



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA E ATRITO INTERNO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE $ZrO_2:MgO$

ELIANA NAVARRO DOS SANTOS MUCCILLO

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

Orientador:

Dr. Luiz Filipe Carvalho Pedroso de Lima

São Paulo
1993

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

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA E ATRITO INTERNO DE
ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE $ZrO_2 : MgO$

Eliana Navarro dos Santos Muccillo

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

Orientador : Dr. Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima

SÃO PAULO

1993



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

À minha mãe

Esta Tese foi realizada nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e do Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides (LIES-G), em Grenoble, França.

Meus agradecimentos ao Superintendente do IPEN, Dr. Spero P. Morato, por permitir a utilização da infra-estrutura existente neste instituto; e ao Dr. M. Kleitz que, como diretor do LIES-G, não somente me abriu as portas dos laboratórios, como também, me forneceu as chaves necessárias.

Agradeço ao RHAE/CNPq, pela concessão de bolsa para estágio de especialização.

Ao Dr. Luis Filipe C. P. de Lima, que aceitou o trabalho de orientação, os meus mais respeitosos agradecimentos, pela confiança depositada na orientanda, e pela competência científica e riqueza de qualidades humanas, com as quais acolheu este trabalho.

Os meus mais sinceros agradecimentos ao Dr. M. Kleitz, que dirigiu este trabalho de pesquisa, durante o estágio no LIES-G, por ter aceito o desafio de me permitir estudar um eletrólito sólido com o qual, até então, "não se fazia ciência". Sua experiência científica e suas qualidades pedagógicas são, em grande parte, responsáveis pelo sucesso na interpretação de parte dos resultados aqui apresentados.

Não poderia deixar de expressar os meus agradecimentos aos membros da banca examinadora: Dr. José A. Varela (UNESP-Araraquara), Dr. José A. Eiras (Dept. Física- São Carlos), Dra. Ana R. Black (IFUSP-SP) e Dr. José O. A. Paschoal (IPEN), que utilizaram parte de seu tempo na apreciação deste trabalho de pesquisa.

Gostaria de agradecer à D. M. Ávila, Y. V. França, R. M. R. Pasotti, A. Miranda, G. F. Machado, M. Hennault, M. Dessart e M. Bonnat, pela competente assistência, durante a realização da parte experimental. Não poderia deixar de estender os agradecimentos ao A. Camargo (IPT), pela utilização da prensa isostática; à L. M. Sant'Agostino (POLI-Minas) e B. Bochu (LMGP/ENSIEG), pelo uso do difratômetro de raios X; ao LSI (POLI-Elétrica) e COPESP, pela utilização do microscópio eletrônico de varredura; e ao Dr. F. S. Lameiras (CDTN), pelas medidas de área de superfície específica.

Agradeço, também, aos colegas do LIES-G, que permitiram o desenvolvimento de parte deste trabalho, num ambiente muito simpático e de total envolvimento científico, surtout les vendredis après 18h au bureau 310.

À A. L. E. Godoy, L. Dessemond e R. A. Nogueira, agradeço por todo o estímulo e colaboração; e também aos colegas do MM que, com suas atitudes cotidianas me permitiram descobrir valiosas amizades, dentre outras coisas.

À V. L. Mazzochi e ao C. B. R. Parente, por todas as ocasiões que deveriam ser o suficiente para "só um cafezinho", e que se tornaram em momentos de agradável descontração. Grazie.

Eu não poderia terminar sem antes registrar um agradecimento, muito especial, à Maria Isabel e ao Reginaldo. Durante todo o transcorrer deste trabalho fui surpreendida pelo constante carinho e compreensão de ambos, que pacientemente aceitaram todas as minhas "ausências".

SCIENCE IS GREAT BUT SCIENTISTS ARE STILL PEOPLE

A. Kornberg, *Science* 257 (1992) 859

Espectroscopia de Impedância e Atrito Interno de Eletrólitos Sólidos de $ZrO_2: MgO$

Eliana Navarro dos Santos Muccillo

RESUMO

Condutividade elétrica e relaxação anelástica foram estudadas por espectroscopia de impedância e atrito interno a baixa frequência, respectivamente, em eletrólitos sólidos de $ZrO_2: MgO$.

Os principais objetivos deste trabalho de pesquisa compreendem: a caracterização do diagrama de impedância complexa, com a separação no espectro de frequência e a identificação dos mecanismos responsáveis pela condução e pelo bloqueio dos portadores de carga, em cerâmicas parcialmente e totalmente estabilizadas; o estudo do efeito da concentração do estabilizante na condutividade iônica; a verificação da influência da temperatura e do tempo de sinterização na microestrutura e na condutividade iônica, em cerâmicas parcialmente estabilizadas; a identificação da relaxação relativa à reorientação do dipolo elástico $(Mg_{Zr}''-V_{O}^{\bullet})^{\times}$, e a verificação da sua dependência com a concentração de magnésia.

Os principais resultados obtidos mostram que:

- o espectro de impedância complexa de soluções sólidas totalmente estabilizadas é constituído pelos semicírculos dos componentes intragranular e intergranular da condutividade, sendo o primeiro predominante em toda a região de temperatura de medida (300-550 °C);
- em soluções sólidas parcialmente estabilizadas é observado um semicírculo adicional, que foi relacionado com a fase monoclinica. A baixa condutividade iônica desta, constitui um bloqueio extra à migração dos portadores de carga, quando esta fase é minoritária;
- a energia de ativação para a condução varia linearmente com o fator pré-exponencial, indicando que simultaneamente ao aumento da concentração de portadores de carga, há uma redução na sua mobilidade. Além disso, para altas concentrações do estabilizante, a formação de defeitos dipolares é evidenciada no espectro de atrito interno. A alta energia de ligação do dipolo é a responsável pela redução da concentração de vacân-

cias de oxigênio disponíveis para a condução. Isto explica a condutividade mais baixa deste eletrólito sólido, comparativamente a outras soluções sólidas à base de zircônia.

Foram também correlacionados alguns aspectos morfológicos da microestrutura destas cerâmicas com as características elétricas observadas.

Por fim, foi feito estudo da transformação de fase monoclinica-tetragonal, por espectroscopia de impedância, que mostrou ser uma técnica de medida precisa e adequada para estudos *in situ* de fenômenos que produzem variações nas características elétricas de materiais.

Impedance Spectroscopy and Internal Friction of ZrO₂: MgO Solid Electrolytes

Eliana Navarro dos Santos Muccillo

ABSTRACT

Electrical conductivity and anelastic relaxation studies have been carried out in ZrO₂: MgO solid electrolytes by Impedance Spectroscopy and low frequency Internal Friction, respectively. Emphasis has been directed to characterization of the complex impedance spectra, namely to identification of mechanisms responsible for conduction and blocking of charge carriers in partially as well as fully stabilized ceramics; the effect of stabilizer on the ionic conductivity; the influence of sintering temperature and time on microstructure and on ionic conductivity in partially stabilized ceramics; search for the relaxation of the (MgZr²⁺-V_O)^x elastic dipole, and its dependence upon magnesia concentration.

The main results show that:

- the complex impedance spectrum for fully stabilized solid solutions has two semicircles due to intragrain and intergrain conductivities, the former being predominant over the 300 - 550 °C range.
- an additional semicircle, assigned to the monoclinic phase, is resolved in partially stabilized solid solutions; it has been found that when the monoclinic phase predominates, its low ionic conductivity enhances the blocking of charge carriers.
- the activation energy for the ionic conductivity depends linearly on the pre-exponential factor, showing that the larger the charge carrier concentration, the lower its mobility. Moreover, for large stabilizer concentrations, dipolar defects are clearly identified in the internal friction spectrum. The high dipolar binding energy is responsible for decreasing the oxygen vacancy concentration available for conduction. That is an explanation found for the low electrical conductivity of Mg-stabilized zirconia solid electrolytes relative to the ones with other stabilizers.

Some of the results on morphology of the microstructure have also been correlated with the observed electrical characteristics.

The monoclinic-tetragonal phase transformation has also been studied by Impedance Spectroscopy, a technique suitable and accurate enough to *in situ* studies of phenomena dependent upon electrical characteristics of materials.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 Considerações Gerais.....	4
2.1.1 Estrutura Cristalina.....	4
2.1.2 Transformações de Fase.....	9
2.1.3 Estabilização de Fases.....	10
2.1.4 O Sistema ZrO_2 : MgO	12
2.2 Condutividade Elétrica.....	18
2.2.1 Estrutura e Reações de Defeitos.....	19
2.2.2 Difusividade e Mobilidade.....	22
2.2.3 Condutividade Elétrica.....	24
2.2.4 Espectroscopia de Impedância.....	28
2.3 Anelasticidade e Atrito Interno.....	37
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Materiais.....	47
3.1.1 Procedência e Caracterização.....	47
3.1.2 Elaboração dos Corpos de para Medidas de Impe- dância Complexa.....	52
3.1.3 Elaboração dos Corpos de Prova para Medidas de Atrito Interno.....	56
3.2 Dispositivos de Medidas e de Análise.....	56

3.2.1 Célula de Medida e Analisador de Impedância.....	56
3.2.2 O Pêndulo de Torção.....	61
 CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 65
4.1 Condutividade Iônica em Monocristais de $ZrO_2:Y_2O_3$	65
4.2 Estudo <i>In Situ</i> por Impedância Complexa da Transformação de Fase Monoclínica-Tetragonal na Zircônia.....	69
4.2.1 Condutividade Elétrica na Zircônia Nominalmente Pura.....	69
4.2.2 A Transformação de Fase $m \leftrightarrow t$ na Zircônia por Espectroscopia de Impedância.....	71
4.3 Relações Entre a Microestrutura e a Condutividade Elétrica em Eletrólitos Sólidos de Zircônia-Magnésia.....	76
4.3.1 Condutividade Intra e Intergranular da Zircônia Totalmente Estabilizada com Magnésia.....	76
4.3.2 Efeito da Concentração de MgO na Condutividade Elétrica da Solução Sólida $ZrO_2: MgO$	89
4.3.3 Influência da Temperatura e do Tempo de Sinterização na Condutividade Iônica da Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia.....	113
4.4 Atrito Interno em Cerâmicas à Base de Zircônia.....	126
4.4.1 A Relaxação do Par $(Y_{Zr} - V_O)^*$ em Cerâmicas de $ZrO_2: Y_2O_3$	130
4.4.2 Atrito Interno em Eletrólitos Sólidos de $ZrO_2: MgO$	133
 CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....	 143
 ANEXO 1. DESCRIÇÃO DO BLOQUEIO NOS CONTORNOS DE GRÃO.....	 145

ANEXO 2. RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS MEDIDOS E INTRÍNSECOS DA CONDUTIVIDADE INTER- GRANULAR.....	149
ANEXO 3. GENERALIZAÇÃO DO MODELO PARALELO DE BLOQUEIO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA.....	151
REFERÊNCIAS	155

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO

Dentre as chamadas Cerâmicas Avançadas destaca-se o dióxido de zircônio ou zircônia, como um material singular no sentido de atrair a atenção de muitos pesquisadores nos seus diversos campos de atuação, e com isso, o progresso atingido é substancial quanto ao conhecimento deste material e à sua exploração [1].

As duas principais fontes de zircônia são: a badeleíta e o zircão. A primeira foi descoberta no Brasil em 1892, e vem sendo explorada para aplicações refratárias.

Atualmente a zircônia apresenta uma vasta gama de aplicações, o que se deve basicamente, aos estudos realizados a partir da década de 50, e que serviram para elucidar a estrutura de defeitos na zircônia e nas zircônias contendo aditivos, principalmente na forma de óxidos.

Estimativas feitas no final da década de 80 mostravam que cerca de 50% do consumo mundial era destinado a aplicações refratárias. Algumas áreas de aplicação, envolvendo capacitores e dispositivos piezoelétricos, apresentaram um rápido crescimento, enquanto que em outras como, por exemplo, em células de combustível, o crescimento é mais lento porque requerem maior desenvolvimento técnico.

O IPEN dispõe de uma usina de produção de zircônia com dois níveis de pureza: grau cerâmico e nuclear. Por isso é importante que se tenha um bom conhecimento desta cerâmica, tanto no que diz respeito às suas aplicações tecnológicas, quanto em seus aspectos mais básicos.

Uma das propriedades mais importantes das cerâmicas à base de zircônia é a sua alta condutividade iônica, responsável por uma de suas aplicações mais relevantes, a de sensor de oxigênio. À despeito dos inúmeros trabalhos científicos publicados envolvendo este tópico, existem ainda diversos aspectos não completamente entendidos, e que permitiriam uma melhoria das propriedades elétricas destas cerâmicas [2].

Em outros condutores de íons de oxigênio os mecanismos de transporte foram muito estudados [3]. A diferença básica é que estes materiais (céria e zircônia), possuem a estrutura cúbica, ao contrário da zircônia que requer, para a sua estabilização, a adição, de altas concentrações, de óxidos contendo cations

aliovalentes, e que formem soluções sólidas nas temperaturas comumente empregadas na sinterização.

