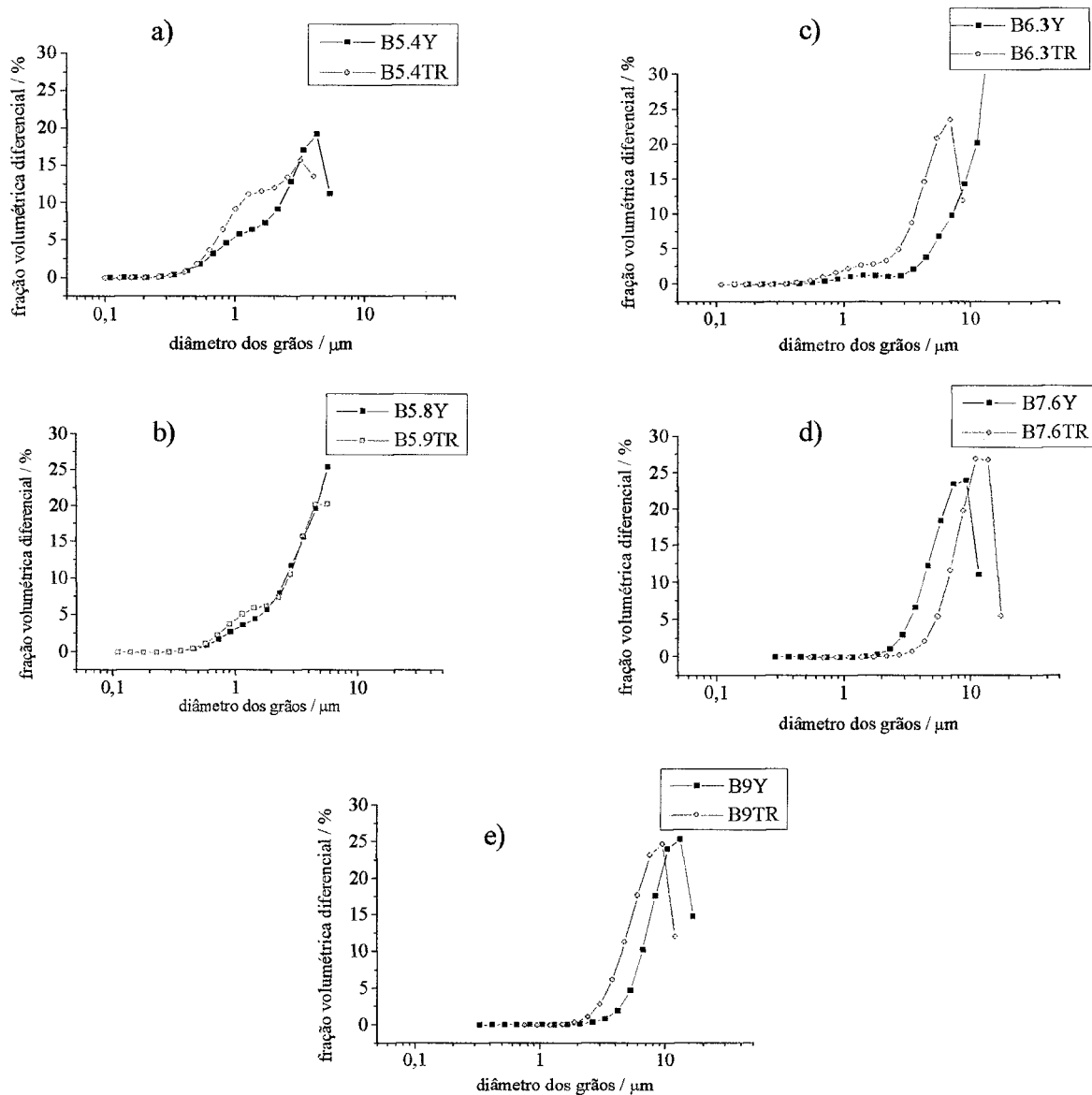


Figura VI.8 - Distribuições volumétricas de tamanhos de grãos para os diferentes materiais

Observa-se que o tamanho médio de grãos aumenta com a concentração da solução, tendendo a um platô para teores acima de 7,6 mol% (FIG.VI.9). Esta evolução vai de encontro às previsões dos diagramas de fases (a partir dos quais se espera maior proporção de

fase cúbica com o aumento do teor de dopante) e com a observação experimental que a taxa de crescimento de grãos cúbicos é maior do que de grãos tetragonais.

Tabela VI.8
Tamanho médio de grãos (d_{50})

Teor	$d_{50}/\mu\text{m}$	
	Y_2O_3	TRO_x
5.4	1,06	1,11
5.8	1,39	1,35
6.3	2,40	1,66
7.6	5,15	(7,28)
9.0	6,13	5,31

Um valor excepcionalmente alto de d_{50} foi encontrado para a amostra B7.6TR. Frente ao comportamento geral exposto acima, à incerteza inerente da medida realizada e aos resultados das medidas elétricas a serem apresentados, sugerimos que este valor seja revisto.

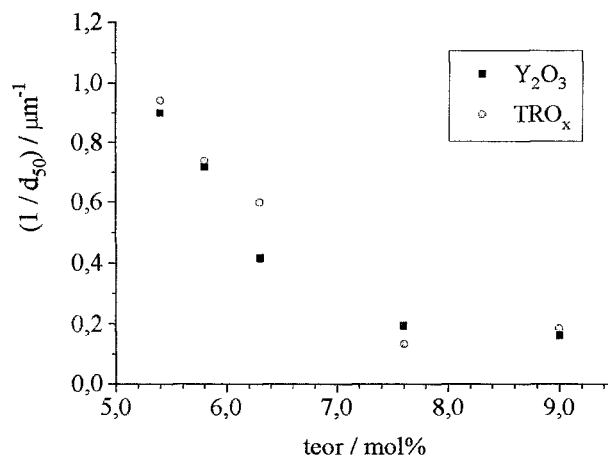


Figura VI.9 - Variação do inverso do tamanho de grão ($1/d_{50}$) em função da composição

VI.4- Caracterização elétrica

VI.4.1- Condições experimentais

A maior parte das medidas de espectroscopia de impedância deste estudo foram realizados no LEPMI/INPG (Grenoble-França). O equipamento utilizado foi o impedancímetro

HP4192ALF, trabalhando entre 5 e $1,3 \cdot 10^7$ Hz com amplitude de sinal igual a 200 mV. Como eletrodos empregou-se a prata, a qual foi depositada por pintura sobre as superfícies de pastilhas previamente retificadas. A eliminação térmica do solvente orgânico foi feita em duas etapas: 250°C/1h e 600°C/2h. Foram realizadas medidas ao ar a duas temperaturas fixas, 300 e 350°C, para todos os sistemas com exceção da amostra B9Y. Para as amostras B5.4Y, B5.4TR e B7.6Y foram levantadas as curvas de Arrhenius na faixa de 275-550°C.

Os resultados da evolução de parâmetros elétricos (curvas de Arrhenius e fatores de bloqueio) referentes aos sistemas B7.6TR, B9Y e B9TR foram obtidos a partir de medidas realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais de São Carlos (DEMA-UFSCar) em uma etapa preliminar do estudo. Neste caso foram utilizadas pastilhas preparadas durante o trabalho de mestrado, as quais foram obtidas por compactação uniaxial a 200MPa e sinterização ao ar a 1500°C/4h. As respectivas densidades, medidas pelo método de imersão em xilol foram:

B7.6TR	:	6,00 gcm ⁻³
B9Y	:	5,86 gcm ⁻³
B9TR	:	5,95 gcm ⁻³

Como eletrodos utilizou-se platina depositada por pintura (DEGUSSA 308A) sobre a superfície dos corpos de prova (pastilhas cilíndricas de espessura entre 6-7 mm e diâmetro entre 8-8,5 mm). O solvente orgânico foi eliminado por tratamento térmico a 600°C/2h. As medidas foram realizadas ao ar, utilizando-se um impedancímetro análogo ao citado anteriormente e trabalhando nas mesmas condições.

Dois programas foram utilizados na resolução dos diagramas (conferir item IV.6):

- Programa HP: ajustes no plano de impedância de diagramas em função da temperatura (amostras: B5.4Y, B5.4TR, B7.6Y);

- Programa EQUIVCRT: ajustes no plano de admitância dos diagramas obtidos a 350°C (todas as amostras); ajustes de diagramas em função da temperatura referente às amostras B7.6TR, B9Y, B9TR (plano de impedância).

VI.4.2- Efeito da natureza e concentração de dopante sobre a condutividade iônica

VI.4.2.1- Condutividade total

Na FIG.VI.10 são mostrados como ilustração os diagramas de impedância obtidos a 350°C para alguns sistemas. Os diagramas foram normalizados para o fator geométrico unitário. Em todos os casos houve uma boa separação entre os semi-círculos correspondentes ao fenômenos intra e intergranulares.

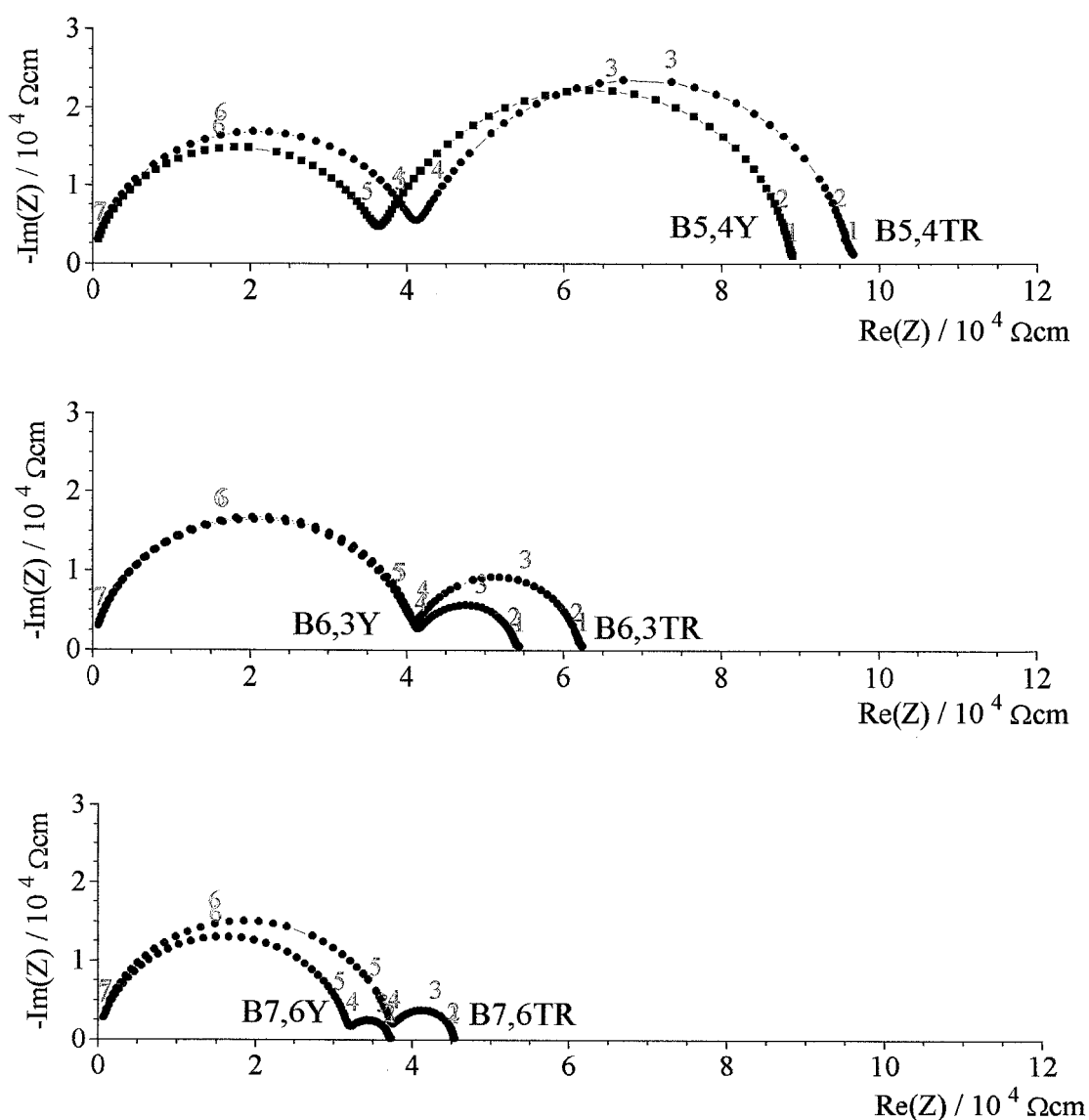
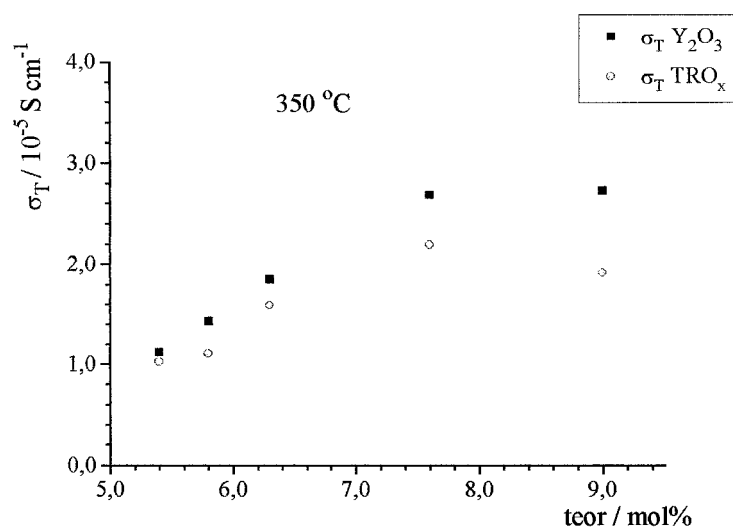


Figura VI.10 - Diagramas de impedância obtidos a 350°C para algumas amostras.

Com o aumento da concentração, observou-se uma evolução semelhante entre os diagramas de amostras dopadas com a mistura de óxidos e com a itria pura. Embora os valores da resistência total para amostras de mesma concentração sejam muito próximos, observou-se que as amostras contendo terras-raras são sistematicamente menos condutoras.