O modelo que explica o comportamento da condutividade iônica em soluções sólidas à base de zircônia fundamenta-se na formação, devido à interação Coulombiana do par ou associado: cation dopante-vacância de oxigênio. Estas últimas são criadas durante a incorporação do cation aliovalente, para assegurar a condição de neutralidade elétrica. Assim, a energia de ligação do par representa uma contribuição adicional à energia de ativação do processo de condução.

Em soluções sólidas à base de zircônia são muito importantes as implicações estruturais decorrentes da presença das diferentes fases (monoclínica, tetragonal e cúbica). Por isso, alguns pesquisadores acreditam que um modelo, para explicar o transporte iônico nestas cerâmicas, deva necessariamente conter informações sobre as fases presentes de suas distribuições, e da microestrutura como um todo [4].

De modo geral, pode-se dizer que não há, até o momento, um modelo que explique os mecanismos de transporte em sistemas envolvendo concentrações elevadas de defeitos. Teoricamente este problema foi tratado por meio de diversas abordagens mas, quantitativamente, nenhuma delas forneceu resultados totalmente satisfatórios [5].

Do ponto de vista experimental, a abordagem mais utilizada, nos últimos anos, consiste em tentar correlacionar as propriedades elétricas, das diversas soluções sólidas à base de zircônia, com as características microestruturais observadas. Grande parte destes estudos foram conduzidos em cerâmicas de zircônia contendo cations dopantes trivalentes.

Eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia, por outro lado, foram pouco explorados, em parte devido à decomposição da fase cúbica, que produz uma perda gradativa de suas propriedades características. Na última década foram descobertos tratamentos térmicos que permitem, ao mesmo tempo, retardar a decomposição desta fase e aumentar as resistências mecânica e ao choque térmico, em cerâmicas parcialmente estabilizadas [6]. Isto fez reacender o interesse neste material, e diversos estudos foram retomados, principalmente aqueles relacionados com as suas características mecânicas.

Neste trabalho de pesquisa procurou-se obter um conhecimento maior de alguns dos principais aspectos relacionados com os mecanismos de condução do sistema $ZrO_2:MgO$, por meio de medidas de impedância complexa e por atrito interno.

Parte deste trabalho foi desenvolvido no IPEN, especificamente, a preparação dos corpos de prova, sua caracterização física, química e microestrutural, e as medidas de atrito interno. As medidas da condutividade elétrica foram realizadas no Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides, em Grenoble, França, por meio de uma bolsa de estudos para estágio de especialização, fornecida pelo RHAEC/CNPq, na área de Cerâmicas Avançadas/Novos Materiais.

Com as medidas de impedância complexa, procurou-se determinar a condutividade característica do material, além das contribuições devidas aos contornos de grão e a outros elementos microestruturais, que possam representar um bloqueio efetivo à migração dos íons oxigênio.

Utilizou-se a técnica de atrito interno com o objetivo de identificar a relaxação do par: cation aliovalente-vacância de oxigênio, e verificar a importância relativa deste tipo de defeito para o mecanismo de condução deste eletrólito sólido.

No próximo capítulo são descritos alguns dos principais aspectos da zircônia e, em especial, da solução sólida zircônia-magnésia. É feita também uma breve explicação das técnicas experimentais utilizadas.

No capítulo 3 são fornecidas informações sobre a procedência e as características físicas e químicas dos materiais empregados, bem como dos dispositivos utilizados para as medidas e as análises dos resultados experimentais.

Os principais resultados obtidos são mostrados no capítulo 4, onde procurou-se compará-los com os de outros pesquisadores para o mesmo eletrólito sólido ou, quando isto não for possível, com outra solução sólida à base de zircônia.

Por fim, as principais conclusões deste trabalho de pesquisa são fornecidas no capítulo 5.

CAPÍTULO 2.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste item serão abordadas algumas das principais características da zircônia, principalmente aquelas que maior influência exercem nas suas propriedades elétricas. Para isto é suficiente mencionar a sua estrutura cristalina e as mudanças de fase inerentes. Serão também considerados os importantes efeitos que resultam da estabilização de fases e, finalmente, o sistema $ZrO_2:MgO$.

2.1.1 Estrutura Cristalina

À pressão ambiente a zircônia apresenta três formas polimórficas [7]: monoclínica, tetragonal e cúbica. A altas pressões e temperaturas, ou após resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido, observa-se a estrutura ortorrômbica.

A forma monoclínica, que se estende até ~ 1170 °C, é a mais bem estudada e corresponde à única forma da zircônia encontrada na Natureza.

Nesta estrutura existem 4 "moléculas" de ZrO_2 por célula unitária (figura 2.1). Cada íon Zr^{4+} coordena-se com 7 íons O^{2-} formando dois tipos de ligação: ZrO_I , com uma distância média de 0,207 nm e ZrO_{II} , com 0,221 nm. Na figura 2.2 tem-se os ângulos formados no poliedro ZrO_7 . Os átomos O_{II} formam um arranjo quadrático planar enquanto que os átomos O_I formam um triângulo cujo plano é aproximadamente paralelo ao do quadrado. Este arranjo triangular é irregular [8,9] e isto produz o encurvamento do plano que contém os átomos O_{II} .

A forma tetragonal, que existe entre ~ 1170 e 2370 °C, contém 2 "moléculas" de ZrO_2 por célula unitária. Neste caso, cada íon Zr^{4+} coordena-se com 8 íons O^{2-} mas, quatro deles estão a uma distância de 0,2065 nm na forma de um tetraedro achatado, e os outros quatro a 0,2455 nm, em um tetraedro alongado e

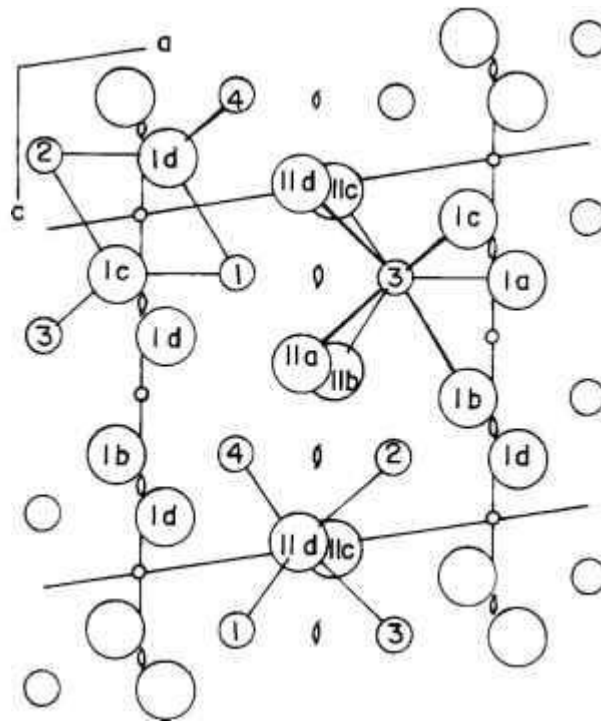


FIGURA 2.1: Projeção da Estrutura Cristalina da Badeleíta ao Longo do Eixo b, ref.[9].

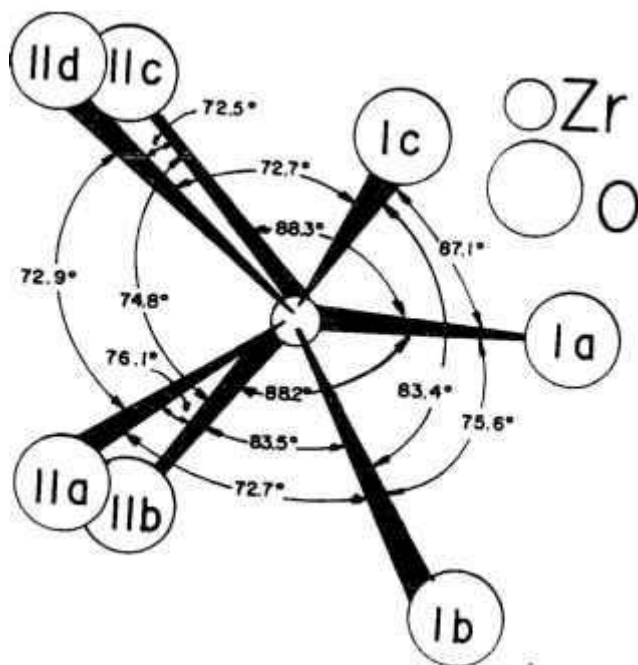


FIGURA 2.2: Ângulos e Distâncias Interatômicas no Poliedro de Coordenação ZrO_7 ref.[9].

rotacionado de 90°, em relação ao anterior [10,11]. Na figura 2.3 tem-se representada uma camada de poliedros ZrO₈ no plano (110), nesta estrutura.

Acima de 2370 °C, e até a fusão, a zircônia assume a estrutura cúbica de face centrada, tipo fluorita. Na figura 2.4 tem-se uma camada de poliedros ZrO₈ nesta estrutura. Neste caso, a célula primitiva contém apenas uma "molécula" de ZrO₂ [12].

A tabela 2.1 mostra algumas das principais características destas estruturas.

ESTRUTURA	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β	densidade (g/cm ³)
monoclínica ¹	0,5169	0,5232	0,5341	99°15'	5,83
monoclínica ²	0,5145	0,5207	0,5311	99°14'	
tetragonal*	0,5270	--	0,3640		6,10
cúbica [◇]	0,5272				6,09

TABELA 2.1: Características Cristalográficas dos Polimorfos da Zircônia; monoclínica¹- badeleíta, ref. [9]; monoclínica²- monocristal, ref. [10]; * ref [11]; ◇ ref [12].

Os polimorfos descritos constituem formas estáveis, nas condições de pressão e temperatura especificadas. Sabe-se que formas metaestáveis (tetragonal e cúbica) podem ser obtidas à temperatura ambiente, nas zircônias preparadas por processos químicos. Estas, acima de 600 °C, se transformam para a forma monoclínica [13-17], irreversivelmente.

Com a adição de cations estranhos, na forma de óxidos, pode-se ter uma estabilização parcial ou total da fase cúbica, resultando em cerâmicas com uma ou mais fases. Nestes casos, os parâmetros de rede são alterados de acordo com o tamanho e a concentração do cation em solução sólida, mas a estrutura obtida é fundamentalmente idêntica àquela já descrita.

Existem situações onde são feitas hipóteses simplificadoras, com o objetivo de facilitar a compreensão de um modelo que explique um fenômeno, ou mesmo de um resultado experimental. Este procedimento é normalmente adotado quando se fala da estrutura cristalina da zircônia. Neste caso, costuma-se dizer que a estrutura protótipo é a da fluorita e que os polimorfos representam pequenas distorções desta estrutura protótipo (figura 2.5).

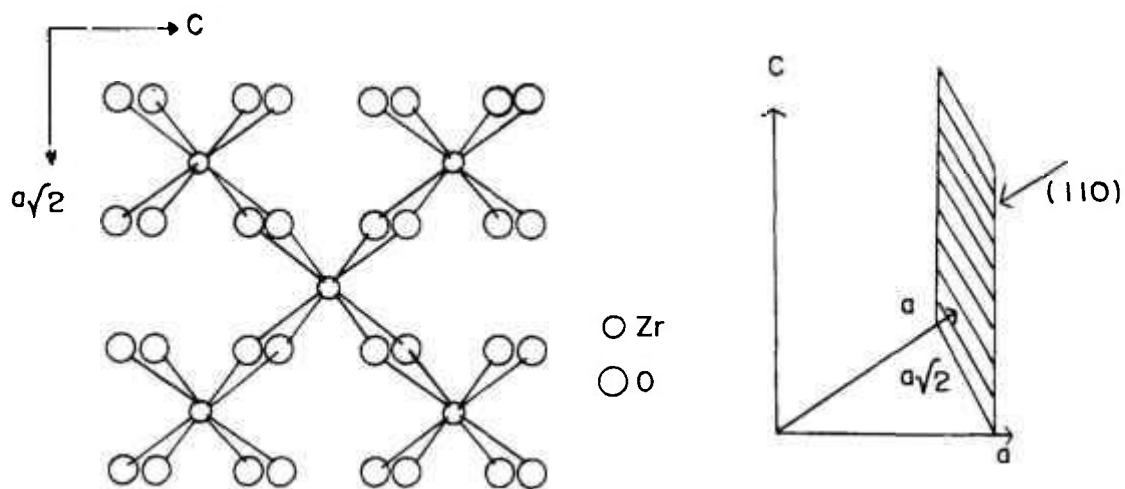


FIGURA 2.3: Camada de Grupos ZrO₆ na Estrutura Tetragonal, Projetada no Plano (110), ref.[8].