Este comportamento é evidenciado na FIG.VI.11 que mostra a evolução da condutividade total a 350°C com a composição para os dois tipos de dopantes. Em ambos os casos, a condutividade aumenta com o teor de óxido estabilizador passando por um máximo entre 7,6 e 9 mol%. Curiosamente, este comportamento é análogo àquele observado a altas temperaturas (conferir FIG.III.1). Todavia, os resultados mostrados na FIG.VI.11 foram obtidos à baixa temperatura e correspondem, portanto, à soma de dois aspectos os quais devem ser considerados separadamente: a evolução com a composição da condutividade intragranular e do efeito de bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão.



FiguraVI.11 - Variação da condutividade iônica total (σ_T) a 350°C em função da composição.

VI.4.2.2- Condutividade intragranular

A FIG.VI.12 mostra a evolução da condutividade específica (σ_g) com o teor de dopante para ambos os sistemas.

Para a região de baixas concentrações (até 6,3 mol% no sistema $ZrO_2-Y_2O_3$ e 5,9 mol% no sistema ZrO_2-TRO_x), observou-se uma ligeira diminuição da condutividade

intragranular com o teor de dopante. Este comportamento difere daquele observado a altas temperaturas, bem como da previsão de um aumento da condutividade com o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. Embora os valores sejam muito próximos, pode-se associar este efeito à diminuição da proporção relativa de fase tetragonal, a qual é mais condutora a baixas temperatura (conferir item V.4.3).

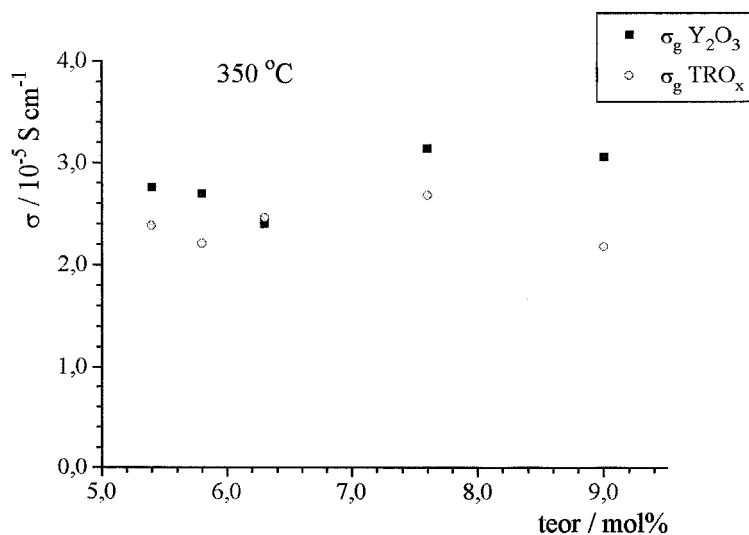


Figura VI.12 - Variação da condutividade iônica intragranular (σ_g) a 350°C em função da composição.

Após esta ligeira diminuição a condutividade aumenta com a concentração, passando por um máximo entre 7,6 e 9 mol% de dopante.

Em relação à natureza do dopante, observou-se em geral uma redução da condutividade com a substituição da ítria pura pela mistura de óxidos de terras-raras (diferenças entre 13 a 28%). A maior redução foi observada para as soluções mais concentradas, onde a condutividade de B9TR é cerca de 1,4 vezes menor do que de B9Y. Este comportamento é difícil de ser analisado devido ao número elevado de elementos presentes na mistura. Uma primeira análise pode ser feita em termos do efeito estérico causado por uma diferença entre os raios iônicos. Entretanto, tal associação não pode ser feita visto que o valor médio calculado para a mistura (1,02 Å) é praticamente o mesmo do ítrio (1,015 Å)⁸. A diferença observada pode estar associada à redução do número de defeitos (vacâncias de

oxigênio) nos sistemas estabilizados com TRO_x ou ainda a diferenças entre as energias de ligação coulombiana das vacâncias à rede nos dois tipos de materiais.

As curvas de Arrhenius para as condutividades específicas das amostras contendo 5,4; 7,6 e 9 mol% de dopante encontram-se reunidas na FIG.VI.13. Os respectivos valores de energia de ativação (E_σ) são listados na TAB. VI.9.

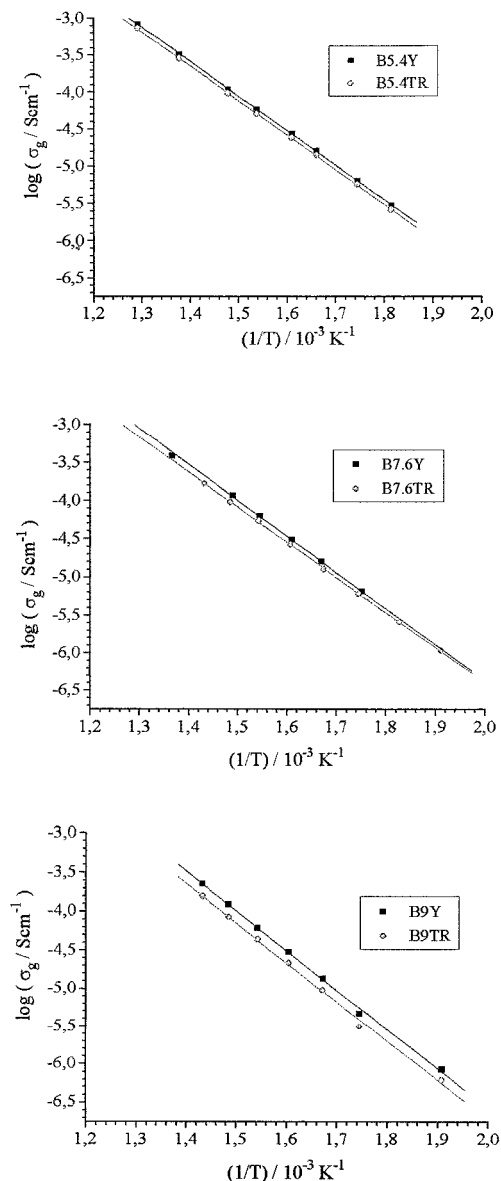


Figura VI.13 - Variação da condutividade intragranular em coordenadas de Arrhenius das amostras: a) B5.4T e B5.4TR, b) B7.6Y e B7.6TR, c) B9Y e B9TR.

⁸ Segundo a tabela de SHANNON [163], considerando-se o número de coordenação dos íons igual a 8.

Tabela VI.9

Energias de ativação para a condutividade intragranular (E_g) de alguns sistemas ^a

E_g/eV		
Teor	Y_2O_3	TRO_x
5.4	0,93	0,93
7.6	0,94	0,91
9.0	1,03	1,02

^a Faixa de temperatura: 250-500°C

Os valores de E_g encontrados para as soluções de mesma concentração foram praticamente iguais. Este resultado sugere uma semelhança entre a energia de ligação média das vacâncias de oxigênio à rede da zircônia. A diferença observada entre as condutividades dos sistemas dopados com ítria pura e com a mistura de óxidos de terras-raras pode então estar relacionada a diferentes concentrações de defeitos. Um fator ainda não considerado e que merece ser investigado neste sentido é a influência da condutividade eletrônica nas amostras contendo a mistura de óxidos, visto que alguns dos elementos constituintes (por exemplo Tb, Ce e Pr) podem estar presentes em mais de um estado de oxidação.

Em relação ao teor de dopante, observa-se que nas soluções menos concentradas as energias de ativação são muito próximas. Com o aumento da concentração para 9 mol% a energia de ativação cresce. Um comportamento análogo foi observado por IOFFE e colaboradores [153]. Argumenta-se que com o aumento da concentração de defeitos a interação entre eles passa a ser importante, resultando em uma maior energia de ativação devido à contribuição de uma “energia de associação de defeitos”.

O fato de que a energia de ativação das amostras contendo 9 mol% é superior àquele das amostras contendo 7,6 mol% indica que a altas temperaturas o máximo na condutividade desloca-se para valores mais altos do que àqueles indicados na FIG.VI.12. Como ilustração na TAB VI.10 são dados os valores de σ_g extrapolados para a temperatura de 600°C. Este comportamento concorda com os resultados reportados por DOMINGUES

[210], onde o máximo da condutividade intragranular para soluções sólidas de zircônia-ítria (contendo entre 6 e 25 mol%) a 560 e 850°C foi observado a 9 mol% de Y_2O_3 .

Tabela VI.10

Valores de condutividade intragranular a 600°C obtidos a partir das curvas da FIG.VI.13

Amostra	$\sigma_g/10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$
B5.4Y	4,0
B7.6Y	4,9
B9Y	7,0
B5.4TR	3,5
B5.4TR	3,6
B9TR	4,9

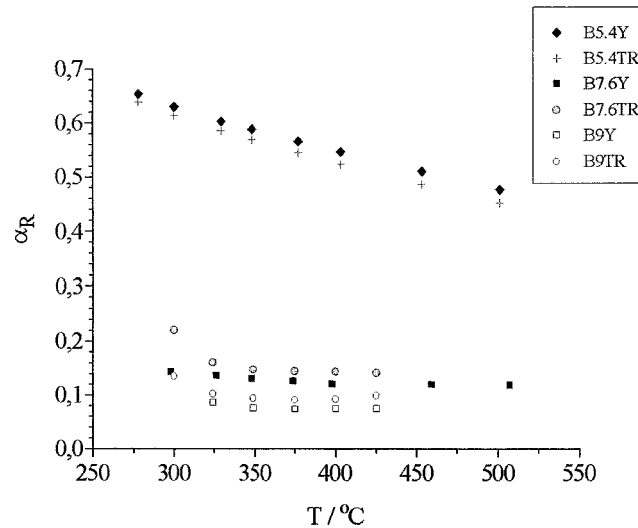
VI.4.3- Análise do efeito de bloqueio

a) α_R em função da temperatura

A FIG.VI.14 mostra as variações dos fatores de bloqueio (α_R) de algumas amostras com a temperatura. Um interessante comportamento foi aqui observado. Como apresentado no capítulo anterior (item V.4.4.1), na zircônia tetragonal, diferentemente da zircônia cúbica, o fator de bloqueio foi encontrado diminuir continuamente com a temperatura entre 200 e 600°C. O mesmo comportamento foi observado para as amostras B5.4Y e B5.4TR as quais possuem um grande número de grãos tetragonais e, portanto um grande número de interfaces bloqueadoras. Para os demais sistemas, onde a fase cúbica é predominante, α_R é praticamente constante para a faixa de temperatura explorada. Nos sistemas B7.6Y e B7.6TR, embora os valores sejam muito próximos, observa-se uma pequena diminuição gradual até 350°C, onde o parâmetro atinge um platô.

Os resultados deste estudo reforçam a idéia de que a variação contínua de α_R está relacionada à presença de um grande número de interfaces bloqueadoras.

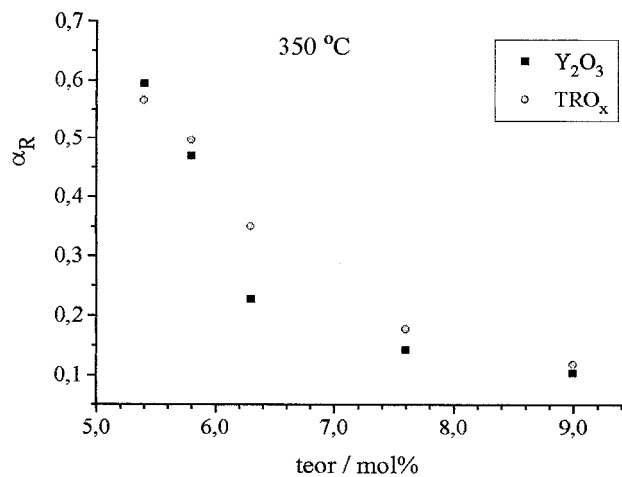
Embora não tenha sido realizado um estudo completo sobre as impurezas presentes nestes sistemas, os valores relativamente baixos de α_R para as amostras de maiores tamanhos de grãos (em torno de 0,10) sugerem um nível de pureza comparável à amostra TZ-8Y (conferir TAB.V.7, p. 108).



FiguraVI.14- Variações dos fatores de bloqueio em função da temperatura para as amostras contendo 5,4; 7,6 e 9 mol% de dopante.

b) α_R em função da concentração e da microestrutura

A variação de α_R a 350°C com a composição para os dois tipos de soluções sólidas é mostrada na FIG.VI.15.



FiguraVI.15 - Variação do fator de bloqueio em função da composição.

Como os sistemas evoluem de soluções sólidas bifásicas para soluções contendo apenas a fase cúbica, questionou-se a princípio se a evolução observada poderia ser descrita por uma combinação linear entre um α_R específico dos grãos tetragonais e um α_R específico dos grãos cúbicos. A variação apresentada na FIG.VI.15 é, todavia, análoga àquela observada para o inverso do tamanho médio de grão (FIG.VI.9), indicando uma proporcionalidade entre estes dois parâmetros.

Esta proporcionalidade é claramente demonstrada pelas curvas da FIG.VI.16, onde se observa uma relação linear entre α_R e $1/d_{50}$. As leis experimentais de variação para cada sistema foram:

$$Y_2O_3: \quad \alpha_R = 65 (d_{50})^{-1} \quad [VI.1]$$

$$TRO_X: \quad \alpha_R = 61 (d_{50})^{-1} \quad [VI.2]$$

Estas relações são muito próximas da expressão encontrada por BERNARD [160] para a influência do tamanho de grão sobre o fator de bloqueio na zircônia cúbica contendo 9 mol% de Y_2O_3 , a saber:

$$\alpha_R = 63 (d_{50})^{-1} \quad (400^\circ C) \quad [VI.3]$$

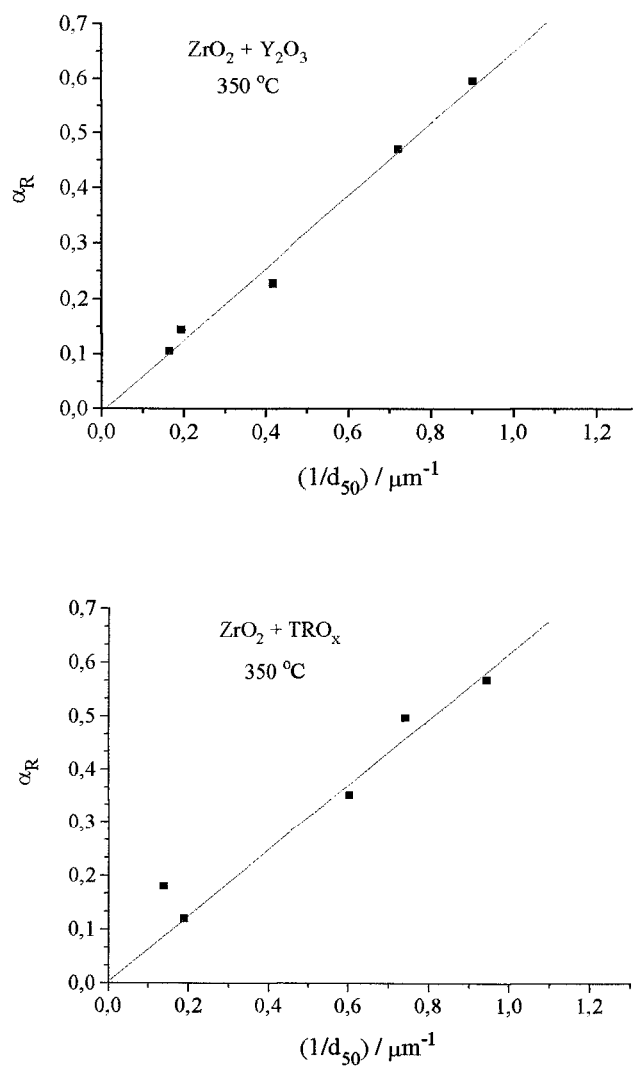
As expressões VI.1-3 são, no entanto, diferentes daquelas observadas para as zircônias tetragonal e cúbica de purezas semelhantes (preparadas a partir dos pós TZ-3Y e TZ-8Y, conferir item V.4.4.2), onde os índices encontrados para d_{50} foram, respectivamente, -0,73 e -0,5.

Nenhuma tentativa será feita aqui para explicar a diferença entre as leis de variação de α_R com d_{50} . Vale a pena ressaltar, contudo, que o mesmo método de síntese e o mesmo tipo de precursor da matriz foram utilizados no presente estudo e no estudo de BERNARD [160].

O fato de que α_R é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão indica que a evolução do fenômeno de bloqueio é proporcional à superfície de contornos de grãos por unidade de volume. Este comportamento tem sido interpretado [160, 164] em termos de um “bloqueio específico” (fração bloqueada das superfícies de contornos de grão) que neste caso, face à linearidade das relações observadas, seria aproximadamente o mesmo para esta

série de soluções sólidas estudadas, não obstante a diferença composicional de fases destes sistemas.

A variação observada de α_R com a composição ilustrada na FIG.VI.15 reflete, portanto, a variação microestrutural que ocorre nos sistemas com o aumento da concentração de dopante. Os resultados indicam, entretanto, que a evolução observada deve-se sobretudo à variação do tamanho médio de grãos nestes materiais. (Aumentando-se o teor de dopante, o tamanho médio de grãos aumenta, diminuindo o número de superfícies bloqueadoras.).



FiguraVI.16- Variação de α_R em função do inverso do tamanho de grão: a) sistemas $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, b) sistemas $\text{ZrO}_2\text{-TrO}_x$.

c) Diagrama α_R x α_C

Um diagrama global α_R x α_C (FIG.VI.17) foi construído envolvendo todas as amostras aqui estudadas.

Embora os sistemas apresentem propriedades diferentes tais como, natureza do dopante, composição de fases e condutividades específicas, uma relação aproximadamente linear foi observada entre estes dois parâmetros para a maior parte das amostras. As maiores discrepâncias são apresentadas pelos materiais B5.4Y e B5.4TR os quais contêm maior quantidade de fase tetragonal.

Visto que α_R x α_C são parâmetros matematicamente independentes, este resultado indica que ambos os fatores traduzem dois aspectos do mesmo fenômeno. A linearidade entre eles tem sido interpretada [164, 181] como decorrente de uma espessura média constante dos bloqueadores.

Numa primeira análise pode-se inferir que os bloqueadores de corrente na maioria destes materiais possuem naturezas semelhantes. Assumindo-se a hipótese de que impurezas segregadas contribuem pouco para o bloqueio de íons nestes sistemas, esta é uma indicação de que as propriedades específicas dos contornos de grãos cúbicos dominam o fenômeno de bloqueio nas amostras de concentração acima de 5,8 mol%.

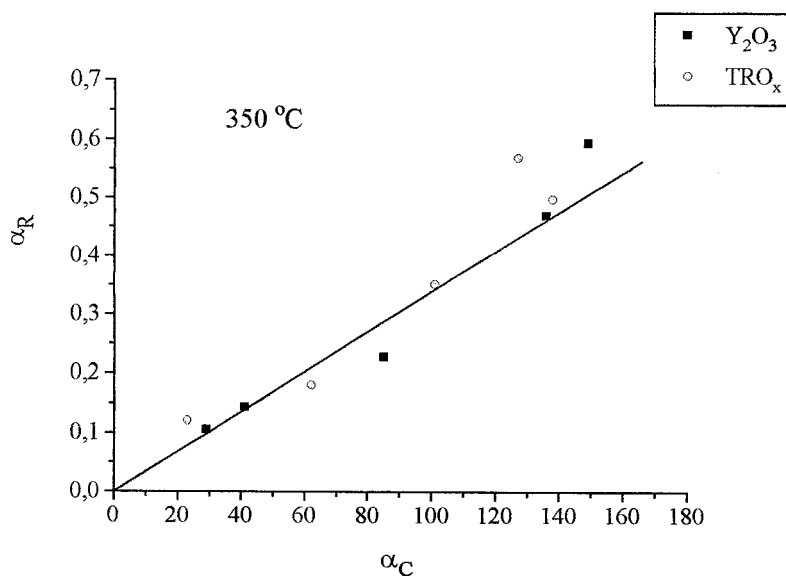


Figura VI.17 - Diagrama global α_R x α_C .

VI.5 Conclusões

Os resultados deste trabalho complementam o estudo comparativo anteriormente iniciado entre as propriedades de zircônias estabilizadas por uma mistura natural óxidos de terras-raras (TRO_x), contendo alto teor de ítria, e de zircônias estabilizadas pelo óxido de ítrio puro.

Em termos microestruturais foi demonstrado:

- o comportamento dos pós cerâmicos durante a sinterização para os dois tipos de estabilizantes é análogo, tendo-se observado taxas e valores máximos de retração linear muito próximos;

- as densidades absolutas das soluções sólidas contendo a mistura de óxidos são sistematicamente superiores àquelas de mesma concentração em ítria pura. Este resultado foi atribuído à maior massa molecular média de TRO_x em relação à massa molecular de Y_2O_3 .

- na faixa de concentração estudadas (5,4; 5,8; 6,3; 7,6 e 9 mol%) os sistemas evoluem de soluções bifásicas, constituídas de grãos tetragonais e cúbicos, para soluções contendo apenas a fase cúbica. O limite de fases parece se situar a teores levemente maiores para o sistema $\text{ZrO}_2\text{-TRO}_x$. Através de difratometria de raios X traços da simetria tetragonal foram detectados no sistema contendo 7,6 mol% de TRO_x , ao passo que apenas reflexões de simetria cúbica foram evidentes na amostra contendo Y_2O_3 puro. Outras evidências neste sentido foram revelados pela análise microestrutural quantitativa onde se caracterizou-se que nas soluções contendo claramente dois tipos de grãos (concentrações 5,4; 5,8 e 6,3 mol%) aquelas dopadas com a mistura possuem maior proporção relativa de fase tetragonal em relação às soluções análogas contendo ítria pura. As diferenças, entretanto, são pequenas.

- a variação do tamanho médio de grãos com a composição apresentou uma evolução semelhante nos dois tipos de soluções sólidas. Aumentando-se o teor, o tamanho médio de grãos diminui tendendo a um platô para teores a partir de 7,6 mol%. Observou-se em geral que o tamanho médio de grãos dos sistemas contendo TRO_x , embora próximos, são ligeiramente menores. A maior diferença (45%) foi encontrada para as amostras, contendo 6,3 mol% de dopante e foi atribuída a maiores diferenças entre as proporções relativas de fase tetragonal destes materiais.

No que diz respeito ao comportamento elétrico:

- a condutividade iônica total a 350°C (condutividade d.c.) evolui de forma análoga com a concentração para ambos os sistemas. Com o aumento do teor de estabilizante a condutividade aumenta passando por um máximo entre 7,6 e 9 mol%.

- a evolução da condutividade iônica total a 350°C resulta da soma de dois fatores, a saber, a condutividade intrínseca dos materiais e as perdas devido ao bloqueio de íons nos contornos de grãos.

- a variação da condutividade intrínseca a 350°C com a composição difere da evolução observada a altas temperaturas e reflete a diferença microestrutural dos sistemas. Uma ligeira diminuição da condutividade foi observada para a faixa de baixas concentrações a qual foi atribuída à diminuição gradual da fase tetragonal mais condutora. Com o aumento do teor de dopante, a concentração de defeitos passa a ser o fator dominante e a condutividade passa a aumentar.

- em relação à natureza do dopante observou-se que a substituição da ítria pura pela mistura resulta numa diminuição entre 13 a 28% da condutividade iônica específica. A diferença tende a aumentar com a concentração da solução. Os valores de energia de ativação, contudo, foram iguais para amostras de mesma concentração. A redução da condutividade específica não pôde ser explicada pelos resultados aqui coletados. Foi sugerido, neste sentido, um estudo da condutividade eletrônica do sistema ZrO_2 - TRO_x .

- a variação do fator de bloqueio reflete igualmente a evolução microestrutural dos sistemas. Neste caso, o fator preponderante na evolução observada é o tamanho médio de grãos. Em ambos os materiais, o bloqueio foi devido essencialmente a um fenômeno específico de mesma natureza, proporcional à superfície dos contornos de grão (e ao inverso do tamanho médio de grãos).

- em uma análise global envolvendo todas as soluções estudadas uma relação aproximadamente linear foi observada entre os parâmetros α_R x α_C para amostras contendo acima de 5,8 mol% de dopante, o que pode ser uma indicação que as propriedades específicas dos contornos de grãos cúbicos dominam o fenômeno de bloqueio a partir desta concentração.

- o fator de bloqueio foi encontrado variar continuamente com a temperatura para as amostras contendo pequenos grãos (em torno de 1 μm). Nos demais sistemas (tamanhos médios de grãos em torno de 5 μm), este parâmetro foi praticamente constante.

Capítulo VII

Caracterização elétrica do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal

VII.1- Introdução

Neste capítulo são relatados os resultados iniciais sobre a caracterização por espectroscopia de impedância do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal.

Como discutido no capítulo I (item I.4.2), este fenômeno consiste na deteriorização das propriedades mecânicas de cerâmicas à base de zircônia, contendo a fase tetragonal, quando submetidas a tratamentos térmicos a baixas temperaturas (entre 65-500°C aproximadamente). Este problema é de grande interesse tecnológico, pois estas cerâmicas se destacam justamente pelas excelentes propriedades mecânicas que possuem.

Entre as características já evidenciadas do fenômeno destacamos¹:

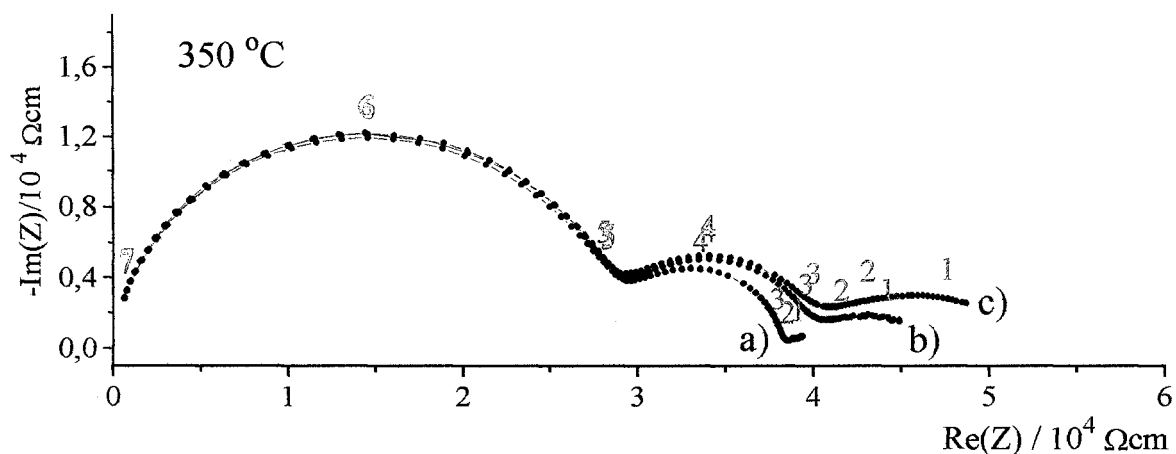
1. A degradação das propriedades mecânicas deve-se à transformação de fase tetragonal→monoclínica a qual pode vir acompanhada de micro e microfissuras;
2. Inicia-se na superfície da cerâmica, evoluindo para o interior;
3. Água e vapor d'água catalisam a transformação;
4. É mais pronunciada em cerâmicas com maiores tamanhos de grão.

VII.2. - Primeiras observações

A título totalmente exploratório, durante o trabalho sobre o efeito de bloqueio na zircônia tetragonal (capítulo V), algumas amostras (TZ1450, TZ1500 e TZ1550) foram, deixadas propositalmente no forno de medida a 250°C por alguns dias. Medidas a 350 e 450°C foram então realizadas após 13, 26, 88 e 102 h. O tratamento provocou o aparecimento de um semi-círculo extra a baixas frequências nos diagramas das amostras de maior tamanho

¹ Outras observações experimentais são dadas no item I.4.2.