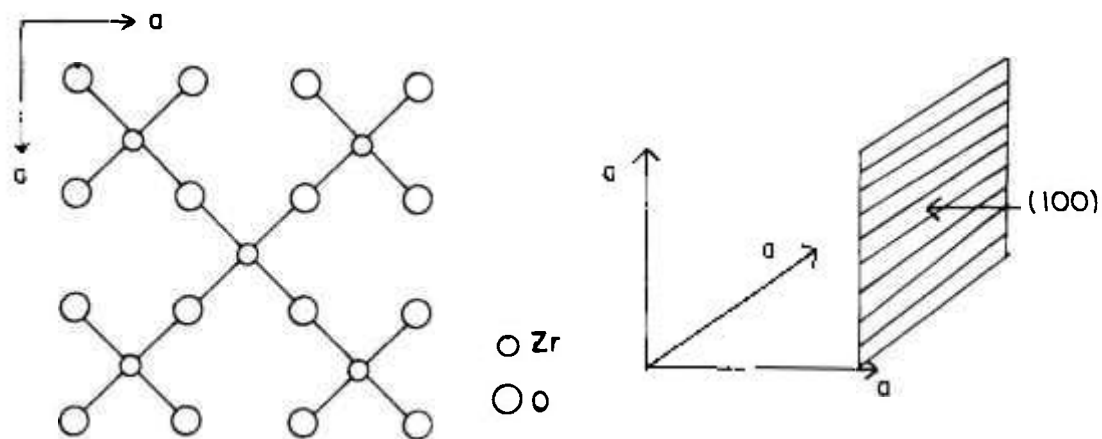


FIGURA 2.4: Camada de Grupos ZrO₆ na Estrutura Cúbica, Projetada no plano (100), ref.[9].

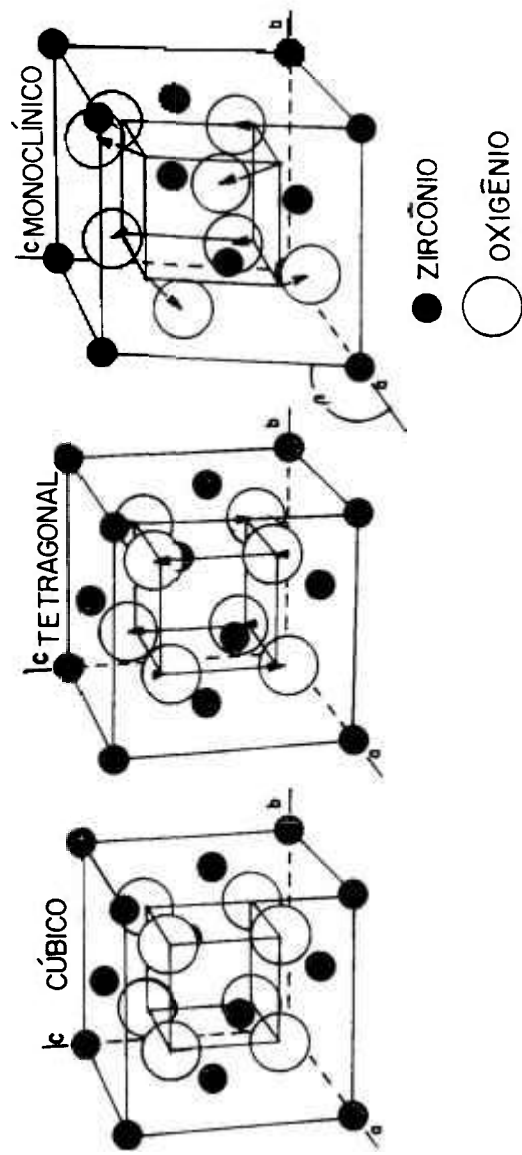


FIGURA 2.5: As Três Estruturas Polimórficas da Zircônia, ref. [53].

2.1.2 Transformações de Fase

A zircônia apresenta duas transformações de fase sólido-sólido.

A transformação reversível entre as fases cúbica (c) e tetragonal (t) ocorre numa região de temperatura onde a mobilidade catiônica é substancial (2370 ° C), caracterizando esta como uma transformação controlada por difusão. Outras características importantes são: o deslocamento dos íons oxigênio das posições normais da estrutura fluorita e a duplicação da célula primitiva.

Quando são adicionados cations aliovalentes, em geral, verifica-se uma redução considerável da temperatura de transformação de fase.

Esta transformação foi mais estudada em soluções sólidas do que na zircônia pura, devido principalmente à temperatura relativamente elevada em que ocorre nesta última [18].

Por outro lado, a transformação reversível entre as fases tetragonal e monoclinica (m), foi muito estudada nos seus diversos aspectos: cinético, cristalográfico e termodinâmico. Suas principais características são [19-23]:

- é uma transformação de primeira ordem e ocorre sem difusão. Há um movimento cooperativo de um grande número de átomos, por distâncias inferiores ao parâmetro de rede, e por um mecanismo de cisalhamento, com uma velocidade que se aproxima da do som em sólidos;
- durante o resfriamento há uma dilatação da estrutura inicial. A expansão térmica é fortemente anisotrópica, produzindo uma variação dos parâmetros de rede;
- a transformação é reversível no sentido em que as configurações atômicas são exatamente as mesmas, antes e depois de ciclar termicamente o cristal, dentro da região de temperatura de transformação. A acomodação estrutural ocorre com a formação de maclas, ou pela criação de discordâncias na interface;
- o cisalhamento e a dilatação são, geralmente, acompanhados por um aumento da energia de deformação do sistema, o que causa a natureza

atérmica da transformação. Entretanto, para tamanhos de cristalitos inferiores a ~100 nm a transformação é isotérmica;

- a transformação apresenta uma histerese térmica considerável, atribuída em parte, às diferenças nas propriedades mecânicas das fases monoclinica e tetragonal;
- a extensão desta transformação é suposta ser dependente do tamanho de partícula.

Em monocristais de zircônia, estudos recentes de dilatométrica mostraram que a transformação $m \rightarrow t$ inicia-se a 1179 °C, completando-se em 1190 °C e, para a transformação inversa, $t \rightarrow m$, as temperaturas inicial e final são, respectivamente, 1048 e 950 °C [24].

De todas estas características cumpre salientar, que o aumento de volume (~5%), durante o resfriamento, provoca a ruptura da cerâmica e disto resulta que a zircônia, na forma pura, não pode ser empregada como elemento estrutural, em altas temperaturas.

Foi demonstrado [25] que a cinética da transformação $m \leftrightarrow t$ segue a equação de Avrami ou de Johnson e Mehl:

$$x = 1 - \exp(-Kt)^n \quad (1)$$

onde x representa a fração volumétrica real de fase transformada no tempo t , e K e n são constantes.

O mesmo autor demonstrou que a cinética desta transformação de fase também pode ser tratada, satisfatoriamente, pelo formalismo de Hönl, para o estudo de transformações de fases adifusionais, pela teoria de ordem-desordem.

A energia de ativação para esta transformação é de ~6 eV. Mais recentemente obteve-se o valor de 7,5 eV para a zircônia pura, e 14,7 eV para a zircônia contendo 1% em mol de Y_2O_3 [26].

2.1.3 Estabilização de Fases

Os primeiros estudos sobre a adição de cations estranhos do tipo: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} e íons de terras raras, na forma de óxidos, revelou, dentre outros

fatos que as temperaturas de transição para as transformações cúbica-tetragonal e tetragonal-monoclínica, podem ser substancialmente reduzidas de modo a permitir a obtenção da fase cúbica à temperatura ambiente. Há também uma diminuição dos coeficientes de expansão térmica linear e da variação de volume associada com a transformação $t \leftrightarrow m$ [27-29].

Apesar da sua importância, o fenômeno da estabilização não foi ainda totalmente esclarecido. Sabe-se, entretanto, que a presença de vacâncias aniônicas, além do tamanho, da carga, da concentração e da estrutura do aditivo e, por fim, os níveis energéticos eletrônicos, devem influenciar na estabilização.

A estabilização pode ser total ou parcial, resultando numa zircônia total ou parcialmente estabilizada. Esta última representa uma mistura das estruturas cúbica mais monoclinica ou tetragonal e ocorre para concentrações do aditivo inferiores à necessária para a estabilização total. Pode-se também obter uma cerâmica parcialmente estabilizada tratando termicamente, sob condições apropriadas de tempo e de temperatura, a zircônia cúbica.

Nestas cerâmicas com estabilização parcial, pode-se fazer uso da transformação $t \rightarrow m$ para aumentar a tenacidade à fratura e a resistência mecânica. Isto torna estes materiais especialmente interessantes para fins estruturais [29].

No início da década de 70 foi demonstrado [30] que uma dispersão de precipitados finos de zircônia monoclinica, numa zircônia parcialmente estabilizada com cálcio, produz um aumento na resistência mecânica. Em seguida demonstrou-se o mesmo efeito para uma dispersão de precipitados tetragonais [31]. Nesta última, os precipitados estão na forma metaestável e facilmente se transformam para a estrutura monoclinica. A melhoria observada nas propriedades mecânicas resulta da interação das partículas da fase dispersa com o campo de tensões, gerado pela propagação de uma trinca. A contribuição mais importante desta interação é a absorção de energia, que acarreta a transformação das partículas tetragonais em monoclinicas, com conseqüente redução na energia de propagação da trinca.

Diz-se que a transformação martensítica é induzida por tensão, e este mecanismo, juntamente com o de deflexão de trincas e o de formação de microtrincas, são os responsáveis pela obtenção de cerâmicas à base de zircônia, ou que contêm dispersões de zircônia, com propriedades mecânicas superiores às das cerâmicas convencionais. Com isto, ou seja, com a estabilização parcial da fase cúbica, a zircônia entrou para o seleto grupo das chamadas Cerâmicas Avançadas ou Finas, onde as vantagens encontradas nas cerâmicas tradicionais

(dureza elevada, inércia química e baixa condutividade térmica) são combinadas com as propriedades termomecânicas otimizadas.

Em conseqüência disto, foram visualizadas várias novas possíveis aplicações [28] para esta cerâmica.

A estabilização total da fase cúbica também trouxe benefícios à zircônia, cujas soluções sólidas constituem condutores puramente iônicos, numa ampla região de temperatura e de pressão parcial de oxigênio.

Os valores da condutividade iônica são tão elevados, comparativamente aos dos isolantes típicos, que as soluções sólidas à base de zircônia pertencem agora a um novo grupo de materiais, denominados condutores iônicos rápidos [32]. Esta denominação vem do fato destes materiais apresentarem valores de condutividade iônica próximos ao de eletrólitos líquidos (figura 2.6), a partir de uma temperatura característica para cada eletrólito.

Este fenômeno pode ocorrer em diversos tipos de materiais, incluindo sólidos cristalinos ou estruturalmente desordenados, como polímeros e vidros, e as aplicações decorrentes dependem das funções que estes materiais podem exercer [34].

Os eletrólitos sólidos à base de zircônia são condutores de íons oxigênio e sua aplicação mais importante é como sensor de oxigênio, para controle de combustão em automóveis, para a determinação do teor de oxigênio em aço líquido, em células de combustível ou na determinação de parâmetros termodinâmicos de outros materiais [35-37].

Em alguns casos é possível estabilizar a fase tetragonal, pela incorporação de certos óxidos em proporções específicas. Em outros, a estrutura tetragonal é obtida para baixas concentrações do estabilizante, escolhendo-se convenientemente, o tamanho inicial das partículas e as condições de sinterização.

Estas fases, parcial e totalmente estabilizadas, são mostradas nos diagramas de fases dos diferentes sistemas.

2.1.4 O Sistema $ZrO_2:MgO$

Na figura 2.7 reproduziu-se o diagrama de fases mais citado nos últimos anos [38], e na figura 2.8 a versão mais recente [39], para o sistema $ZrO_2:MgO$.