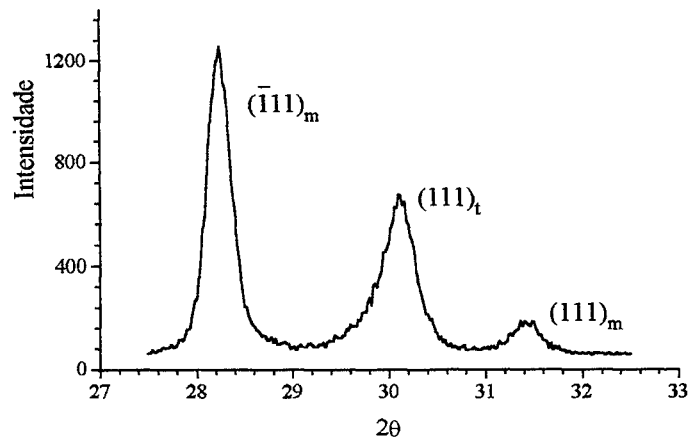
de grão (TZ1500 e TZ1550), o qual evolui com o tempo de tratamento. Como ilustração, alguns diagramas da amostra TZ1550 são mostrados na FIG.VII.1. Nenhuma alteração foi observada nos espectros do sistema TZ1450. Após os eletrodos terem sido retirados, as superfícies das amostras TZ1500 e TZ1550 foram analisadas por difratometria de raios X. Picos da fase monoclinica foram observados nos difratogramas de ambos os materiais (o difratograma da amostra TZ1550 é mostrado na FIG.VII.2).



Figuras VII.1- Diagramas de impedância obtidos a 350°C para a amostra TZ1550, ilustrando o aparecimento da reflexão extra com o tempo de tratamento térmico a 250°C dentro do forno de medida: a) após 13 h, b) após 26 h, c) após 102 h

O aparecimento de um semi-círculo extra foi também observado no diagrama da amostra TZ1650, a qual havia sido submetida a um tratamento no forno de medida durante 122h a 600°C. A presença da fase monoclinica na superfície da amostra foi igualmente verificada por difratometria de raios X. Após um tratamento térmico a 1300°C/1h (taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 300°C/h⁻¹), observou-se que tanto as reflexões da fase

monoclínica, quanto o semi-círculo extra haviam desaparecido. Os diagramas de impedância e os difratogramas correspondentes a estas observações são dados nas figuras VII.3 e VII.4.



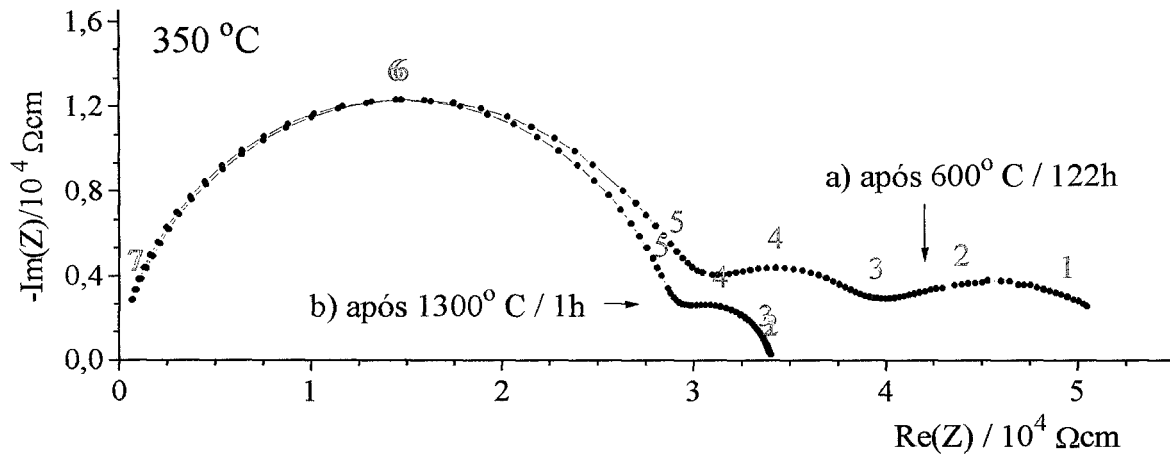
Figuras VII.2- Difratograma da amostra TZ1550 após tratamento térmico a 250°C/102h, mostrando a região onde são detectadas as reflexões $(\bar{1}11)_m$ e $(111)_m$, da fase monoclínica e a reflexão $(111)_t$ da fase tetragonal ($2\theta = 27,5-32,5^\circ$ /radiação $\text{CuK}\alpha$).

Frente ao caráter inédito do tipo de observação realizada, uma sequência de experimentos foi planejada no sentido de caracterizar se a relaxação extra verificada nos espectros poderia ser associada à presença da fase monoclínica resultante do fenômeno de degradação à baixa temperatura. Os experimentos realizados e os respectivos resultados são descritos a seguir.

Observação

Um fato curioso nestas observações merece ser destacado. As superfícies “degradadas” das amostras TZ1500, TZ1550 e TZ1650, as quais eram inicialmente brancas, apresentaram uma coloração acinzentada. No caso de TZ1650, após o tratamento a 1300°C/1h, a coloração tornou-se violácea. Como as superfícies estavam recobertas por eletrodos de prata, o fato foi atribuído a princípio à difusão do metal devido a formação de microfissuras. Todavia, nem a presença de microfissuras nem a presença da prata foram

evidenciadas por microscopia eletrônica de varredura. A presença do metal também não foi detectada por microsonda eletrônica. O fato permanece inexplicado e merece novas investigações.



Figuras VII.3- Diagramas de impedância obtidos a 350°C para a amostra TZ1650:

a) após tratamento térmico a 600°C/122h, b) após tratamento térmico a 1300°C/1h

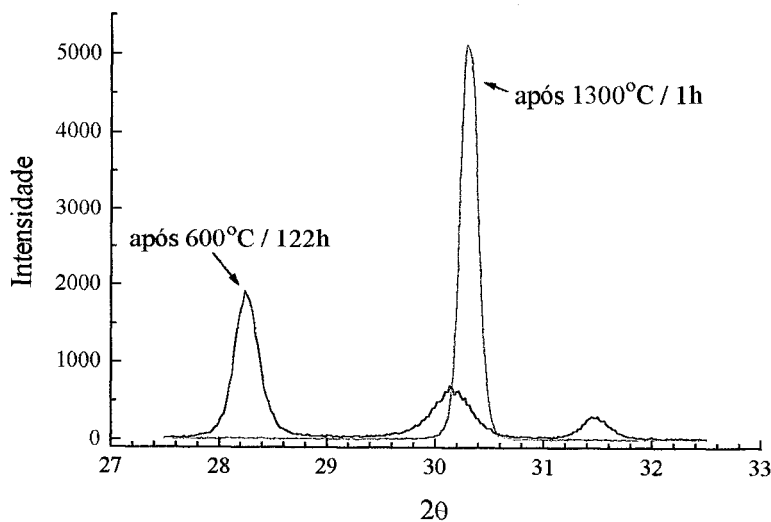


Figura VII.4- Difratogramas correspondentes aos diagramas da FIG. VII.3

VII.3- Metodologia

VII.3.1- Elaboração das amostras

O mesmo tipo de pó cerâmico utilizado anteriormente (TZ-3Y TOSOH Corp.) foi empregado na preparação das amostras. Procedimento semelhante ao descrito no capítulo V foi utilizado para a obtenção dos corpos cerâmicos:

- 1- Compactação: 35 MPa (uniaxial)
250 MPa (isostática)
- 2- Pre-sinterização: 1500°C/1h (taxas: 100°C/h⁻¹)
- 3- Usinagem: diâmetros: ~ 8 mm
espessuras: entre 2-3 mm
- 4- Sinterização final: 1500°C/3h (taxas: 100°C/h⁻¹)

Foram preparadas 28 pastilhas. Algumas amostras foram aleatoriamente selecionadas para caracterização por DRX. Apenas as reflexões da fase tetragonal foram observadas em todos os casos. A densidade média das 28 pastilhas, determinada através da massa e dimensões geométricas, foi igual a $6,08 \pm 0,03$ (acima de 99% da densidade teórica).

VII.3.2 - Tratamentos térmicos

Três séries de tratamentos térmicos foram realizadas, fazendo-se variar ora o tempo, a temperatura ou a atmosfera do tratamento.

Os tratamentos realizados encontram-se organizados na TAB.VII.1.

VII.3.3 - Caracterização por difratometria de raios X

Após cada tratamento térmico as superfícies das amostras foram analisadas por difratometria de raios X (PHILLIPS PN 1700), utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos na região de baixos ângulos, entre 27,5 e 32,5°, onde são detectadas as reflexões $(\bar{1}11)_m$ e $(111)_m$, características da fase monoclinica, e a reflexão $(111)_{t,c}$, características das fase tetragonal e/ou cúbica. As varreduras em 2θ foram feitas a

intervalos de $0,02^\circ$ com o tempo de contagem de 10s. A fração de fase monoclinica (V_m) presente na superfície foi estimada através da expressão proposta por GARVIE e NICHOLSON [211]:

$$V_m = \frac{I(111)_m + I(11\bar{1})_m}{I(111)_m + I(11\bar{1})_m + I(111)_{t,c}}$$

onde $I(hkl)_f$ é a intensidade integrada da reflexão (hkl) da fase f (monoclinica, tetragonal/cúbica).

Tabela VII.1

Condições utilizadas nos diferentes tratamentos térmicos

Parâmetros fixos	Parâmetros variados
Temperatura: 250 °C atmosfera: ar ambiente	tempos 0
	2
	4
	6 dias
Temperatura: 250 °C tempo: 4 dias	atmosfera: ar ambiente
	ar seco
	ar úmido
Tempo: 4 dias atmosfera: ar úmido (temperatura da água = 30 °C)	temperaturas: 150 °C
	200
	250
	350
	450
	550
	600

VII.3.4- Caracterização elétrica

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas a 350 e 450°C, após as amostras terem sido analisadas por difratometria de raios X. Eletrodos de prata foram

depositados por pulverização catódica nas condições descritas no item IV.2.2. As medidas foram realizadas ao ar, na faixa de 5 a $1,3 \cdot 10^7$ Hz, com amplitude do sinal igual a 150 mV, utilizando-se o impedancímetro HP4192ALF. Algumas medidas foram refeitas, utilizando-se eletrodos de platina para efeitos de comparação. Em alguns casos, foram realizadas medidas com amplitudes do sinal iguais a 500 e 1000 mV, no sentido de verificar alterações nos espectros.

VII.4- Resultados e discussão

A TAB.VII.2 reúne os resultados de DRX e de espectroscopia de impedância (a 350°C) obtidos para cada série de tratamentos térmicos.

A existência de uma terceira relaxação a baixas frequências pôde ser claramente detectada nas amostras que apresentaram maiores conteúdos superficiais de fase monoclinica. Alguns diagramas típicos são mostrados na FIG.VII.5.

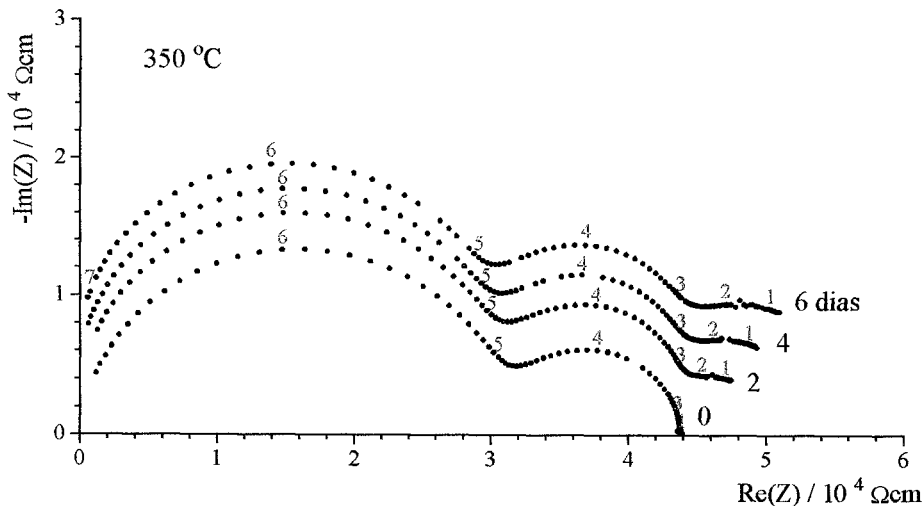


Figura VII.5- Diagramas de impedância das amostras tratadas a 250°C sob ar ambiente a: a) 0, b) 2, c) 4 e d) 6 dias. (Os diagramas foram deslocados no sentido vertical para melhor visualização).

Utilizando-se o programa EQUIVCRT (conferir item IV.6.2) os diagramas obtidos a 350°C para estas amostras foram resolvidos no plano de impedância, através do ajuste de três semi-círculos. A razão percentual (R_3/R_T) da resistência do semi-círculo extra em relação à resistência total foi calculada, dando origem aos valores listados na TAB.VII.2.

Através da inspeção dos diagramas das amostras 5, 11 e 12 detectou-se o início de uma resposta abaixo de 100 Hz, a qual não pôde ser mensurada pelo programa de ajuste utilizado. Para estas amostras, um valor de resistência para o terceiro semi-círculo foi estimado e utilizado no cálculo da fração relativa em relação à resistência total (valores entre parênteses da TAB.VII.2). A título de ilustração, partes dos diagramas obtidos a 350°C para as amostras 01 (sem monoclinica) e 11 são mostradas na FIG.VII.6, juntamente com os diagramas obtidos a 450°C para a referida amostra e a amostra TZ1450, utilizada como referência durante todo o trabalho (sem monoclinica).