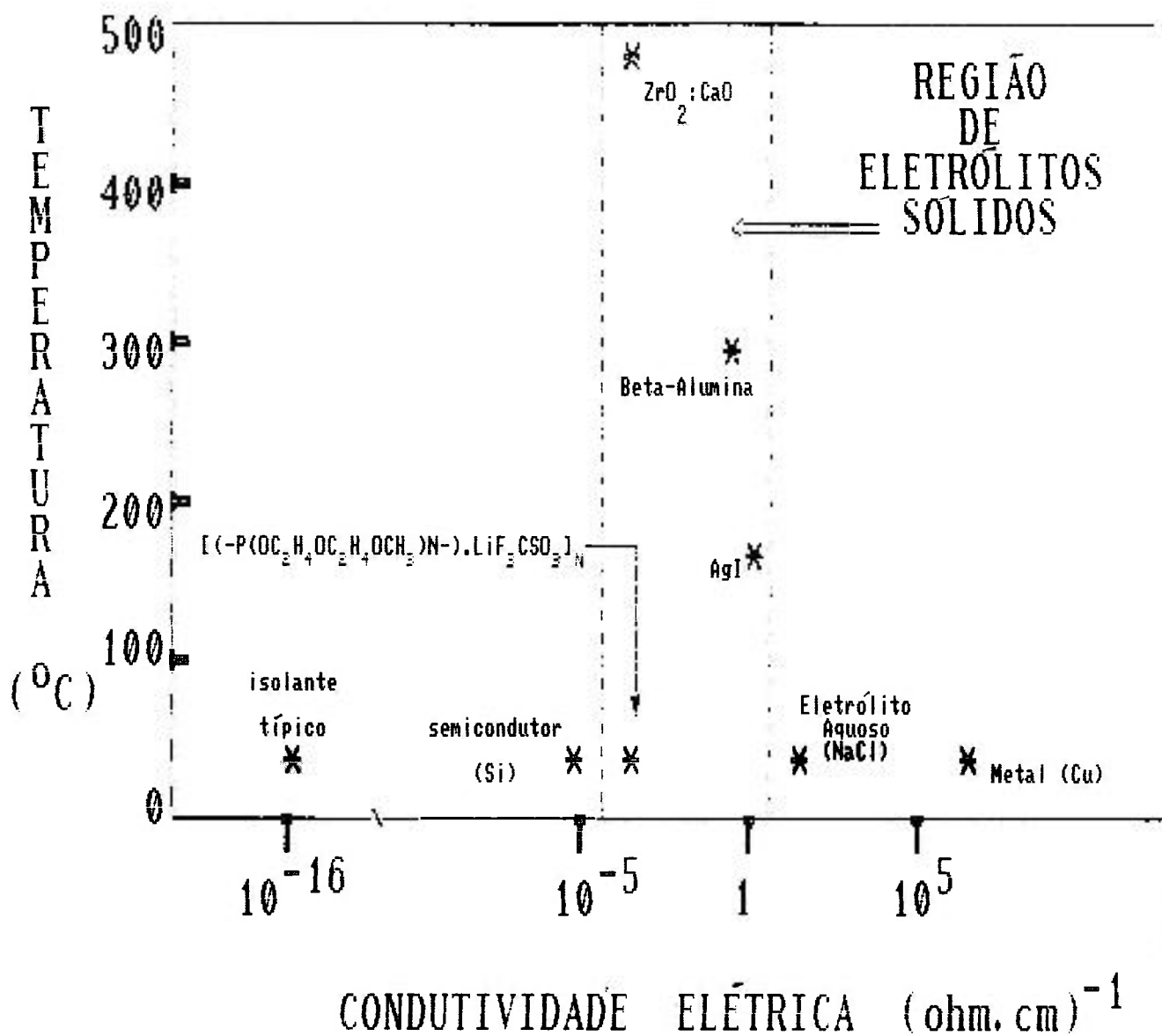


FIGURA 2.6: Condutividade Elétrica para Materiais Típicos, desde Isolantes até Metais, ref. [33].

Embora existam ainda algumas controvérsias, serão ressaltados os aspectos nos quais diferentes pesquisadores concordam e que, portanto, são já bem estabelecidos. Algumas destas discrepâncias são atribuídas à perda de MgO por evaporação, durante os tratamentos térmicos efetuados em altas temperaturas, sob atmosfera de argônio [40].

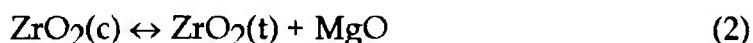
A baixa solubilidade da magnésia é um fator de importância, que reflete a pouca estabilidade da fase tetragonal em relação à transformação martensítica, quando comparada com outros sistemas. A 1300 °C acredita-se que esta seja de 1% apenas [41].

A composição eutetóide, da reação $c_{ss} \rightarrow t_{ss} + \text{MgO}$, localiza-se entre 13 e 15% em mol de MgO para temperaturas acima de ~1400 °C. Para uma composição de 10% em mol, a formação da fase cúbica ocorre para temperaturas superiores a 1700°C.

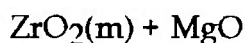
A adição de magnésia produz uma redução das temperaturas de transformação de fase, de 1190 °C na zircônia pura, para 1120 °C, para um teor de 1,6% em mol de magnésia, durante o aquecimento. Para concentrações superiores a esta, não se observa qualquer alteração. Durante o resfriamento, a diminuição observada vai de 910 °C na zircônia pura, a 845 °C, com o aumento no teor de MgO.

Outra característica importante é a decomposição da solução sólida cúbica, em temperaturas inferiores a ~1400 °C [7,42-46]. Tanto para composições hiper como hipoeutetóides, os resultados mostram que a reação de decomposição acontece por meio de uma das seguintes formas:

para $T > 1200$ °C

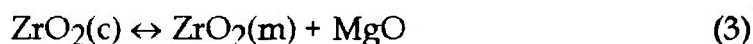


e, resultando em



com subsequente resfriamento.

para $T < 1200$ °C



Quando isto ocorre, o MgO tende a precipitar ao longo dos contornos de grão, em pontos triplos e em vazios intergranulares.

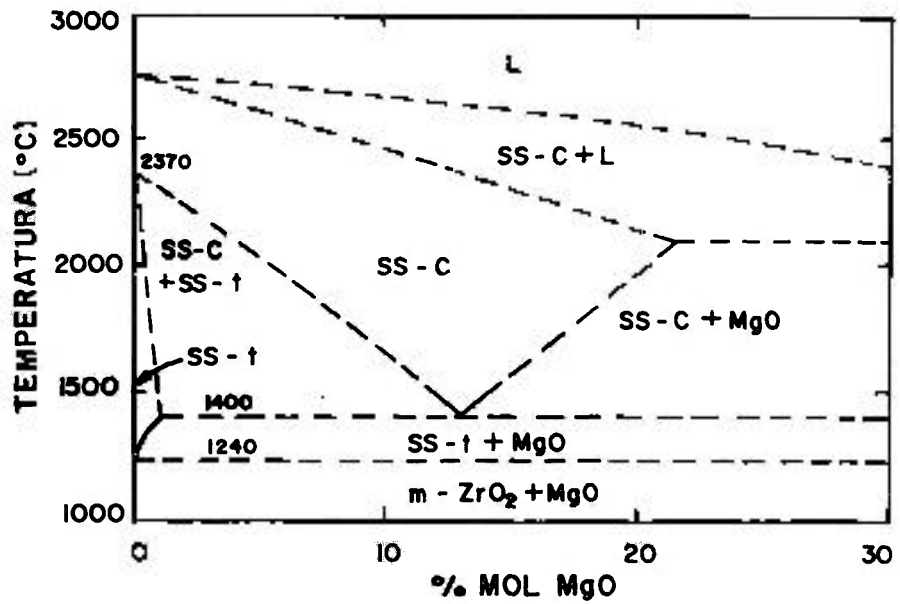


FIGURA 2.7: Diagrama de Fases do Sistema ZrO_2 : MgO , de acordo com Grain [38].

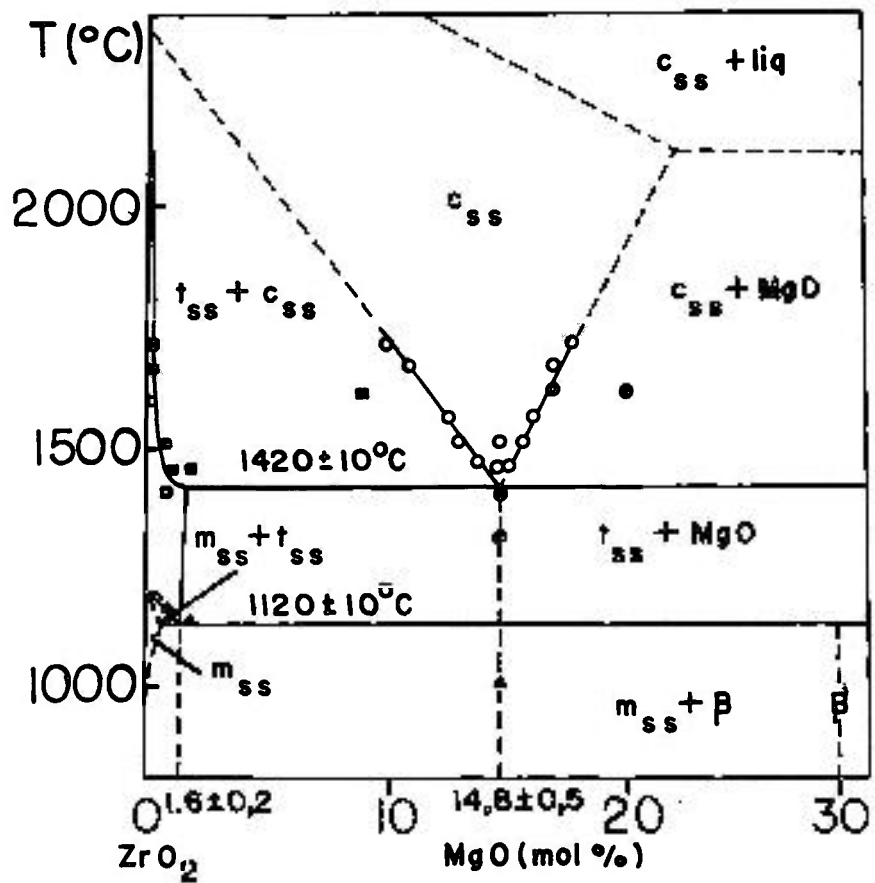


FIGURA 2.8: Diagrama de Fases do Sistema ZrO_2 : MgO , de acordo com Duran e colaboradores [39].

A reação de decomposição se completa após poucas horas a 1100 °C, para composições hipereutetóides, e as curvas características são do tipo sigmoideal, refletindo um mecanismo de nucleação e crescimento.

A cinética da reação de decomposição da fase cúbica foi, inicialmente sugerida ser representada por uma função empírica do tipo [42]:

$$1 - y = C \exp(Kt) \quad (4)$$

onde C e K são constantes, e y é a fração de fase decomposta no tempo t. Duas séries de valores de C e K seriam necessárias: a primeira série para y entre 0 e 0,25, e a segunda para y > 0,25. Mais tarde [7], observou-se que as curvas de decomposição podem ser ajustadas, em toda a sua extensão, pela equação:

$$x = 1 - \exp(Kt)^2 \quad (5)$$

que é análoga à equação (1) para o expoente n = 2.

Para composições hipoeutetóides esta reação foi melhor estudada. Numa faixa de composição entre 8 e 9% em mol de MgO, o sistema zircônia-magnésia tem sido muito pesquisado. Isto se deve ao fato desta solução sólida apresentar propriedades mecânicas otimizadas, quando submetida a tratamentos térmicos convenientes. O procedimento usual para isto consiste em sinterizar o material no campo monofásico cúbico ($T \geq 1750$ °C), resfriar rapidamente, até à temperatura ambiente, e em seguida envelhecer termicamente em temperaturas acima de 1400 °C. Este envelhecimento térmico, numa temperatura acima daquela onde se inicia a decomposição da fase cúbica, tem por objetivo provocar o crescimento dos precipitados tetragonais formados durante o resfriamento da cerâmica. Estes precipitados não podem ser grandes, tal que se transformem espontaneamente, após o envelhecimento, e nem pequenos, tal que não consigam se transformar ao serem submetidos ao campo de tensões, produzido pela propagação de uma trinca. O tamanho ótimo, para este sistema, é de $\approx 0,2$ μm , na sua maior dimensão [47].

A decomposição da zircônia parcialmente estabilizada com magnésia é uma ordem de grandeza mais lenta, comparada com a totalmente estabilizada. Os produtos de decomposição também são nucleados nos contornos de grão.

A microestrutura destas cerâmicas parcialmente estabilizadas compreende [48-51], após a sinterização, grãos cúbicos com dimensões entre 50 e 100 μm ,

contendo precipitados tetragonais com ~50 nm, finamente dispersos. Nos contornos de grão, além da porosidade residual são observados precipitados tetragonais e uma fase secundária (Mg_2SiO_4), devido à sílica normalmente presente na zircônia. Com o tratamento térmico subsequente acima de 1400 °C, ocorre o crescimento dos precipitados tetragonais, atingindo dimensões ótimas para tempos de envelhecimento de até 5 horas. Para tempos superiores os precipitados ultrapassam o tamanho crítico e se transformam espontaneamente, durante o resfriamento. Se o envelhecimento for realizado a uma temperatura de ~1000 °C, há a decomposição da fase cúbica, com a precipitação simultânea de MgO, dentro dos grãos monoclinicos. Entretanto, para a temperatura de envelhecimento de 850 °C, e para tempos de até 600 horas, não foi observada qualquer alteração na microestrutura. Isto significa que esta temperatura é muito baixa para que a interdifusão $Zr \leftrightarrow Mg$ permita a decomposição.