Tabela VII.2

Resumo dos resultados de difratometria de raios X e espectroscopia
de impedância (a 350°C) para cada série de tratamento térmico

Série/ condições	amostra	Parâmetros variados	Vm ^a / % (DRX)	Presença de semi-círculo extra (350°C)	$\left(\frac{R_3}{R_T}\right)^b \times 100$
1-	1	0	0	não	0
250°C	2	2	60	sim	8
ar ambiente	3	4	60	sim	12
	4	6 dias	61	sim	16
2-	5	ar seco	11	sim	(2)
250°C	6	ar	60	sim	12
		ambiente			
4 dias	7	ar úmido	60	sim	17
	8	150	62	sim	28
3-	9	200	59	sim	29
4 dias	10	250	58	sim	31
ar úmido	11	350	8,0	sim	(2)
	12	450	1,0	sim	(2)
	13	550	0,8	não	-
	14	600°C	0	não	-

^a Conteúdo superficial de fase monoclinica

^b Razão percentual entre a resistência do semi-círculo adicional (R₃) e a resistência total (R_T).

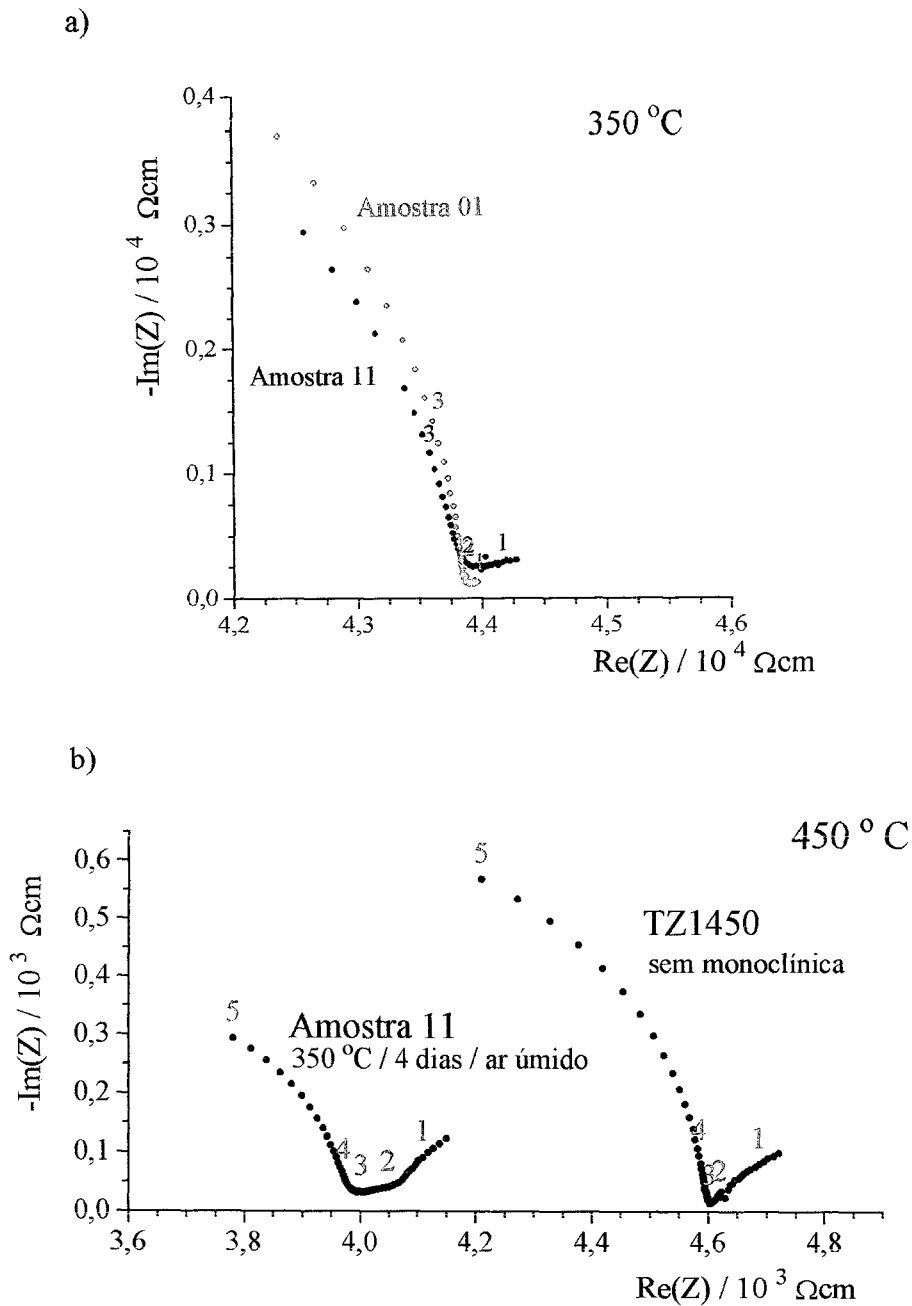


Figura VII.6- Diagramas de impedância obtidos a 350°C (a) e 450°C (b) das amostras:

- a) amostra 11 (350°C / 4 dias / ar úmido) e amostra 01 (sem tratamento térmico)
- b) amostra 11 e amostra TZ1450 (sem monoclinica)

A difratometria de raios X é a técnica mais empregada para caracterizar o conteúdo superficial de fase monoclinica nos estudos sobre o fenômeno de degradação. Todavia, a partir do momento em que a espessura da camada transformada excede a

profundidade de penetração da radiação² utilizada, nenhuma informação futura pode ser avaliada [212]. A quantidade máxima determinada pela técnica para um dado material é comumente referida na literatura como o conteúdo saturado de fase monoclinica [212]. Pelos dados da TAB. VII.2 para o material aqui empregado este valor se situa em torno de 60 %. Por exemplo, na série 1, o conteúdo de 60 % é atingido após 2 dias de tratamento, permanecendo neste valor para os materiais tratados por 4 e 6 dias.

Um interessante resultado foi observado em relação ao parâmetro (R_3/R_T), o qual se mostrou sensível à evolução dos sistemas nas duas primeiras séries de tratamentos térmicos. Por exemplo, no caso do exemplo citado anteriormente, a despeito do valor constante do conteúdo superficial de monoclinica determinado por DRX, observou-se um aumento da razão (R_3/R_T) com o tempo de tratamento. Na série 2, a amostra tratada sob ar úmido apresentou maior valor do parâmetro elétrico em relação à amostra tratada sob ar ambiente. Também neste caso, nenhuma alteração pôde ser medida por difratometria de raios X.

Por outro lado, para baixos conteúdos superficiais de fase monoclinica a difratometria de raios X se mostrou mais sensível à mudanças nos sistemas do que a razão (R_3/R_T) obtida por espectroscopia de impedância a 350°C. A resposta elétrica medida nesta temperatura e para frequências até 5 Hz não permitiu uma precisão no cálculo do parâmetro elétrico.

Além dos resultados acima apresentados, as seguintes observações merecem destaque:

1- Nenhuma alteração foi observada nos espectros de impedância ao se fazer variar a amplitude do sinal para 500 e 1000 mV;

2- A coloração acinzentada foi observada após as medidas elétricas em todos os sistemas onde se detectou o semi-círculo extra. A intensidade da coloração variou de amostra para amostra e foi menor em faces que haviam sido previamente polidas.

² A profundidade de penetração estimada pelo equipamento para a radiação CuK_{α} na zircônia pura oscilou em torno de 8-10 μm , dependendo da reflexão em questão.

VII.5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Os resultados iniciais deste estudo sobre a caracterização elétrica do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal nos permitem afirmar que a espectroscopia de impedância é sensível a transformações que ocorrem nas superfícies degradadas deste material.

A transformação superficial, com a conseqüente formação de fase monoclinica, leva ao aparecimento no espectro de impedância de uma relaxação extra a baixas frequências não observada nos espectros de amostras livres de fase monoclinica.

Os resultados obtidos até agora não nos permitem afirmar qual fenômeno físico está relacionado à relaxação adicional observada. Esta pode ser resultante do bloqueio de íons nas camadas superficiais provocados por grãos monoclinicos (menos condutores) ou por microfissuras (as quais não puderam ser caracterizadas neste trabalho). A resposta pode também estar relacionada a modificações das reações nos eletrodos.

Para elucidar estas questões novas investigações deverão ser conduzidas enfocando-se:

- uma caracterização mais detalhada das superfícies degradadas;
- medidas elétricas sob diferentes atmosferas e a frequências mais baixas;
- um estudo matemático mais aprofundado da resposta elétrica adicional.

Capítulo VIII

Conclusão

O presente trabalho foi consagrado ao estudo das propriedades elétricas e microestruturais de diferentes soluções sólidas à base de zircônia. A espectroscopia de impedância foi utilizada sistematicamente na caracterização da condutividade iônica e no estudo da evolução da resposta elétrica intergranular com a microestrutura dos materiais.

No tocante às aplicações práticas dos sistemas aqui estudados como eletrólitos sólidos, destacamos os seguintes resultados:

1. a zircônia tetragonal contendo 2,8 mol% de Y_2O_3 apresenta maior condutividade intrínseca (intragranular) do que a zircônia cúbica (8 mol%) apenas na faixa de temperaturas abaixo de 390 °C. Este resultado contradiz citações freqüentes na literatura às quais atribuem uma maior condutividade para a zircônia tetragonal em relação à cúbica abaixo de 700 °C.
2. A utilização de uma mistura de óxidos de terras-raras de origem brasileira, a qual consiste em um concentrado de ítrio, contendo principalmente lantanídeos pesados, permitiu a obtenção de cerâmicas densas e com microestruturas e condutividades iônicas comparáveis ao sistema zircônia-íttria, ratificando seu potencial como agente estabilizador para preparar eletrólitos sólidos à base zircônia. A substituição do óxido de ítrio puro pela mistura natural de terras-raras leva, entretanto, a perdas nas condutividades iônicas intragranular (a qual foi atribuída a uma menor concentração de vacâncias aniônicas nas soluções estabilizadas com a mistura) e total (relacionada em parte com o menor tamanho relativo de grãos das mesmas). As perdas variaram entre 13 e 28% para a faixa de concentrações exploradas (entre 5,4 e 9 mol%).

A resposta elétrica intergranular dos diferentes sistemas medida por espectroscopia de impedância foi descrita pelo modelo de íons sendo bloqueados em interfaces menos condutoras (modelo em paralelo), com o ajuste dos dados sendo feito na representação em admitância.

Os parâmetros que descrevem o fenômeno de bloqueio foram calculados e correlacionados à microestrutura dos materiais.

Novas correlações foram verificadas entre o fator de bloqueio (α_R) (parâmetro de caráter resistivo, considerado proporcional à superfície média das regiões bloqueadoras) e o tamanho médio de grãos das diferentes cerâmicas.

A representação dos resultados em termos do parâmetro α_R em função da razão capacitiva (α_C) (diagrama α_R - α_C), permitiu identificar o tipo de interface responsável pelo efeito de bloqueio e inferir sobre o estado de densificação dos materiais.

A análise comparativa sobre um diagrama α_R - α_C dos fenômenos de bloqueio nas zircônias tetragonal e cúbica revelou um comportamento muito similar entre os dois sistemas para a faixa de pequenos grãos ($< 1\mu\text{m}$), reforçando a idéia de que microvazios dominam o efeito de bloqueio nesta região (referida como regime intermediário de bloqueio). Em relação ao regime dito intrínseco, foram observadas diferentes espessuras de equilíbrio para estes materiais, revelando propriedades específicas diferentes dos contornos de grãos cúbicos e tetragonais.

Para a série de soluções sólidas parcial e totalmente estabilizadas dos sistemas zircônia-ítria e zircônia-terras-raras, o diagrama α_R - α_C revelou uma importante informação. Para as soluções contendo maior proporção de fase cúbica, a espessura de contornos de grãos de equilíbrio foi praticamente constante. A reta obtida neste diagrama apresenta a mesma inclinação daquela observada em trabalhos anteriores (resultados resumidos na referência [164]) para diferentes sistemas à base de zircônia cúbica.

Um novo resultado foi encontrado em relação à variação do fator de bloqueio com a temperatura. Para os materiais aqui estudados, os quais são relativamente puros e densos, a diminuição do fator de bloqueio com a temperatura torna-se importante quando estão presentes um grande número de interfaces bloqueadoras (em materiais com pequenos tamanhos de grãos). Este resultado traz novo argumento à teoria de bloqueio, reforçando a idéia de que a fração de íons bloqueados está relacionada à alteração das linhas de corrente em torno das regiões menos favoráveis à condução iônica.

Finalmente, o estudo exploratório aqui relatado sobre a caracterização elétrica do fenômeno de degradação a baixas temperaturas da zircônia tetragonal revelou a potencialidade da técnica de espectroscopia de impedância para caracterizar o fenômeno. As transformações que ocorrem nas superfícies degradadas da cerâmica provocam o aparecimento de uma relaxação extra nos espectros de impedância, a qual evolui com as variáveis que ativam a degradação. Dentro do nosso conhecimento a cerca da literatura, nenhuma observação neste sentido foi ainda publicada.

Anexo 1

Cálculo do tamanho médio de grãos

Através das frações volumétricas diferenciais de tamanhos de grãos geradas pelo analisador Quantikov [208] segundo o método de Saltykov, o tamanho médio de grãos (d_{50}) foi calculado através da expressão

$$d_{50} = \left(\frac{6\bar{V}}{\pi} \right)^{1/3}, \quad [A1]$$

onde \bar{V} = volume médio de grãos é dado por

$$\bar{V} = \frac{\sum (\Delta V/V)_i}{\sum \frac{(\Delta V/V)_i}{\pi d_i^3}}, \quad [A2]$$

sendo:

$(\Delta V/V)_i$ = fração volumétrica diferencial normalizada da i -ésima classe de Saltykov

d_i = diâmetro médio da classe i

Referências Bibliográficas

1. E. C. SUBBARAO, "Zirconia - an overview". In: A. H. HEUER, L. W. HOOBS (Ed.), *Advances in Ceramics, vol. 3, Science and Technology of Zirconia*. Columbus, OH: American Ceramic Society, 1981. p. 1-24.
2. R. STEVENS, "An introduction to zirconia". *Magnesium Elektron*, publicação nº 113, 2ª ed., Manchester, 1986.
3. J. C. BRESSIANI, A. H. A. BRESSIANI "Cerâmicas à base de zircônia". *Inf. INT*, 20(41) 24-27, jan. abr., 1988.
4. M. R. HOUCHIN, D.H.JENKINS, H. N SINHA "Production of high-purity zirconia of zircon". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69(10) 1706-10, 1990.
5. R. SINGH, C. GILL, S. LAWSON, G. P. DRANSFIED, "Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs". *J. Mater. Sci.*, 31 6055-62, 1996.
6. W. BURGER, H. G. RIGHTER, C. PICONI, R. VATTERONI, A. CITTADINI, M. BOCCALARI, "New Y-TPZ powders for medical grade zirconia". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 8 113-118, 1997.
7. F. WAKAI, N. KONDO, T.NAGANO, S. TSUREKAWA, "Ceramics superplasticity: deformation mechanismis and microstructures". *Mater. Charac.*, 37 331-41, 1996.
8. A. LAKKI, R. SCHALLER, "High temperature microsplasticity of fine-grained ceramics". *J. Phys. IV*, 6 (colloque C8) 331-40, 1996.
9. P. KONTOUROS, G. PETZOW, "Defect chemistry phase stability and properties of zirconia polycrystals". In: S. P. S. BADWAL, M. J. BANNISTER, R. H. J. HANNINK(Ed.), *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster, Basel: Technomic Publishing Co., 1993. p. 31-48.
10. N. Q. MINH, "Ceramic fuel cells". *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3) 563-88,1993.
11. M. MOGENSEN, S. SKAARUP, "Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes", *Solid State Ionics*, 86-88 1151-60, 1996.
12. D. J. CLOUGH, "ZrO₂ powders for advanced and engineered ceramics". *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, 6(9-10) 1244-60, 1985.

13. Comissão de Cerâmica Avançada da Associação Brasileira de Cerâmica - CCA / ABC, "Cerâmica Avançada: Proposta de programa para o desenvolvimento no Brasil". *Cerâmica*, **35**(246) 6A-20A, 1990.
14. H. ARASHI, M. ISHIGAME, "Raman spectroscopic studies of the polymorphism in ZrO_2 at high pressures". *Phys stat. sol.(a)*, **71** 313-21, 1982.
15. B. ALZYAB, C. H. PERRY, R. P. INGEL, "High-pressure phase transitions in zirconia and yttria-doped zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10) 760-65, 1987.
16. G. A. KOUROUKLIS, E. LIAROKAPIS, "Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of zirconia and hafnia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(3) 520-23, 1991.
17. J. D. McCULLOUGH, K. N. TRUEBLOOD, "Crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)". *Acta Crystallogr.*, **12**(7) 507-11, 1959.
18. G. TEUFER, "Crystal structure of tetragonal ZrO_2 ". *Acta Crystallogr.*, **15**(11) 1187, 1962.
19. D. MICHEL, M. PEREZ Y JORBA, R. COLLONGUES, "Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures". *J. Raman Spectrosc.*, **5**(2) 163-80, 1976.
20. D. K. SMITH, C. F. CLINE, "Verification of existence of cubic zirconia at high temperature". *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(5) 249-50, 1962.
21. T. K. GUPA, J. H. BECHTOLD, R. C. KUZNICKI, L. H. CADOFF, B. R. ROSSING, "Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia". *J. Mater. Sci.*, **12** 2421-26, 1977.
22. P. LI, I-W. CHEN, "Effect of dopants on zirconia stabilization - A X-ray absorption study: I, Trivalente dopants". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1) 118-28, 1994.
23. T. H. ETSSELL, S. N. FLENGAS, "The electrical properties of solid oxide electrolytes". *Chem. Rev.*, **70**(3) 339-76, 1970.
24. J. A. KILNER, B. C. H. STEELE, "Mass transport in anion-deficient fluorite oxides". In: O. T. SORENSEN (Ed.), *Nonstoichiometric Oxides*. New York: Academic Press, 1978. p. 233-69.
25. D. W. STRICKLER, W.G. CARLSON, "Ionic conductivity of cubic solid solutions in the system $CaO-Y_2O_3-ZrO_2$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(3) 122-27, 1964.

26. W. D. KINGERY, H. K. BOWEN, D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2ed.; New York: John Wiley & Sons, 1976, cap.4, p. 125-176.
27. D. J. KIM, J-W JANG, H.-L. LEE, "Effect of tetravalent dopants on Raman spectra of tetragonal zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(6) 1453-61, 1997.
28. P. LI, I-W. CHEN, J. E. PENNER-HAHN, "Effect of dopants on zirconia stabilization - A X-ray absorption study: II, Tetravalent dopants". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5) 1281-88, 1994.
29. P. LI, I-W. CHEN, J.E. PENNER-HAHN, "Effect of dopants on zirconia stabilization - A X-ray absorption study: III, Charge-compensating dopants". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5) 1289-95, 1994.
30. D. J. KIM, T. Y. TIEN, "Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO₂ in the system ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** 3061-65, 1991.
31. E. R. ANDRIEVSKAYA, L. M. LOPATO, "Influence of composition on the T→M transformation in the systems ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln=La, Nd, Sm, Eu)". *J. Mater. Sci.*, **30** 2591-96, 1995.
32. M. HO, "On the structural chemistry of zirconium oxide". *Mater. Sci. Eng.*, **54** 23-29, 1982.
33. R. C. GARVIE, "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals". *J. Phys. Chem.*, **82**(2) 218-24, 1978
34. A. H. HEUVER, N. CLAUSSEN, W. M. KRIVEN, M. RÜHLE, "Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices". *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12) 642-50, 1982.
35. M. YOSHIMURA, "Phase stability of zirconia". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(12) 1950-55, 1988.
36. M. YASHIMA, M. KAKIHANA, M. YOSHIMURA, "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application". *Solid State Ionics*, **86-88** 1131-49, 1996.
37. M. YASHIMA, H. ARASHI, M. KAKIRANA, M. YOSHIMURA, "Raman scattering study of cubic-tetragonal phase transition in Zr_{1-x} Ce_x O₂ solid solution". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4) 1067-71, 1994.
38. C. R. A. CATLOW, A. V. CHADWICK, G. N. GREAVES, L. M. MORONEY, "EXAFS study of yttria-stabilized zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3) 272-77, 1986.

39. V. G. KERAMIDAS, W. B. WHITE, "Raman scattering from $\text{Ca}_x \text{Zr}_{1-x} \text{O}_{2-x} \square_x$, a system with massive point defects". *J. Phys. Chem. Solids*, **34** 1873-78, 1973.
40. A. FEINBERG, C. H. PERRY, "Structural disorder and phase transitions in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system". *J. Phys. Chem. Solids*, **42** 513-18, 1981.
41. M. ISHIGAME, E. YOSHIDA, "Study of the defect-induced Raman spectra in cubic zirconia". *Solid State Ionics*, **23** 211-18, 1987.
42. J. CAI, C. RAPTIS, Y. S. RAPTIS, E. ANASTASSAKIS, "Temperature dependence of Raman scattering in stabilized cubic zirconia". *Phys. Rev. B*, **51**(1) 201-9, 1995.
43. D. MICHEL, M. T. VAN DEN BORRE, A. ENNACIRI, "Vibrational spectra and force fields of tetragonal zirconia and zirconium germanates". In: S. SOMIYA, N. YAMAMOTO, H. YANAGIDA (Ed.), *Advances in Ceramics, vol 24B, Science and Technology of Zirconia III*. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 1988. p. 555-62.
44. D.-J. KIM, H.-J. JUNG, I.-S. YANG, "Raman spectroscopy of tetragonal zirconia solid solutions". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8) 2106-8, 1993.
45. D.-J. KIM, J.-W. JANG, H.-J. JUNG, "Determination of solid solubility limit of GeO_2 in 2 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 by Raman spectroscopy". *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** 1007-9, 1995.
46. J. FABER, M. H. MULLER, B. R. COOPER, "Neutron-diffraction study of $\text{Zr}(\text{Ca},\text{Y})\text{O}_{2-x}$: evidence of differing mechanisms for internal and external distortions". *Phys. Rev. B*, **17**(12) 4884-88, 1978.
47. N. IGAWA, Y. ISHII, T. NAGASAKI, Y. MORII, S. FUNAHASHI, H. OHNO, "Crystal structure of metastable tetragonal zirconia by neutron powder diffraction study". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10) 2673-76, 1993.
48. I. R. GIBSON, J. T. S. IRVINE, "Study of the order-disorder transition in yttria-stabilized zirconia by neutron diffraction". *J. Mater. Chem.*, **6**(5) 895-98, 1996.
49. P. C. RIVAS, M. C. CARACOCHE, A. F. PASQUEVICH, J. ^a MARTÍNEZ, ^a M. RODRÍGUES, A. R. L. GARCIA, "Characterization of metastable tetragonal forms in $\text{ZrO}_2\text{-2.8 mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4) 831-36, 1996.

50. R. CARUSO, N. PELLE GRI, A. SANCTIS, P. C. RIVAS, M. C. CARACOCHE, "Comparative study of sol-gel derived 2,5% and 11,3% Y_2O_3 - ZrO_2 by perturbed angular correlations spectroscopy". *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **8**, 223-27, 1997.
51. G. M. WOLTEN, "Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(9) 418-22, 1963.
52. M. A. ABOIMOV, M. A. BORIK, G. A. GOGOTSI, V. F. KALABUKHOVA, E. E. LOMONOVA, V. A. MYZINA, "Phase transitions in crystals of partially stabilized zirconia". *Inorg. Mater.*, **33**(3) 285-91, 1997.
53. R. C. GARVIE, "The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect". *J. Phys. Chem.*, **69**(4) 1238-43, 1965.
54. Y. MURASE, E. KATO, "Role of water vapor in crystallite growth and tetragonal-monoclinic phase transformation of ZrO_2 ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3) 196-200, 1983.
55. J. LIVAGE, K. DOI, C. MAZIÈRES, "Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide". *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(6) 349-53, 1968.
56. M. I. OSENDI, J. S. MOYA, C. J. SERNA, J. SORIA, "Metastability of tetragonal zirconia powders". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(3) 135-39, 1985.
57. R. SRINIVASAN, M. B. HARRIS, S. F. SIMPSON, R. J. DE ANGELIS, B. H. DAVIS, "Zirconium oxide crystal phase: the role of the pH and time to attain the final pH for precipitation of the hydrous oxide". *J. Mater. Res.* **3**(4) 787-96, 1988.
58. R. SRINIVASAN, B. H. DAVIS, O. B. CAVIN, C. R. HUBBARD, "Crystallization and phase transformation process in zirconia: an in situ high-temperature X-ray diffraction study". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5) 1217-22, 1992.
59. X. TURRILLAS, P. BARNES, D. HÄUSERMANN, S. L. JONES, C. J. NORMAN, "Effect of chemical and heat treatment on the tetragonal-to-monoclinic transformation of zirconia". *J. Mater. Res.*, **8**(1) 163-68, 1993.
60. R. C. GARVIE, R. H. HANNINK, R. T. PASCOE, "Ceramic steel". *Nature (London)*, **258** 703-4, 1975.
61. W. M. KRIVEN, "Displacive transformations and their applications in structural ceramics". *J. Phys. IV*, **5** (colloque C8) 101-10, 1995.

62. D. J. KIM, "Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure MO₂ oxide [M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺] solid solutions". *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (8) 1415-21, 1989.
63. M. HAYAKAWA, T. OKUDA, M. OKA, "Grain size dependence of the martensitic transformation of yttria doped tetragonal zirconia polycrystals". *J. Phys. IV*, **5** (colloque C8) 1127-37, 1995.
64. W. Z. CHU, "Grain size dependence of the transformation temperature of tetragonal to monoclinic phase in ZrO₂ (Y₂O₃) ceramics". *Ceram. Int.* **22** 389-95, 1996.
65. L. RUIZ, M. J. READNEY, "Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical proprieties of 3 mol% Y-TZP". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(9) 2331-40, 1996.
66. A. H. HEUER, M. RÜHLE, "On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO₂)". *Acta Metall.*, **33** (12) 2101-12, 1985.
67. S. SCHMAUDER, H. SCHUBERT, "Significance of internal stress for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation". *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (7) 534-40, 1986.
68. P. SCARDI, R. D. MAGGIO, L. LUTTEOTTI, "Thermal expansion anisotropy of ceria-stabilized tetragonal zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (10) 2828-32, 1992.
69. K. B. ALEXANDER, P. F. BECHER, X.-L. WANG, C.-H. HSUEH, "Internal stress and the martensite start temperature in alumina-zirconia composites: effects of composition and microstructure". *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (2) 291-96, 1995.
70. A. P. MIRGORODSKY, M. B. SMIRNOV, P. E. QUINTARD, "Lattice-dynamical study of the cubic-tetragonal-monoclinic transformations of zirconia". *Phys. Rev. B*, **55** (1) 19-22, 1997.
71. R. H. DAUSKARDT, D. K. VEIRS, R. O. RITCHIE, "Spatially resolved Raman spectroscopy study of transformed zones in magnesia-partially-stabilized zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (7) 1124-30, 1989.
72. S. A. S. ASIF, D. V. S. MUTHU, A. K. SOOD, S. K. BISWAS, "Surface damage of yttria-tetragonal zirconia polycrystals and magnesia-partially-stabilized zirconia in single-point abrasion". *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (12) 3357-62, 1995.