A reação de decomposição que ocorre em temperaturas abaixo de 1400 °C, resulta na formação de trincas por tensões térmicas, quando a cerâmica é resfriada a partir da temperatura de envelhecimento. Como consequência, há uma degradação das propriedades mecânicas. Há cerca de 10 anos foi mostrado que materiais convenientemente preparados podem adquirir propriedades termomecânicas melhores com envelhecimento a 1100 °C [52]. Para tempos de até 2 horas são formados microdomínios de uma fase ordenada em estado metaestável. Esta fase, reconhecida como $Mg_2Zr_5O_{12}$, tem simetria romboédrica e representa um estado precursor da decomposição eutetóide [53-55]. O conteúdo de MgO destes microdomínios é de ~28,6% em mol. Com o prosseguimento da reação de decomposição, há a formação da fase monoclinica que consome os grãos cúbicos, os precipitados tetragonais e os microdomínios da fase ordenada.

O material decomposto consiste de grãos, com dimensões entre 1 e 5 μm , contendo segmentos poligonais entre as regiões, na forma de tubos, ricas em MgO.

O grau de precipitação da zircônia tetragonal é maior em materiais com teores não muito elevados de dopante. Além disso, a temperatura de sinterização também afeta a taxa de decomposição, ou seja, cerâmicas sinterizadas no campo misto $t + c$, decompõem-se mais lentamente que o mesmo material tratado termicamente a 1700 °C.

Como aspecto primordial da decomposição eutetóide, neste sistema, deve-se lembrar que a fase monoclinica forma-se como um produto de decomposição nos contornos de grão, e não dentro da fase cúbica.

Quanto à fase romboédrica, sabe-se que os cations encontram-se num estado totalmente desordenado, conferindo um caráter metaestável a esta estrutura. A formação desta é o resultado da pouca diferença entre os raios catiônicos, da alta mobilidade aniônica e da estabilidade de pares de vacâncias de oxigênio.

Na tabela 2.2 tem-se os parâmetros característicos da fase ordenada.

a (nm)	β	V (nm ³)
0,618	99,58°	0,12849

TABELA 2.2: Parâmetros Cristalográficos da Fase Ordenada Mg₂Zr₅O₁₂, ref. [51].

2.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Apesar da importância relativa da estrutura cristalina da zircônia, sabe-se que muitas propriedades dos sólidos, em geral, são controladas não tanto pela estrutura mas sim pelas falhas ou defeitos no material. Por esta razão serão lembrados, de modo sucinto, os principais tipos de defeitos e suas reações na zircônia e em suas soluções sólidas [56]. Para descrevê-los, e expressar a sua formação em termos de equações, será utilizada a notação de Kröger e Vink [57]. Em seguida, serão tratados os principais aspectos relativos ao transporte de massa nas soluções sólidas à base de zircônia, procurando enfatizar a técnica de medida da condutividade elétrica empregada neste trabalho.

2.2.1 Estrutura e Reações de Defeitos

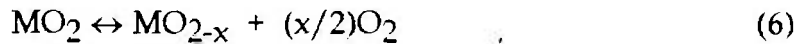
Dentre os vários tipos de defeitos, os chamados puntiformes comportam-se de modo diferente em materiais sob a forma de óxidos, do que em metais e mesmo em semicondutores. Isto é atribuído a diversos fatores: 1. em óxidos estes apresentam, em geral, uma carga efetiva, o que implica num mecanismo de compensação de carga. As reações entre os defeitos são controladas pela lei de ação das massas, ao menos numa faixa de concentração considerada diluída. Além disto, a presença de defeitos com cargas opostas pode resultar na formação de pares, ou de grandes aglomerados de defeitos, devido à interação Coulombiana. 2. a composição exata de um óxido é função da pressão parcial ambiente de oxigênio e da temperatura. Então, a estequiometria e, portanto, a concentração de defeitos puntiformes pode ser alterada com relativa facilidade. 3. como as temperaturas de fusão dos óxidos são consideravelmente elevadas, a concentração de defeitos intrínseca é muito pequena. Disto resulta que, a presença de impurezas afeta significativamente a concentração de defeitos; e, 4. num sistema binário contendo duas sub-redes, a difusão pode ocorrer com velocidades muito diferentes, e por meio de mecanismos também diferentes, em cada sub-rede [58].

Na tabela 2.3 é reproduzida parte da notação de Kröger e Vink.

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
e'	elétron livre
V_{O^x}	vacância de oxigênio neutra
$V_{\ddot{O}}$	vacância duplamente ionizada
O_{O^x}	oxigênio normal da rede
M_{M^x}	cation normal da rede
Me_M'	dopante com carga efetiva negativa
Me_M''	dopante com dupla carga efetiva negativa

TABELA 2.3: Notação de Kröger e Vink para Defeitos Puntiformes, ref. [57].

Quando um óxido do tipo MO_2 está em equilíbrio com o oxigênio da atmosfera vizinha, em temperaturas elevadas, pode-se escrever a reação geral como:



onde x indica o desvio da condição estequiométrica. De acordo com a regra de fases de Gibbs, para descrever os valores de x são necessários dois parâmetros intrínsecos: a temperatura T , e a pressão parcial de oxigênio, p_{O_2} , então:

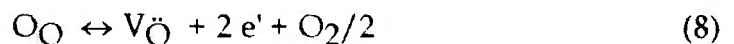
$$x = x(T, p_{\text{O}_2})$$

Escrevendo na forma MO_y , pode-se dizer que, quando não estequiométrica, a zircônia é um óxido deficiente de oxigênio e, esta deficiência, se traduz por um excesso de vacâncias de oxigênio, e não por um excesso de cations. Isto foi particularmente evidenciado para o sistema zircônia-magnésia [59].

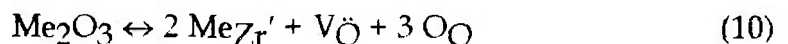
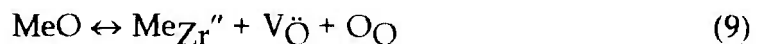
A reação que exprime a formação de vacâncias de oxigênio é:



Nesta equação a vacância de oxigênio é neutra. No caso de óxidos deficientes de oxigênio com a estrutura da fluorita, acredita-se que os defeitos predominantes sejam vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, $\text{V}_\text{O}^\bullet$. Assim, a equação acima pode ser reescrita como:



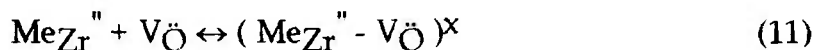
Quando aditivos do tipo MeO ou Me_2O_3 , como por exemplo MgO e Y_2O_3 são incorporados à zircônia, pode-se escrever as equações que descrevem as reações de defeitos como:



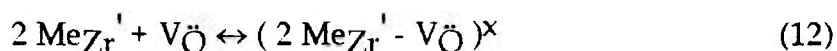
Estas reações mostram que a introdução de cations aliovalentes, com valência inferior a 4, produz um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio. Estas são os defeitos predominantes nas soluções sólidas à base de zircônia.

As impurezas e as vacâncias de oxigênio apresentam cargas efetivas e, por isto, estão sujeitas a interagir entre si, devido à força Coulombiana. Isto dá

origem a um novo tipo de defeito chamado: par, associado, complexo impureza-vacância, ou ainda, dipolo, pois como será visto adiante, este defeito se comporta como dipolo elástico ou elétrico, quando submetido a um campo de tensões ou elétrico, respectivamente. Estas interações provocam reações que podem ser descritas pelas equações:



e



ou



Estes defeitos são preferencialmente observados em soluções sólidas diluídas. Para altas concentrações de impurezas outras reações devem ocorrer, como por exemplo, o ordenamento de vacâncias, que posteriormente acarreta a formação de fases ou de microdomínios ordenados [18].

Além dos defeitos puntiformes deve-se também considerar a existência de outros tipos de defeitos, que podem exercer forte influência nas propriedades destes materiais.

Um exemplo típico são as interfaces entre os grãos de um material cerâmico. As interfaces, ou contornos de grão, são caracterizados por uma estrutura, uma energia e uma composição, específicos.

Em altas temperaturas a mobilidade dos contornos de grão é elevada e pode afetar a cinética de processos que envolvem reações de estado sólido, como a sinterização. Esta mobilidade pode ainda ser alterada pela presença de impurezas, que normalmente segregam nestas regiões. Além disso, os contornos de grão podem atuar como fontes ou sumidouros de defeitos puntiformes e, com isto, as propriedades elétricas dos óxidos são, geralmente, determinadas pelos contornos de grão [60].

Dentre os diferentes fenômenos que ocorrem a nível de contorno de grão, acredita-se que os relacionados com a segregação de átomos de impureza, mereçam grande destaque. Isto porque a segregação é favorecida em óxidos devido a fatores como: desvios de estequiometria, solubilidade limitada e a possibilidade de efeitos eletrostáticos.

Um dos mecanismos responsáveis pela segregação de impurezas é a dissociação do complexo impureza-vacância. Em princípio, o par possui mobilidade suficiente para se difundir através dos grãos, até a região do contorno. Entretanto, se ali acontecer a dissociação do par, a vacância desaparece e a impureza é armadilhada na região do contorno, pois a sua mobilidade é pequena.

Um parâmetro que pode ser bastante alterado, pela segregação de impurezas nos contornos de grão, é a sua mobilidade. Com isto, a adição de certas impurezas, em teores específicos, pode favorecer ou prejudicar, por exemplo, a densificação da cerâmica. O fenômeno de segregação pode também afetar: as transformações de fase, as propriedades elétricas e magnéticas, e o comportamento dos materiais quando expostos à radiação [61].

Os contornos de grão constituem ainda regiões favoráveis para a localização de precipitados, fases amorfas e outras formas de fase secundária, como por exemplo, porosidade.

No caso específico do sistema zircônia-magnésia, além da fase Mg_2SiO_4 , formada nos contornos de grão como resultado da decomposição da fase cúbica, há também a possibilidade de formação da fase espinélio, $MgAl_2O_4$, se existir alumina no material de partida, ou por incorporação deste.

Não há concordância na literatura científica, quanto aos efeitos da presença desta fase, nas propriedades elétricas da zircônia-magnésia. Alguns resultados [62] indicam que impurezas como Al_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 não alteram a condutividade elétrica. Outros observaram um aumento na condutividade eletrônica devido à alumina e, este aumento é maior, se o TiO_2 também estiver presente [63].

De modo geral, a alumina quando adicionada em pequenas quantidades (até ~1,5% em peso), produz uma melhoria na densificação [64,65], e na resistência à corrosão [64], neste sistema.

2.2.2 Difusividade e Mobilidade

O processo de difusão ocorre em sólidos devido à presença de imperfeições ou defeitos [56]. O parâmetro que melhor descreve a difusão de uma espécie móvel é o coeficiente de difusão, D , comumente representado como:

$$D = D_0 \exp(-E_m / kT) \quad (14)$$

onde E_m é a energia de ativação para a difusão da espécie considerada, e D_0 é o fator pré-exponencial.

A difusividade das espécies: Zr, Mg e O foi pouco estudada. Em soluções sólidas cúbicas, com concentrações variando entre 12 e 18% em mol de MgO, foi mostrado [58] que o coeficiente de difusão do oxigênio pode ser descrito pela equação:

$$D = 1,02 \times 10^{-8} \exp [-0,65/kT] \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

para $T > 1470^\circ\text{C}$.

O valor obtido para a energia de ativação concorda com aquele da energia de migração da vacância de oxigênio, nestas cerâmicas [66].

Por outro lado, a difusão catiônica é muitas ordens de grandeza inferior à difusividade do oxigênio.

Como os valores dos coeficientes de difusão de cations são, geralmente, muito baixos, exceto em altas temperaturas, estes valores são pouco precisos.

Na região de temperatura entre 1680 e 2083°C, o coeficiente de autodifusão do Zr é [67]:

$$D = 0,033 \exp [-3,95/kT] \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

enquanto que para o Mg obteve-se:

$$D = 3,7 \times 10^{-1} \exp [-2,95/kT] \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Estes resultados mostram que o oxigênio é o íon que se difunde mais rapidamente nestas soluções sólidas. Quanto aos cations, a maior difusividade do Mg em relação ao Zr é responsável pela interdifusão catiônica.

A difusão de uma espécie móvel está relacionada com a mobilidade, μ , que pode ser expressa como:

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta H_m / kT) \quad (15)$$

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

A relação entre estas duas entidades é formulada pela equação de Nernst-Einstein:

$$\mu = \frac{ZeD}{kT} \quad (16)$$

onde Ze representa a carga, k é a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta.

Desenvolvendo estas equações tem-se:

$$\mu = \frac{\gamma Ze}{kT} a_0^2 v_0 \exp(-\Delta G_m / kT) \quad (17)$$

onde $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, é a energia livre de Gibbs para a migração, a_0 o parâmetro de rede, v_0 a frequência de salto e γ um fator geométrico, que leva em conta a estrutura cristalina.