73. L. S. PAN, S. HORIBE, "An *in situ* investigation on the critical phase transformation stress of tetragonal zirconia polycrystalline ceramics". *J. Mater. Sci.*, **31** 6523-27, 1996.
74. K. TANAKA, F. NISHIMURA, F. D. FISCHER, E. R. OBERAIGNER, "Transformation thermomechanics of alloy materials in the process of martensitic transformation: A unified theory". *J. Phys. IV*, **6** (colloque C1) 455-63, 1996.
75. S. XIAOYAN, G. NANJU, Y. FUXING, "Modification and verification of the 'twinning shear' method according to phenomenological crystallographic theory of martensitic transformation". *Scripta Materialia*, **34** (8) 1267-71, 1996.
76. W. Y. YAN, G. REISNER, F. D. FISCHER, "Micromechanical study on the morphology of martensitic in constrained zirconia". *Acta Mater.*, **45** (5) 1969-76, 1997.
77. T. C. LEI, G. Y. LIN, Q. L. GE, Y. ZHOU, X. J. HE, "Morphologies of monoclinic phase in ZrO₂ (2 mol % Y₂O₃) revealed by TEM *in situ* continuous observations". *J. Mater. Sci.*, **32** 1105-11, 1997.
78. E. H. KISI, S. J. KENNEDY, C. J. HOWARD, "Neutron diffraction observations of ferroelastic domain switching and tetragonal-to-monoclinic transformation in Ce-TZP". *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (3) 621-28, 1997.
79. R. A. MILLER, J. L. SMIALEK, R. G. GARLICK, "Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria". In: A. H. HEUER, L. W. HOOBS(Ed.), *Advances in Ceramics, vol 3, Science and Technology of Zirconia*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, Inc., 1981. P. 241-53.
80. A. H. HEUER, R. CHAIM, V. LANTERI, "The displacive cubic→tetragonal transformation in ZrO₂ alloys". *Acta metall.*, **35** (3) 661-66, 1987.
81. M. SHIBATA-YANAGISAWA *et. alli.*, "Crystallographic analysis of the cubic-to-tetragonal phase transformation in the ZrO₂ - Y₂O₃ system". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (7) 503-9, 1987.
82. M. YOSHIMURA, M. YASHIMA, T. NOMA, S. SOMIYA, "Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases by rapid quenching of melts in ZrO₂-RO_{1.5} systems (R = rare earths). *J. Mater. Sci.*, **25** 2011-16, 1990.
83. J. F. JUE, A. V. VIRKAR, "Fabrication, microstructural characterization, and mechanical properties of polycrystalline t' - zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (12) 3650-57, 1990.

84. T. -S. SHEU, T.-Y. TIEN, I-W. CHEN, "Cubic-to-tetragonal (t') transformation in zirconia-containing systems". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (5) 1108-16, 1992.
85. T. LOG, R. A. CUTLER, J. F. JUE, A. V. VIRKAR, "Polycrystalline t' -ZrO₂ (Ln₂O₃) formed by displacive transformations". *J. Mater. Sci.*, **28** 4503-9, 1993.
86. R. A. CUTLER, J. R. REYNOLDS, A. JONES, "Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal and cubic zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (8) 2173-83, 1992.
87. K. M. PRETTYMAN, J.-F. JUE, A. V. VIRKAR, C. R. HUBBARD, O. B. CAVIN, M. K. FERBER, "Hysteresity effects, in 3 mol % yttria-doped zirconia (t' -phase)". *J. Mater. Sci.*, **27** 4167-74, 1992.
88. M. YASHIMA, N. ISHIZAWA, M. YOSHIMURA, "High-temperature X-ray study of the cubic-tetragonal diffusionless phase transition in the ZrO₂ - ErO_{1.5} system: I, Phase change between two forms of a tetragonal phase, t' -ZrO₂ and t'' -ZrO₂, in the compositionally homogeneous 14 mol % ErO_{1.5} - ZrO₂". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3) 641-48, 1993.
89. *ibid*, part II: Temperature dependences of oxygen ion displacement and lattice parameter of compositionally homogeneous 12 mol % ErO_{1.5} - ZrO₂". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3) 649-56, 1993.
90. M. YASHIMA, K. OHTAKE, H. ARASHI, M. KAKIHANA, M. YOSHIMURA, "Determination of cubic-tetragonal phase boundary in Zr_{1-x} Y_x O_{2-x/2} solid solutions by Raman spectroscopy". *J. Appl. Phys.*, **74** (12) 7603-5, 1993.
91. M. YASHIMA, K. OHTAKE, M. KAKIHANA, H. ARASHI, M. YOSHIMURA, "Determination of tetragonal-cubic phase boundary of Zr_{1-x} R_x O_{2-x/2} (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering. *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (1) 17-24, 1996.
92. Y. ZHOU, T.-C. LEI, T. SAKUMA, "Diffusionless cubic-to-tetragonal phase transition and microstructural evolution in sintered zirconia-yttria ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (3) 633-40, 1991.
93. S. LAWSON, "Environmental degradation of zirconia ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 485-502, 1995.

94. K. KOBAYASHI, H. KUWAJIMA, T. MASAKI, "Phase change and mechanical properties of $ZrO_2 - Y_2O_3$ solid electrolyte after ageing". *Solid State Ionics*, **3/4** 489-93, 1981.
95. T. SATO, M. SHIMADA, "Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO_2 polycrystals by annealing in water". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (6) 356-59, 1985.
96. J.-F. LI, R. WATANABE, B.-P. ZHANG, K. ASAMI, K. HASHIMOTO, "X-ray photoelectron spectroscopy investigation on the low-temperature degradation of 2 mol % $Y_2O_3 - ZrO_2$ ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (12) 3109-12, 1996.
97. M. MATSUI, T. SOMA, I. ODA, "Effect of microstructure on the strength of Y - TZP components". In: N. CLAUSEN, M. RÜHLE, A. H. HEUER (Ed.), *Advances in Ceramics, vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, Inc., 1984. p. 370-80.
98. M. WATANABE, S. IIO, I. FUKUURA, "Aging behavior of Y - TZP". *Ibid*, p. 391-98.
99. F. F. LANGE, G. L. DUNLOP, B. I. DAVIS, "Degradation during aging of transformation-toughened $ZrO_2 - Y_2O_3$ materials at 250°C". *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3) 237-40, 1986.
100. M. YOSHIMURA, T. NOMA, K. KUWABATA, S. SOMIYA, "Role of H_2O on the degradation process of Y - TZP". *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** (4) 465-67, 1987.
101. V. S. STUBICAN, J. R. HELLMANN, "Phase equilibria in some zirconia systems". In: A. H. HEUER, L. W. HOOPS (Ed.), *Advances in Ceramics, vol 3, Science and Technology of Zirconia*. Columbus, OH: The American Society, Inc., 1981. p. 25-36.
102. F. SANCHEZ - BAJO, J. D. SOLIER, F. GUIBERTEAU, F. L. CUMBRERA, "Differentiation between pseudocubic and cubic phases in Y- ZrO_2 using Rietveld Analysis". *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1) 232-36, 1997.
103. N. IWAMOTO, N. UMESAKI, S. ENDO, "Characterization of plasma - sprayed zirconia coatings by X-ray diffraction and Raman spectroscopy". *Trans. JWRI* **14** (1) 89-95, 1985.
104. C. G. KONTOYANNIS, M. ORKOULA, "Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy". *J. Mater. Sci.*, **29** 5316-20, 1994.

105. C. G. KONTOYANNIS, G. CAROUNTZOS, "Quantitative determination of the cubic-to-monoclinic phase transformation in fully stabilized zirconias by Raman spectroscopy". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (8) 2191-94, 1994.
106. P. DUWEZ, F. H. BROWN, F. ODELL, "Zirconia-yttria systems". *J. Electrochem. Soc.*, **98** (9) 356-62, 1951.
107. C. PASCUAL, P. DURÁN, "Subsolidus phase equilibria and ordering in systems $ZrO_2 - Y_2O_3$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1) 23-27, 1983.
108. R. RUH, K.S. MAZDIYASNI, P. G. VALENTINE, H. O. BIELSTEIN, "Phase relations in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$ at low Y_2O_3 contents". *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** C-190-C-192, 1984.
109. D. K. SMITH, "The nonexistence of yttrium zirconate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (11) 625-27, 1966.
110. K. K. SRIVASTAVA, R. N. PATIL, C. B. CHOUDHARY, K. V. GOKHALE, E. C. SUBBARAO, "Revised phase diagram of the system $ZrO_2 - YO_{1.5}$ ". *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **73** (2) 85-91, 1974.
111. H. G. SCOTT, "Phase relations in the zirconia-yttria system". *J. Mater. Sci.*, **10** 1527-35, 1975.
112. H. G. SCOTT, "Phase relationships in the yttria-rich part of the yttria-zirconia system", *J. Mater. Sci.*, **12** (2) 311-16, 1977.
113. V. S. STUBICAN, R. C. HINK, S. P. RAY, "Phase equilibria and ordering in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [1-2] 17-21, 1978.
114. S. -L. HWANG, I-W. CHEN, "Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (11) 3269-77, 1990.
115. F. F. LANGE, "Transformation-toughened ZrO_2 : correlations between grain size control and composition in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3) 240-42, 1986.
116. M. RÜHLE, N. CLAUSSEN, A. H. HEUER, "Microstructural studies of Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystal (Y-TZP)", In: N. CLAUSSEN, M. RÜLE, A. H. HEUER, *Advances in Ceramics, vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, Inc., 1984. P.352-70.
117. S. P. S. BADWAL, "Yttria tetragonal zirconia polycrystalline electrolytes for solid state electrochemical cells". *Appl. Phys.*, **A50** 449-62, 1990.

118. P. J. WHALEN, F. REIDINGER, S. T. CORREALE, J. MARTI, "Yttria migration in Y-TZP during high-temperature annealing". *J. Mater. Sci.*, **22** 4465-69, 1987.
119. G. S. A. M. THEUNISSEN, A. J. A. WINNUSBT, A. J. BURGGRAAF, "Segregation aspects in the ZrO_2 - Y_2O_3 ceramic system". *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** 55-57, 1989.
120. T. STOTO, M. NAVER, C. CARRY, "Influence of residual impurities on phase partitioning and grain growth processes of Y-TZP materials". *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (10) 2615-21, 1991.
121. M. M. R. BOUTZ, C. S. CHEN, L. WINNUBST, A. J. BURGGRAAF, "Characterization of grain boundaries in superplastically deformed Y-TZP ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (10) 2632-40, 1994.
122. M. AOKI, Y.-M. CHIANG, I. KOSACKI, L. J.-R. LEE., H. TULLER, Y. LIU, "Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (5) 1169-80, 1996.
123. D. R. CLARKE, "On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramics materials". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) 15-22, 1987.
124. Ref [26], p. 190-7.
125. Ref [26], p. 456-7.
126. X. GUO, "Physical origin of the intrinsic grain-boundary resistivity of stabilized-zirconia: role of the space-charge layers". *Solid State Ionics*, **81** 235-42, 1995.
127. X. GUO, "Space-charge conduction in yttria and alumina codoped-zirconia". *Solid State Ionics*, **96** 247-54, 1997.
128. J. R. MACDONALD (Ed.), *Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and Systems*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
129. J. E. BAURLE, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method". *J. Phys. Chem. Solids*, **30** 2657-70, 1969.
130. C. DÉPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT, J.-L. SOUQUET, *Electrochimie des Solides*. Grenoble: Presses Universitaires de Grenoble, 1994. P. 154.
131. E. SCHOULER, *Etude de cellules à oxyde électrolyte solide par la méthode des impédances complexes-applications à la mesure précise de la conductivité et à l'étude de la réaction d'électrode à oxygène*. Grenoble (França): Université Scientifique et

- Medicale et Institute National Polytechnique de Grenoble, 1979, 137 p. (Tese, Docteur d'État em Sciences Physiques).
132. M. KLEITZ, H. BERNARD., E. FERNANDEZ, E. SCHOULER, "Impedance spectroscopy and electrical resistance measurements on stabilized zirconia". In: A. H. HEUER, L. W. HOODS (Ed.), *Advances in Ceramics, vol. 3, Science and Technology of Zirconia*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, In., 1981. p. 310-36.
 133. M. KLEITZ, C. PESCHER, L. DESSEMOND, "Impedance spectroscopy of microstructure defects and crack characterisation". In: S. P. S. BADWAL, M. J. BANNISTER, R. H. J. HANNINK (Ed.), *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co., 1993. p. 593-608.
 134. L. DESSEMOND, R. MUCCILLO, M. HENAULT, M. KLEITZ, "Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia". *Appl. Phys.*, **A57** 57-60, 1993.
 135. C. GABRIELLI, "Electrochemical Impedance Spectroscopy: principles, instrumentation, and applications". In: I. RUBINSTEIN (Ed.), *Physical Electrochemistry*. New York: Maecrl Dekker, Inc., 1995. P. 243-92.
 136. K. S. COLE, R. H. COLE, "Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics". *J. Chem. Phys.*, **9** 341-51, 1941.
 137. G. J. BRUG, A. L. G. VAN DEN EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH, J. H. SLUYTERS, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element". *J. Electroanal. Chem.*, **176** 275-95, 1984.
 138. B. A. BOUKAMP, *Equivalent Circuit-EQUIVCRT Program-Users Manual*, V3.97. University of Twente-Holanda, 1989. 53p.
 139. B. L. KUZIN, D. I. BRONIN, "Determining the capacitance of the electrical double layer at the O₂, Pt-O²⁻ interface from parameters of a constant phase element". *Russian Journal of Electrochemistry*, **33** (5) 527-30, 1997.
 140. L. DESSEMOND, *Spectroscopie d'Impédance des Fissures dans la Zircone Cubique*. Grenoble (França): Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992, 259p. (Tese, Doutor em Eletroquímica).
 141. M. C. STEIL, *Apport de la Spectroscopie d'impédance à l'étude des Propriétés Electriques de Matériaux Hétérogènes: Céramiques à Base de Zircone Cubique*. Saint-

- Etienne (França): Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Ecole Centrale des Lyon, 1996, 137 p. (Tese, Doutor em Engenharia de Materiais).
142. E. WARBURG, *Wiedemann Ann. Phys.*, **21** 622, 1884. F. HABER, A. TOLLOCZKO, *Z. anorg. Chem.*, **41** 407, 1904.
143. W. NERNST, "Über Die Elektrolytische Leitung Fester Körper Bei Sehr Hohen Temperaturen". *Z. Electrochem.*, **6** 41-3, 1899.
144. P. HAGENMÜLLER, W. VAN GOOL, *Solid Electrolytes-General Principles, Characterization, Materials, Applications*. New York: Academic Press, 1978. 549 p.
145. A. JOFFE, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **72** 461, 1923. J. FRENKEL, *Z. Phys.*, **35** 652, 1926. C. WAGNER, W. SCHOTTKY, *Z Phys. Chem.*, **B11**, 163, 1931. F. A. KRÖGER, H. J. VINK. In: *Solid State Physics*. New York: Academic Press, 1956.
146. C. WAGNER, *Naturwissenschaften*, **31** 265-68, 1943.
147. F. HUND, *Z. Physik. Chem.*, **199** (1-3) 142-51, 1952.
148. K. KIUKKOLA, C. WAGNER, "Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes". *J. Electrochem. Soc.*, **104** (6) 379-87, 1957.
149. J. WEISSBART, R. RUKA, "A solid electrolyte fuel cell". *J. Electrochem. Soc.*, **109** (8) 723-26, 1962.
150. M. KLEITZ, J. DUPUY (Ed.), *Electrode Processes in Solid State Ionics*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1976.
151. J. M. DIXON, L. D. LAGRANGE, U. MERTEN, C. F. MILLER, J. T. PORTER, "Electrical resistivity of stabilized zirconia". *J. Electrochem. Soc.*, **110** (4) 276-80, 1963.
152. D. W. STRICKLER, W. G. CARLSON, "Electrical conductivity in the ZrO₂ - rich region of several M₂O₃ - ZrO₂ systems". *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (6) 286-9, 1965.
153. A. I. IOFFE, D. S. RUTMAN, S. V. KARPACHOV, "On the nature of the conductivity maximum in zirconia-based solid electrolytes". *Electrochim. Acta.*, **23** 141-2, 1978.
154. J. F. BAUMARD, P. ABELARD, "Defect structure and transport properties of ZrO₂ - based solid electrolytes". In: N. CLAUSSEN, M. RÜHLE, A. H. HEUER (Ed.). *Advances in Ceramics vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*. Columbus, OH: The American Ceramic Society, 1984. p. 555-71.