Como pode ser visto, um aumento em ΔH_m produz uma redução na mobilidade. Este aumento [68] pode resultar de distorções da rede, ou pela presença de complexos impureza-vacância, ou ainda, pela formação de aglomerados de vacâncias.

Além dos estudos de difusão, medidas de condutividade elétrica e de relaxação anelástica e dielétrica, também podem fornecer subsídios significativos para um melhor conhecimento do transporte de massa.

2.2.3 Condutividade Elétrica

A descrição macroscópica do processo de condução elétrica, como o fluxo de uma espécie carregada, é geralmente interpretada atomisticamente em termos da expressão:

$$\sigma = \sum_j \sigma_j \quad (18)$$

onde

$$\sigma_j = C_j Z_j e \mu_j \quad (19)$$

j = elétrons, buracos, cations e ânions; C_j = concentração de portadores tipo j ; e = carga do elétron; Z_j = número de cargas eletrônicas e μ_j = mobilidade da espécie j .

Em termos da pressão parcial de oxigênio, a condutividade eletrônica, em óxidos deficientes de oxigênio, varia com $p_{O_2}^m$ ($m=-1/4$ ou $-1/6$). Em geral estes óxidos são condutores tipo n em baixas pressões de oxigênio, e tipo p na situação oposta. A condutividade iônica, por outro lado, independe da pressão parcial de oxigênio, numa ampla região de temperatura [56].

A dependência da condutividade iônica com a temperatura pode ser obtida substituindo o valor da mobilidade iônica (17) em (19), resultando:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp(-\Delta H_\sigma / kT) \quad (20)$$

onde A é constante. O gráfico do $\log(\sigma T)$ versus $1/T$ fornece um segmento de reta, com coeficiente angular proporcional à energia de ativação para a condução, e o intercepto no eixo y , igual ao fator pré-exponencial.

Esta descrição da condutividade elétrica é baseada na hipótese do sólido em estudo conter defeitos puntiformes numa concentração suficientemente baixa, de tal forma a não se fazer sentir qualquer interação entre eles. Para eletrólitos sólidos costuma-se utilizar estas mesmas expressões. Entretanto, a precisão experimental geralmente não é suficiente para evidenciar qualquer diferença entre os gráficos do $\log(\sigma T)$ ou $\log(\sigma) \times 1/T$ e, por isso, é comum a representação dos resultados experimentais em qualquer uma destas formas [69].

A zircônia monoclinica, sem aditivos, é um semiconductor para temperaturas superiores a 800 °C. A condutividade passa por um mínimo em torno de 10^{-17} MPa. Em pressões parciais de oxigênio muito baixas a zircônia é um condutor tipo n e, em altas pressões, tipo p . À pressão atmosférica ambiente é um condutor tipo p , mas para temperaturas inferiores a 600 °C e, em pressões parciais intermediárias, observa-se a condução iônica.

Na fase tetragonal, a zircônia é um condutor misto, isto é, $n + p$.

Os eletrólitos sólidos à base de zircônia exibem as seguintes características gerais:

- a condutividade é iônica, numa ampla região de temperatura e, portanto independe da pressão parcial de oxigênio;

- o comportamento da condutividade com a temperatura é do tipo Arrhenius, com uma energia de ativação da ordem de 1 eV, e
- a condutividade isotérmica apresenta um máximo para teores do dopante próximos ao contorno entre os campos de fases misto c + t e puramente cúbico. Após o máximo σ decresce com o teor do dopante.

Este decréscimo da condutividade na faixa de altas concentrações tem sido bastante discutido, e diversos modelos foram propostos, na tentativa de explicar este comportamento, como: a interação entre defeitos, com a conseqüente formação de pares, tendência à formação de fases ordenadas, interações eletrostáticas de defeitos com cargas opostas e, formação de microdomínios ordenados [5]. Nenhum destes modelos forneceu resultados quantitativamente satisfatórios.

Em alguns casos é observado que os gráficos de Arrhenius da condutividade são compostos por dois segmentos de reta, com uma mudança de inclinação na direção de uma energia de ativação menor, em altas temperaturas. O significado disto não foi totalmente esclarecido, mas parece que o aprisionamento de vacâncias por cations aliovalentes ou a interação entre vacâncias, são os responsáveis por energias de ativação mais elevadas em baixas temperaturas [70].

Existem relativamente poucos trabalhos publicados, na literatura científica, sobre a condutividade elétrica do eletrólito sólido $ZrO_2: MgO$. Num artigo de revisão [68], publicado em 1970, apenas quatro estudos são citados, todos para a zircônia totalmente estabilizada. Na tabela 2.4 estão coletados os valores da condutividade, para a temperatura de 1000 °C, e as respectivas composições.

COMPOSIÇÃO (% em mol)	σ (10^{-2} S/cm)
15	2,0
15	4,0
15	3,4
20	3,8

TABELA 2.4: Valores de condutividade iônica a 1000°C de Eletrólitos Sólidos de $ZrO_2: MgO$, ref. [68].

As energias de ativação calculadas variam entre 0,85 e 1,46 eV.

Num artigo de revisão mais recente [71], publicado em 1980, não são citados outros trabalhos além destes.

Convém lembrar que estes estudos foram realizados empregando-se técnicas *dc* para a medida da condutividade iônica.

Mais recentemente [72,73] foram publicados dois estudos, desta vez fazendo uso da técnica *ac* de medida da condutividade por impedância complexa, que permite, em muitos casos, a separação dos componentes intra e intergranular da condutividade, bem como da contribuição devida aos eletrodos. Este tópico será abordado com mais detalhes no item 2.2.4.

Nestes estudos, entretanto, os valores de condutividade são fornecidos a uma frequência fixa. Isto significa que estes autores não fizeram, ao menos de modo satisfatório, a separação dos diferentes componentes da condutividade, que representa uma das maiores vantagens desta técnica de medida.

No primeiro estudo [72] as soluções sólidas foram preparadas pela técnica da coprecipitação dos hidróxidos, o que faz supor que estas cerâmicas apresentam elevada homogeneidade química. Foi mostrado que a condutividade aumenta com a concentração até 8,2% em mol de MgO e, em seguida, decresce. Os valores da condutividade foram obtidos a partir da interseção do segundo semicírculo, registrado no espectro de impedância, com o eixo real, ou seja, aparentemente trata-se da condutividade total do eletrólito.

No segundo estudo [73], as amostras foram preparadas por mistura de pós e o material continha Si. Segundo os autores, os espectros de impedância não permitiram a separação das contribuições dos grãos e dos contornos de grão, e os valores fornecidos para a condutividade a 800 e a 1000 °C foram obtidos por interpolação/extrapolação dos valores de condutividade calculados a uma frequência fixa de 10 kHz.

Na tabela 2.5 estão coletados os valores da condutividade e das energias de ativação, para as respectivas composições.

Quanto à condutividade eletrônica, estudos recentes [74] mostram que até 1500 °C esta é desprezível, em cerâmicas contendo 8,2% em mol de MgO.

COMPOSIÇÃO (% EM MOL)	σ (s / cm)	E (eV)
8,2*	$2,43 \times 10^{-2}$	--
9,0 \diamond	$1,70 \times 10^{-4}$	0,61
13,5 \diamond	$3,31 \times 10^{-2}$	1,24
17,0 \diamond	$8,18 \times 10^{-3}$	1,02

TABELA 2.5: Valores de Condutividade Iônica a 1000 °C e de Energia de Ativação para Eletrólitos Sólidos de ZrO₂: MgO; * ref. [72], \diamond ref. [73].

2.2.4 Espectroscopia de Impedância

A medida da condutividade elétrica constitui um dos meios mais versáteis e sensíveis, na caracterização de defeitos e de mecanismos de mobilidade em sólidos.

Esta medida, entretanto, aparentemente simples, depara-se com problemas decorrentes da formação e estabilização de fases, nas temperaturas de sinterização e de medidas. Em amostras policristalinas deve ser considerada também a existência de regiões com diferentes condutividades, como contornos de grão, e superfícies internas devidas à porosidade.

No caso de técnicas *dc*, a maior dificuldade consiste em escolher um material para eletrodo, que seja compatível com o eletrólito sólido, e que não apresente efeitos de polarização na interface eletrodo-eletrólito.

A técnica *ac* de espectroscopia de impedância foi introduzida por Bauerle [75] em 1969, para a determinação precisa da condutividade em eletrólitos sólidos e, atualmente [76], já é utilizada como uma técnica padrão para a caracterização elétrica de materiais.

Contrariamente aos métodos *dc*, medidas de impedância complexa permitem separar as contribuições individuais das várias polarizações, de volume e de interface, que ocorrem no eletrólito, pois estas contribuições podem, em geral, ser separadas no domínio de frequências.

Uma medida típica é feita numa célula simétrica, como a mostrada abaixo, constituída por uma pastilha do eletrólito sólido, e recoberta em duas faces opostas por um metal, M, que constitui o material do eletrodo.



Quando o eletrólito sólido é submetido a uma diferença de potencial U , ele é atravessado por uma corrente I , e estes dois valores estão relacionados pela lei de Ohm:

$$U = Z I \quad (21)$$

onde Z representa a impedância deste material e é da forma:

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (22)$$

sendo $j = \sqrt{-1}$, $\text{Re}(Z)$ a parte real e $\text{Im}(Z)$ a parte imaginária, da impedância.

Se a tensão, a que o material é submetido, for do tipo senoidal:

$$U(\omega) = U_0 \exp(j\omega t) \quad (23)$$

a resposta deve ser do mesmo tipo:

$$I(\omega) = I_0 \exp[j(\omega t + \phi)] \quad (24)$$

onde U_0 e I_0 são as amplitudes da tensão e da corrente, respectivamente; $\omega = 2\pi f$ é a pulsação e f a frequência; t é o tempo, e ϕ é a defasagem entre os dois sinais. A impedância complexa, $Z(\omega)$, pode então ser escrita:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(-j\phi) \quad (25)$$

que pode ser convertida para coordenadas cartesianas por meio da relação de Euler: $\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j \text{sen}(\phi)$.

Em coordenadas cartesianas pode-se representar graficamente a impedância, no plano complexo, considerando-a como o vetor:

$$Z(\omega) = \text{Re}(\omega)i + \text{Im}(\omega)j \quad (26)$$

Deste modo é utilizada a representação de Fresnel. Tem-se ainda as seguintes relações:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (27)$$

$$\operatorname{Re}[Z(\omega)] = Z' = |Z| \cos \phi \quad (28)$$

$$\operatorname{Im}[Z(\omega)] = Z'' = |Z| \operatorname{sen} \phi \quad (29)$$

$$\phi = \operatorname{arctg} \frac{Z''}{Z'} \quad (30)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (31)$$

A equação (25) mostra que para cada pulsação ω corresponde um valor da impedância. Traça-se num mesmo gráfico, a extremidade do vetor de impedância obtido, para cada valor de frequência. O plano de representação, chamado plano de Nyquist, é tal que na abcissa tem-se a parte real e, na ordenada o oposto da parte imaginária, como mostra a figura 2.9.

Um dielétrico se caracteriza eletricamente pela associação em paralelo de uma resistência (R), e de uma capacitância (C). Um tal sistema é definido pelos valores assumidos pela resistência e capacitância, e por sua frequência (f_0) característica de oscilação, à qual está associada a pulsação ω_0 . A figura 2.10 representa o esquema elétrico equivalente deste sistema, montado em série com uma resistência pura. A impedância deste dielétrico é:

$$Z = r + \frac{R}{1 + jRC\omega_0} \quad (32)$$

O vetor complexo desta impedância, no plano complexo, é dado pela equação (26), onde:

$$\operatorname{Re}[Z(\omega)] = r + \frac{R}{1 + (RC\omega_0)^2} \quad (33)$$

e

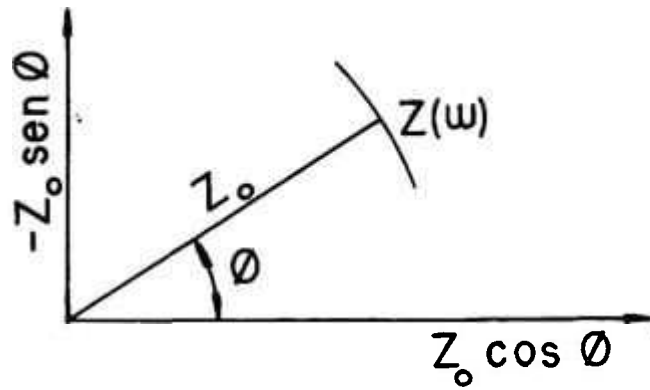


FIGURA 2.9: Representação da Impedância no Plano Complexo.

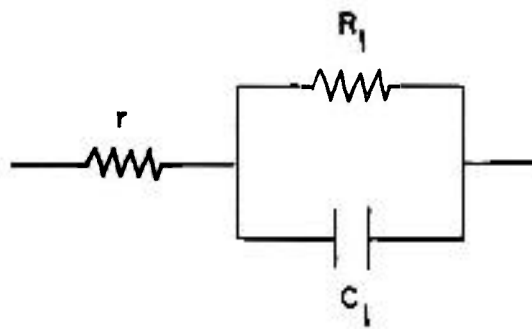


FIGURA 2.10: Circuito Elétrico Equivalente Contendo um Elemento Resistivo em Série com um Conjunto R-C em Paralelo.

$$\text{Im}[Z(\omega)] = \frac{R^2 C \omega_0}{1 + (RC \omega_0)^2} \quad (34)$$

Partindo desta equação é possível exprimir a parte imaginária, $\text{Im}[Z(\omega)]$, em função da parte real, $\text{Re}[Z(\omega)]$, obtendo-se:

$$[(\text{Re}(Z(\omega)) - r) - R/2]^2 + [\text{Im}(Z(\omega))]^2 = [R/2]^2 \quad (35)$$

que é a equação matemática de um círculo de centro $r + R/2$, e de raio $R/2$. Então, o plano de representação utilizado é tal que no eixo real tem-se a componente resistiva e, no imaginário, a capacitiva.

No caso de um dielétrico representado por dois circuitos conectados em série, o espectro obtido compreende dois semicírculos, como na figura 2.11, desde que as pulsações características sejam suficientemente distintas. A impedância do sistema é, neste caso:

$$Z = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + (j\omega / \omega_{01})} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + (j\omega / \omega_{02})} \quad (36)$$

Experimentalmente constata-se que os centros dos semicírculos não são localizados sobre o eixo real, e que os valores obtidos, muitas vezes, não permitem uma identificação imediata dos fenômenos envolvidos. É então necessário fazer uso de uma resolução numérica dos diagramas. Quando isto ocorre a expressão acima torna-se:

$$Z = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + (j\omega / \omega_{01})^{(1-\phi_1)}} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + (j\omega / \omega_{02})^{(1-\phi_2)}} \quad (37)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 estão associados com a descentralização dos respectivos semicírculos:

$$\phi_1 = \varphi_1 \frac{\pi}{2} \text{ e } \phi_2 = \varphi_2 \frac{\pi}{2} \quad (38)$$

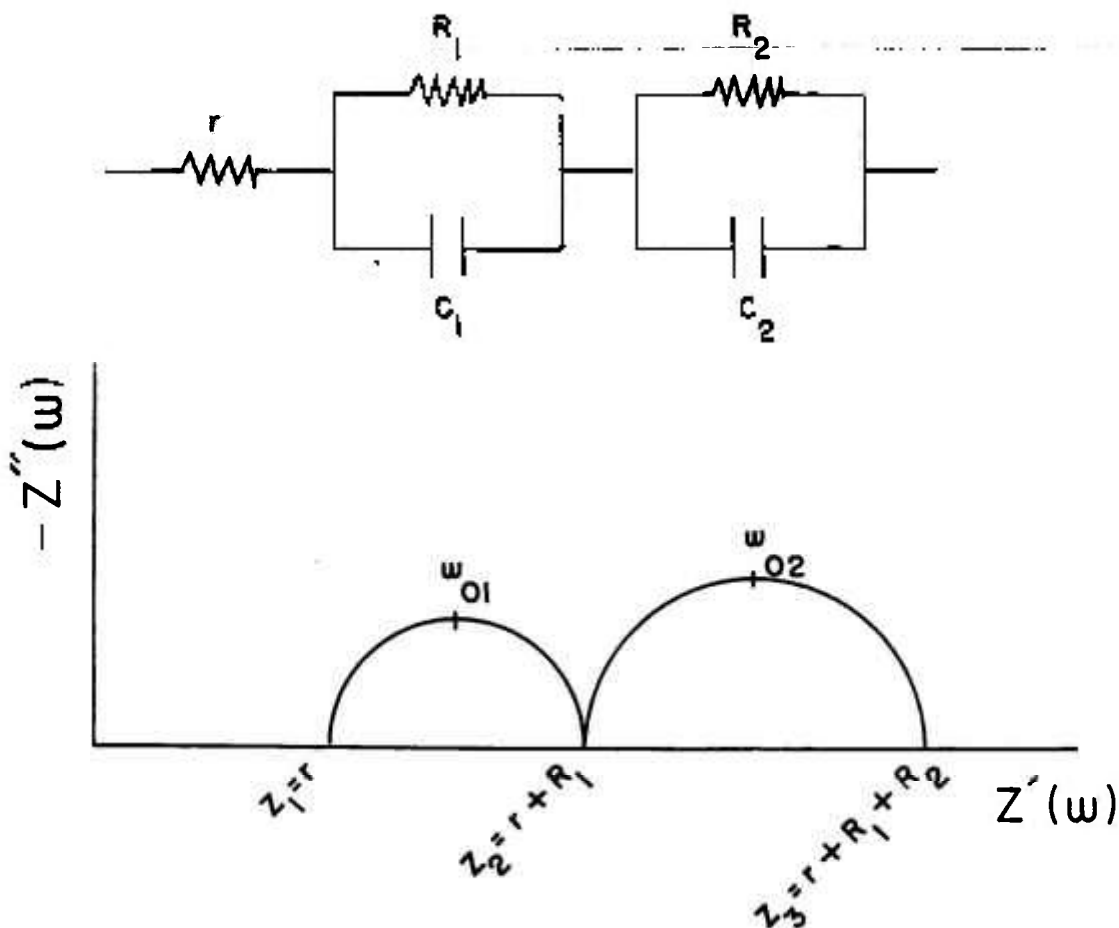


FIGURA 2.11: Circuito Elétrico Equivalente Contendo um Elemento Resistivo em Série com dois Conjuntos R-C em Paralelo, e Diagrama de Impedância Complexa Correspondente.

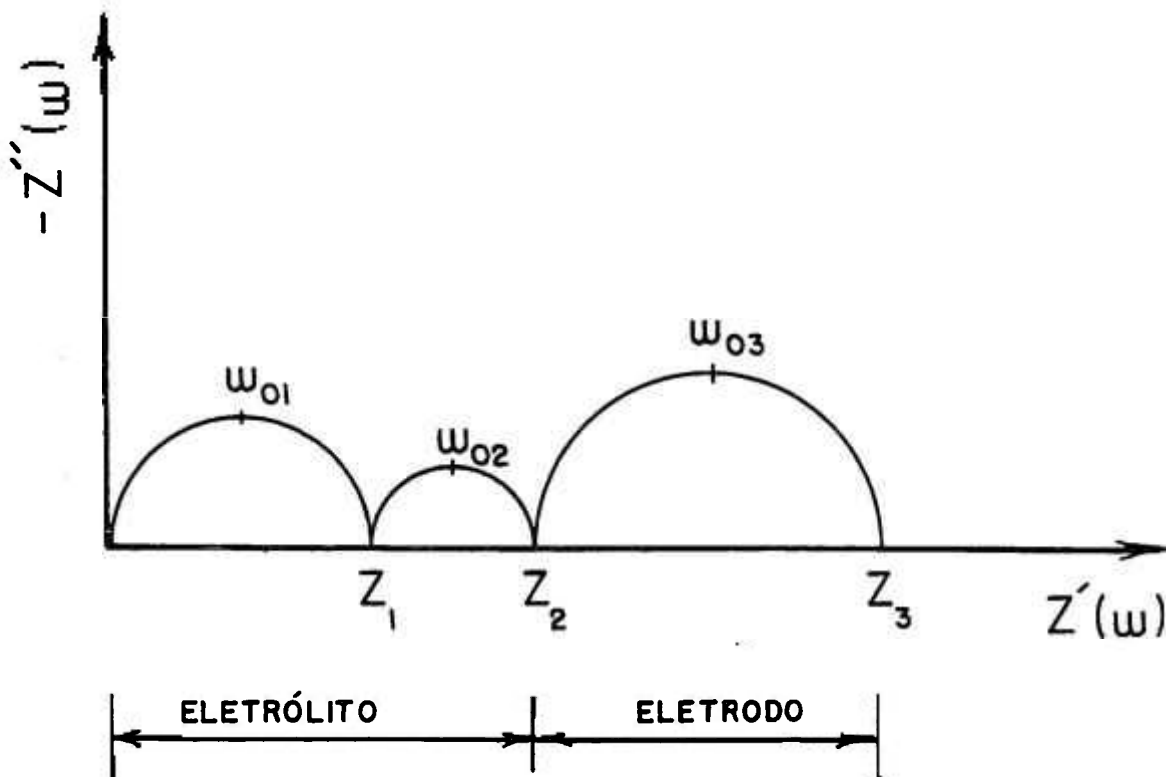


FIGURA 2.12: Diagrama de Impedância Ideal Contendo Três Semicírculos.

O esquema de um espectro de impedância complexa idealizado, contendo três semicírculos, é mostrado na figura 2.12. Ao estudar o eletrólito sólido $ZrO_2: Y_2O_3$ Bauerle relacionou um destes semicírculos com a resistência devida à polarização nos eletrodos e, os outros dois, ocorrendo a frequências mais altas, às características do eletrólito, especificamente, às condutividades devidas aos grãos e aos contornos de grão. Isto porque em amostras monocristalinas, ou de alta pureza, o semicírculo de frequência intermediária não é observado. Atualmente é reconhecido que o semicírculo de frequência mais elevada representa as características elétricas e dielétricas do interior dos grãos, em amostras policristalinas, e de volume no caso de monocristais. O semicírculo de frequência intermediária representa as características elétricas dos contornos de grão, contendo ou não fases secundárias; e o semicírculo de frequência mais baixa representa as reações que ocorrem na interface eletrólito-eletrólito, genericamente denominadas: polarizações do eletrodo. A constante dielétrica dos contornos de grão é normalmente diferente da dos grãos e, em muitos materiais, a sua condutividade intrínseca é bastante inferior à da componente intragranular. Por isso às vezes é conveniente interpretar o semicírculo de frequência intermediária, como um bloqueio exercido pelos contornos de grão ao processo de migração dos íons oxigênio. No anexo 1 é fornecida uma descrição dos mecanismos propostos para explicar o bloqueio na região dos contornos de grão.

Na figura 2.12 o intercepto do semicírculo de frequência mais elevada com o eixo real, fornece a resistência intragranular, a partir da qual é calculada a respectiva condutividade. A resistência medida na interseção do semicírculo de frequência intermediária, com o eixo real, fornece a resistência total do eletrólito.

Na figura 2.13 são mostrados esquematicamente os diagramas de impedância complexa ideais correspondentes a alguns circuitos RC simples.

Estes diagramas são muito simplificados, pois não envolvem fatores como a descentralização dos semicírculos. Em muitos casos os semicírculos estão superpostos devido ao fato das capacitâncias equivalentes não serem muito diferentes. Além disto, podem também ocorrer processos mais complexos relacionados com fenômenos controlados por difusão, ou decorrentes de heterogeneidades no material, resultando com isto, espectros de impedância diferentes de um simples semicírculo [77].