155. A. NAKAMURA, J. BRUCE WAGNER Jr., "Defect structure, ionic conductivity, and diffusion in yttria stabilized and related oxide electrolytes with fluorite structure". *J. Electrochem. Soc.*, **133** (8) 1542-48, 1986.
156. D. K. HOHNKE, "Ionic conductivity of $Zr_{1-x}In_{2x}O_{2-x}$ ". *J. Phys. Chem. Solids*, **41** 777-84, 1980.
157. R. E. CARTER, W. L. ROTH. In: C. B. ALCOCK (Ed.), *Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems*. Londres: Institution of Mining and Metallurgy, 1968. P.125-144.
158. P. S. MANNING, J. D. SIRMAN, R. A. DE SOUZA, J. A. KILNER, "The kinetics of oxygen transport in 9,5 mol % single crystal yttria stabilized zirconia". *Solid State Ionics*, **100** 1-10, 1997.
159. M. FILAL, C. PETOT, G. PETOT-ERVAS, M. C. AMAMRA, J. L. CARPENTIER, J. L. DELLIS, "Influence of the dopants and of the microstructure on the ionic conductivity of zirconia". *J. Phys. IV*, **3** (colloque C7) 1463-66, 1993.
160. H. BERNARD, *Microstructure et Conductivité de la Zircone Stabilisée Frittée*. Grenoble (França): Institut National Polytechnique de Grenoble, 1980, 95 p. (Tese, Docteur-Ingénieur en Electrochimie et Electrochimie analytique).
161. R. J. STAFFORD, S. J. ROTHMAN, J. L. ROUTBORT, "Effect of dopant size on the ionic conductivity of cubic stabilized ZrO_2 ". *Solid State Ionics*, **37** 67-72, 1989.
162. T. ISHII, T. IWATA, Y. TAJIMA, A. YAMAJI, "Structural phase transition and ion conductivity in $0.88 ZrO_2 - 0.12 Sc_2O_3$ ". *Solid State Ionics*, **57** 153-7, 1992.
163. R. D. SHANNON, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". *Acta Crystallogr.*, **A32** 751-67, 1976.
164. M. C. STEIL, F. THEVENOT, M. KLEITZ, "Densification of yttria-stabilized zirconia". *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1) 390-98, 1997.
165. A. EL BARHMI, E. J. L. SHOULER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, *Solid State Ionics*, **28-30** 493-96, 1988.
166. S. P. S. BADWAL, F. T. CIACCHI, R. H. J. HANNINK, "Relationship between phase stability and conductivity of yttria tetragonal zirconia". *Solid State Ionics*, **40/41** 882-85, 1990.

167. M. MIYAYAMA, H. YANAGIDA, A. ASADA, "Effects of Al_2O_3 additions on resistivity and microstructure of yttria-stabilized zirconia". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (4) 660-4, 1985.
168. S. RAJENDRAN, J. DRENNAN, S. P. S. BADWAL, "Effect of alumina additions on the grain boundary and volume resistivity of tetragonal zirconia polycrystals". *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** 1431-4, 1987.
169. M. C. STEIL, F. THEVENOT, L. DESSEMOND, M. KLEITZ, "Impedance spectroscopy analysis of conduction percolation in zirconia-alumina composites". In: P. DURÁN, J. F. FERNANDES (Ed.), *Third Euro-Ceramics*, vol. 2. San Vicente (Espanha): Faenza Editrice Ibérica, 1993. p. 271-80.
170. M. J. VERKERK, A. J. A. WINNUBST, A. J. BURGGRAAF, "Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia". *J. Mater. Sci.*, **17** 3113-22, 1982.
171. X. J. HUANG, W. WEPPNER, "Electrical properties of modified TZP (+ TiO_2 , FeO_x)". *Ionics*, **1** 220-7, 1995.
172. N. M. BEEKMANS, L. HEYNE, "Correlations between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia". *Electrochim. Acta*, **21** 303-10, 1976.
173. S. H. CHU, M. A. SEITZ, "The ac electrical behavior of polycrystalline ZrO_2 -CaO". *J. Solid State Chem.*, **23** (3-4) 297-314, 1978.
174. E. P. BUTLER, R. K. SLOTWINSKI, N. BONANOS, J. DRENNAN, B. C. H. STEELE, "Microstructural-electrical property relationships in high-conductivity zirconias". In: N. CLASSEN, M. RÜHLE, A. H. HEUER, *Advances in Ceramics*, vol. 12, *Science and Technology of Zirconia II*. Columbus OH: The American Ceramic Society, 1984. p. 572-84.
175. S. P. S. BADWAL, "Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities". *Solid State Ionics*, **76** 67-80, 1995.
176. A. I. IOFFE, M. V. INOZEMTSEV, A. S. LIPILIN, M. V. PERFILEV, S. V. KARPACHOV, "Effect of the grain size on the conductivity of high-purity pore-free ceramics Y_2O_3 - ZrO_2 ". *Phys. Status Solidis A*, **30** (1) 87-95, 1975.
177. M. J. VERKERK, B. J. MIDDELHUIS, A. J. BURGGRAAF, "Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics". *Solid State Ionics*, **6** 159-170, 1982.

178. K. KEIZER, M. VAN HEMERT, M. A. C. G. VAN DE GRAAF, A. J. BURGGRAAF, "Tetragonal zirconia: wet chemical preparation mechanical and electrical properties". *Solid State Ionics*, **16** 67-72, 1985.
179. S. P. S. BADWAL, J. DRENNAN, "The effect of thermal history on the grain boundary resistivity of Y- TZP materials". *Solid State Ionics*, **28-30** 1451-55, 1988.
180. S. P. S. BADWAL, J. DRENNAN, "Grain boundary resistivity in Y - TZP materials as a function of thermal history". *J. Mater. Sci.*, **24** 88-96, 1989.
181. M. KLEITZ, L. DESSEMOND, M. C. STEIL, "Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias". *Solid State Ionics*, **75** 107-115, 1995.
182. M. GÖDICKEMEIER, B. MICHEL, A. ORLIUKAS, P. BOHAC, K. SASAKI, L. GAUCKLER, "Effect of intergranular glass films on the electrical conductivity of 3Y - TZP". *J. Mater. Res.*, **9** (5) 1228-40, 1994.
183. A. E. HUGHES, S. P. S. BADWAL, "Impurity and yttrium segregation in yttria-tetragonal zirconia". *Solid State Ionics*, **46** 265-74, 1991.
184. T. VAN DIJK, A. J. BURGGRAAF, "Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramics $Gd_x Zr_{1-x} O_{2-(x/2)}$ solid solutions". *Phys. Status Solidi A*, **63** (1) 229-40, 1981.
185. M. KLEITZ, J. H. KENNEDY, "Resolution of multicomponent impedance diagrams". In: P. VASHISTA, J. N. MUNDY, G. K. SHENOY (Ed.), *Fast Ion Transport in Solids*. Amsterdam: North-Holland, 1979. p. 185-88.
186. M. LEVY, publicação interna. LEPMI/INPG, França.
187. L. BAY, T. JACOBSEN, "Dynamics of the YSZ-Pt interface". *Solid State Ionics*, **93**, 201-6, 1997.
188. M. KLEITZ, M. C. STEIL, "Microstructure blocking effects versus effective medium theories in YSZ". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17** 819-29, 1997.
189. N. BONANOS, R. K. SLOTWINSKI, B. C. H. STEELE, E. P. BUTLER, "High conductivity in polycrystalline tetragonal $Y_2O_3-ZrO_2$ ". *J. Mater. Sci. Lett.*, **3** 245-48, 1984.
190. E. P. BUTLER, N. BONANOS, "The characterization of ZrO_2 engineering ceramics by a. c. impedance spectroscopy". *Mater. Sci. Tech.*, **71** 49-56, 1985.
191. S. P. S. BADWAL, M. V. SWAIN, " ZrO_2 - Y_2O_3 : electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains". *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** 487-9, 1985.

192. S. P. S. BADWAL, F. T. CHIACCHI, M. V. SWAIN, V. ZELIZKO, "Creep deformation and the grain-boundary resistivity of tetragonal zirconia polycrystalline materials". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** 2505-7, 1990.
193. S. P. S. BADWAL, J. DRENNAN, "Evolution of conducting properties of yttria-zirconia wafers". *Solid State Ionics*, **40/41** 869-73, 1990.
194. A. EL. BARMI, E. J. L. SCHOULER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, "Electrical properties of tetragonal partially stabilized zirconia". In: S. SOMIYA, N. YAMAMOTO, H. YANAGIDA (Ed.), *Advances in Ceramics, vol. 24B, Science and Technology of Zirconia III*. Westerville, OH: The American Ceramic Soc., 1988. p. 885-94.
195. O. YAMAMOTO, Y. TAKEDA, R. KANNO, K. KOHNO, T. KAMIHARAI, "Electrical conductivity of polycrystalline tetragonal zirconia $ZrO_2-M_2O_3$ (M = Sc, Y, Yb)". *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** 198-200, 1989.
196. R. P. INGEL, D. LEWIS III, "Lattice parameters and density for Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **6**(4) 325-32, 1986.
197. W. F. M. GROOT ZEVERT, A. J. A. WINNUBST, G. S. A. M. THEUNISSEN, A. J. BURGGRAAF, "Powder preparation and compaction behavior of fine-grained Y-TZP". *J. Mater. Sci.*, **25** 3449-55, 1990.
198. W. F.M. RASBAND, D. S. BRIGHT, "NIH Image: a public domain image processing program for the macintosh". *Microbeam Analysis Society Journal*, **4** 137-9, 1995. <ftp://zippy.nimh.nih.gov>
199. J. L. SHIN, M. L. RUAN, T. S. YEN, "Crystallite growth in yttria-doped superfine zirconia powders and their compacts: a comparison between Y-TZP and YSZ". *Ceram. Int.*, **22** 137-42, 1996.
200. E. N. S. MUCCILLO, M. KLEITZ, "Impedance spectroscopy of Mg-partially stabilized zirconia and cubic phase decomposition". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **16** 453-65, 1996.
201. A. P. SANTOS, *Síntese e Caracterização de Zircônias Estabilizadas com uma Mistura de Terras-Raras de Origem Brasileira*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1993. 83 p. (Dissertação de Mestrado - Físico Química).
202. E. K. KOEHLER, "The structure and properties of refractory zirconia ceramics. I - Fundamental investigations". *Ceram. Int.*, **10** (1) 3-13, 1984.

-
203. W. PYDA, K. HABERKO, Z. ZUREK, "Zirconia stabilized with a mixture of rare earth oxides". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **10** 453-9, 1992.
204. A. L. CHINELATTO, *Efeito de Terras-Raras na Caracterização Elétrica - Microestrutural de Zircônia Estabilizada com Ítria*. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1992. 112 p. (Dissertação de Mestrado - Engenharia de Materiais).
205. E. ANASTASSAKIS, B. PAPANICOLAOU, I. M. ASHER, "Lattice dynamics and light scattering in hafnia and zirconia". *J. Phys. Chem. Solids*, **36** 667-76, 1975.
206. V. I. ALEKSANDROV, YU. K. VORON'KO, B. V. IGNAT'EV, E. E. LOMONOVA, V. V. OSIKO, A. A. SOBOL, "Raman scattering investigation of structural transformations in solid solutions based on zirconium and hafnium dioxides". *Sov. Phys. Solid State*, **20** (2) 305-8, 1978.
207. C. H. PERRY, D. -W.LIU, R. P. INGEL, "Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (8) C-184-C-187, 1985.
208. L. C. M. PINTO, J. C. BRESSIANI, W. L. VASCONCELOS, V. VASCONCELOS, "An algorithm of digital image processing applied to quantification of grains with discontinuous boundaries. *Acta Microscopia*, **5B** 168-169, 1996.
- L. C. M. PINTO, *Quantikov - Um Analisador Microestrutural para o Ambiente Windows*. São Paulo: USP, 1996. (Tese)
209. R. T. DeHOFF, F. N. RHINES, *Quantitative Microscopy*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968. p. 149-200.
210. R. Z. DOMINGUES, *Propriétés Electriques et Electrochimiques de Zircons Fortement Dopées et Etude de Jonctions Ioniques*. Grenoble(França): Institut National Polytechnique de Grenoble, 1988. 89 p. (Tese, Doutor em Electroquímica).
211. R. C. GARVIE, P. S. NICHOLSON, "Phase analysis in zirconia systems". *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (6) 303-5, 1972.
212. S. LAWSON, P. A SMITH, "A new technique for monitoring aging in yttria - tetragonal zirconia polycrystals". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (12) 3170-72, 1993.