Além da impedância complexa existem outras quantidades, medidas ou derivadas, que também são usadas como formas de representação. Exemplos

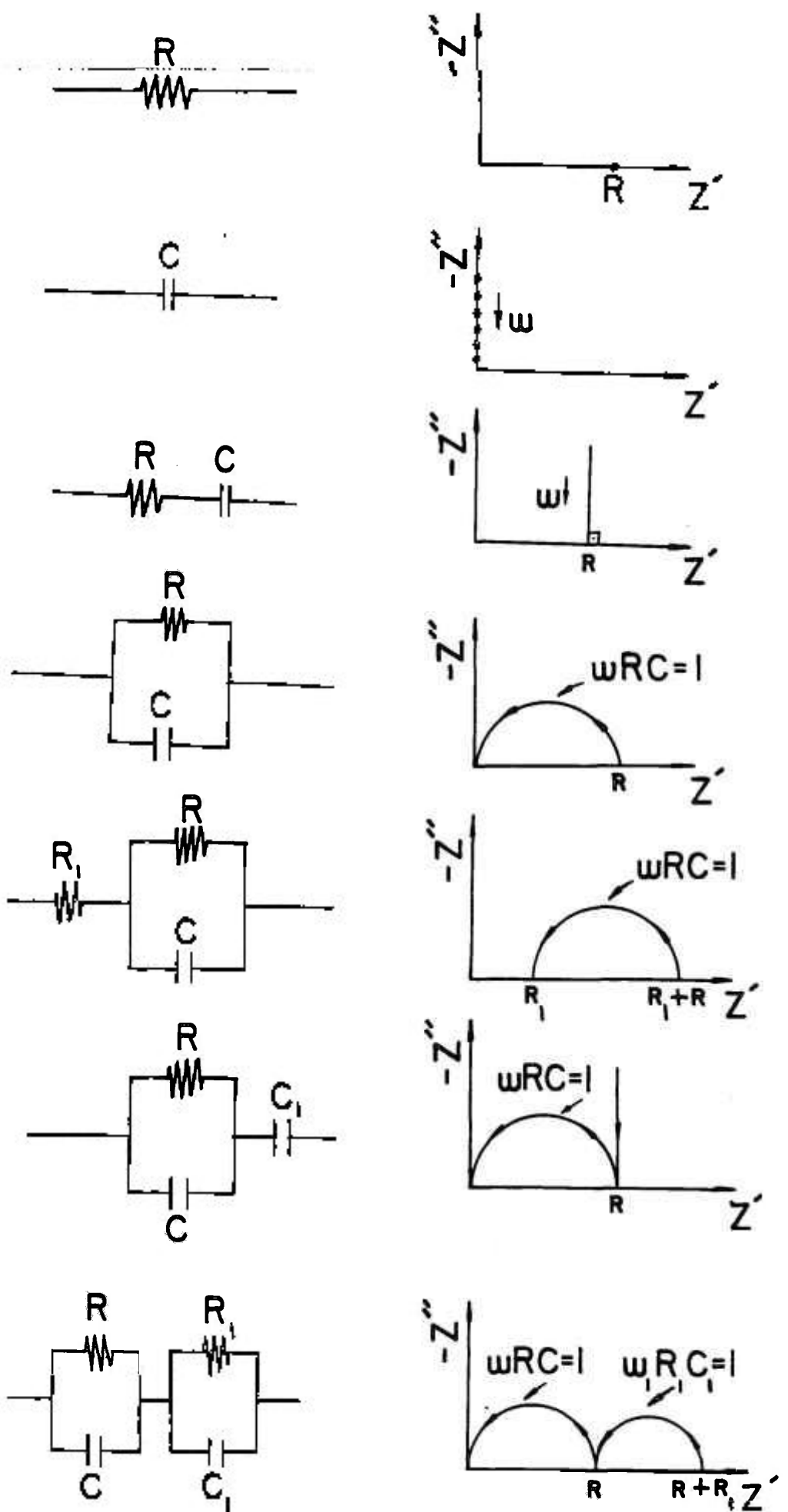


FIGURA 2.13: Diagramas de Impedância e Circuitos Elétricos Equivalentes de alguns Circuitos R-C Simples.

são: a admitância complexa (Y^*), o módulo elétrico complexo (M^*), e a constante dielétrica complexa (ϵ^*), dados por:

$$Y^* = Y' - jY'' = 1/Z^* \quad (39)$$

$$M^* = M' + jM'' = j\omega C_0 Z^* \quad (40)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' = 1/M^* \quad (41)$$

onde C_0 é a capacitância da célula vazia, e vale:

$$C_0 = \epsilon_0 A_0 / l \quad (42)$$

sendo A_0 a área do eletrodo, l a sua espessura e $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m, é a constante dielétrica do vácuo.

Em geral, para o estudo das cerâmicas à base de zircônia, a representação por meio da impedância complexa é considerada suficiente e mais adequada [76].

Soluções sólidas de zircônia têm sido muito estudadas por meio desta técnica de medida. Com relação às propriedades de volume (intragrão) esta técnica mostrou que as diferentes fases possuem condutividades distintas, como era esperado, mas que é a fase tetragonal a que apresenta maior condutividade [78], no domínio inferior da região eletrolítica.

Em termos das características intergranulares os resultados mostram, de forma geral, que [79,80]:

- a resistência intergranular de uma zircônia policristalina depende da sua microestrutura, que é dependente por sua vez, do método de preparação dos pós, e das condições de elaboração dos corpos de prova, principalmente da atmosfera e da temperatura de sinterização;
- a resistência intergranular é uma função decrescente do tamanho de grão e da densidade;
- a segregação de impurezas pouco solúveis pode aumentar ou diminuir a resistência dos contornos de grão;
- em muitos casos, a energia de ativação da condutividade intergranular é próxima à da intragranular, e
- a resistência dos contornos de grão é também susceptível a fatores como: envelhecimento térmico, têmpera e porosidade.

2.3 ANELASTICIDADE E ATRITO INTERNO

Ao aplicar uma tensão, não muito elevada, a um sólido perfeito, isto é, sem defeitos, a resposta a este estímulo mecânico consiste numa deformação instantânea. Pode-se então escrever uma relação, entre a tensão e a deformação, utilizando apenas a lei de Hooke:

$$\sigma = M\varepsilon' \quad (43)$$

sendo M o módulo elástico.

Se, no entanto, o sólido contiver defeitos estruturais, a esta deformação instantânea irá se superpor uma resposta dependente do tempo. Muitas vezes, quando a tensão é removida a deformação produzida retorna progressivamente a zero, ou seja, não há deformação residual. Este comportamento não elástico de um material, sem que haja deformação permanente é chamado: anelasticidade.

A equação (43), que representa o comportamento do "sólido elástico ideal", não é suficiente para descrever a anelasticidade, o que é obtido por meio do formalismo que descreve o chamado "sólido linear padrão" [81], também conhecido como "sólido anelástico padrão" [82], e que estabelece uma relação entre a tensão e a deformação, do tipo:

$$\sigma + \tau_{\varepsilon}' \dot{\sigma} = M_R(\varepsilon' + \tau_{\sigma}' \dot{\varepsilon}) \quad (44)$$

contendo as derivadas primeiras da tensão e da deformação, e na qual τ_{ε}' representa o tempo de relaxação a deformação constante, τ_{σ}' tem o mesmo significado, mas para tensão constante, e M_R é o módulo relaxado.

O módulo relaxado caracteriza a deformação total, ou seja, a instantânea mais a relaxada, enquanto que o módulo não relaxado (M), caracteriza a deformação puramente elástica. Eles se relacionam por:

$$\frac{M}{M_R} = \frac{\tau_{\sigma}'}{\tau_{\varepsilon}'} \quad (45)$$

Quando uma deformação anelástica se superpõe a uma deformação elástica, observa-se uma diminuição do módulo igual a $\Delta M = M - M_R$, chamada efeito de módulo. É denominada intensidade de relaxação a razão:

$$\Delta = \frac{\Delta M}{M_R} = \frac{\tau_{\sigma} - \tau_{\epsilon'}}{\tau_{\epsilon'}} \quad (46)$$

Os efeitos anelásticos podem ser estudados de duas formas [83]: sob tensão ou deformação constante, que corresponde ao efeito elástico posterior, ou sob tensão ou deformação cíclica, que é o atrito interno .

Ao aplicar uma tensão periódica ao sólido, do tipo:

$$\sigma' = \sigma'_0 \exp(j\omega t) \quad (47)$$

onde $\omega=2\pi f$ é a frequência angular, sendo f a frequência de solicitação. A condição de linearidade entre a tensão e a deformação impõe que a deformação resultante seja do mesmo tipo, ou seja:

$$\epsilon' = \epsilon'_0 \exp j(\omega t - \theta) \quad (48)$$

onde a defasagem entre a tensão e a deformação expressa a contribuição anelástica, isto é:

$$\text{ATRITO INTERNO} = Q^{-1} = \text{tg } \theta \quad (49)$$

Substituindo as equações (47) e (48) em (44), resulta:

$$\sigma' = \mu' \epsilon' \quad (50)$$

onde μ' é o módulo complexo

$$\mu' = M_R \frac{1 + j\omega\tau_{\sigma'}}{1 + j\omega\tau_{\epsilon'}} \quad (51)$$

O ângulo de defasagem é dado pelo argumento do módulo:

$$\text{tg } \theta = \frac{\omega\delta\tau_{\sigma}}{1 + \omega^2\tau_{\sigma}^2} \quad (52)$$

onde $\delta\tau_a = \tau_\sigma - \tau_{\varepsilon'}$, $\tau_a^2 = \tau_{\varepsilon'} \tau_\sigma$ e τ_a é o tempo de relaxação médio.

Usando a equação (46) em (52) e admitindo que $\Delta M \ll M_R$, ou seja, $\Delta \ll 1$, obtém-se:

$$\operatorname{tg}\theta \cong \Delta \frac{\omega\tau_a}{1 + \omega^2\tau_a^2} \quad (53)$$

Pode-se então calcular a variação do módulo dinâmico (anomalia de módulo):

$$\frac{\Delta M}{M_d} \cong \Delta \frac{1}{1 + \omega^2\tau_a^2} \quad (54)$$

onde M_d é o módulo dinâmico e $\Delta M = M - M_d$.

As expressões (53) e (54) são as equações fundamentais de um mecanismo de relaxação caracterizado por um tempo de relaxação, τ_a e uma intensidade de relaxação Δ .

Num regime de oscilações livres, durante cada ciclo tensão-deformação pode ocorrer dissipação de energia (ΔW). A perda de energia é medida pela razão $\Delta W/W$, onde W é a energia elástica máxima, $W = \frac{\sigma_0' \varepsilon_0'}{2}$, e como:

$$\Delta W = \sigma_0' \varepsilon_0' \pi \operatorname{sen} \theta \quad (55)$$

então:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \operatorname{sen} \theta \cong 2\pi\theta \quad (56)$$

Isto mostra que a quantidade $\Delta W/2\pi W$ é uma medida do ângulo de defasagem e, conseqüentemente, do atrito interno.

A dissipação de energia no sólido produz um amortecimento da oscilação, resultando no decaimento de sua amplitude com o tempo, segundo uma lei exponencial. Para valores pequenos da energia dissipada o atrito interno é calculado por meio do decremento logarítmico, que caracteriza o amortecimento:

$$Q^{-1} = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (57)$$

onde A_0 é a amplitude da oscilação no instante $t = t_0$ e A_n a amplitude após n oscilações.

Freqüentemente, o mecanismo de relaxação origina-se de um fenômeno termicamente ativado, no qual o tempo de relaxação apresenta uma dependência com a temperatura do tipo:

$$\tau_a = \tau_{a0} \exp(E / kT) \quad (58)$$

sendo τ_{a0} o tempo de relaxação fundamental que, para defeitos puntiformes, é aproximadamente igual ao inverso da freqüência de vibração do defeito na rede cristalina, e E a energia de ativação para o processo de relaxação.

Neste caso, substituindo (58) em (53), obtém-se a dependência do atrito interno com a temperatura:

$$\text{tg}\theta \cong \Delta \frac{1}{\cosh\left(\frac{E}{k}\right)\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T}\right)} \quad (59)$$

onde T_p é a temperatura do máximo do pico de atrito interno, dada por:

$$\omega\tau_{a0} \exp(E / kT_p) = 1 \quad (60)$$

A equação (59) mostra que o espectro de atrito interno consiste de um pico simétrico, quando é plotado o atrito interno em função do inverso da temperatura. O processo responsável por este, é caracterizado por uma intensidade de relaxação, igual a duas vezes a sua amplitude máxima, e uma energia de ativação, que pode ser obtida experimentalmente, por meio da variação da freqüência com a temperatura do máximo. Se este pico apresentar um comportamento típico de Debye, a energia de ativação pode ser calculada pela largura à meia-altura:

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{2,633k}{T} \quad (61)$$

A técnica de medida de atrito interno em função da frequência (espectroscopia mecânica) foi introduzida por Woirgard [84]; entretanto, o modo mais comumente utilizado é ainda, em função da temperatura e, neste contexto, existem três métodos de medida, envolvendo dispositivos especialmente concebidos para a faixa de frequência em questão: método do pêndulo de torção, a baixas frequências (Hz); método da barra ressonante, a frequências médias (kHz), e método do pulso ultrassônico, a altas frequências (MHz).

O atrito interno pode ter como origem diferentes processos físicos [80], relacionados com a presença e/ou com a interação de defeitos puntiformes, discordâncias, contornos de macla e de grão, presença de fases secundárias e outros, além dos processos de relaxação anelástica devidos a transformações de fases.

Nas soluções sólidas à base de zircônia diferentes tipos de defeitos coexistem, entretanto os defeitos puntiformes são os predominantes e, provavelmente esta é a razão pela qual grande parte dos estudos de atrito interno tenham se concentrado na identificação e na caracterização dos pares cation aliovalente-vacância aniônica. Como foi dito anteriormente estes pares atuam como dipolos elástico e elétrico, podendo dar origem a relaxações anelástica e dielétrica, respectivamente. Na figura 2.14 é representada metade da célula unitária da estrutura fluorita, contendo um destes pares.

Será primeiro considerado o par como um dipolo elétrico, ou seja, como se ele possuísse dois centros de cargas opostas separadas por uma distância determinada. Este dipolo possui um certo número de orientações equivalentes, de acordo com o número de posições equivalentes da vacância, na ausência de um campo elétrico. Quando um campo é aplicado há uma redistribuição preferencial entre as orientações originalmente equivalentes, já que algumas são mais favoravelmente orientadas do que outras, relativamente ao campo elétrico.

Se o campo for estático o efeito resultante será produzir uma polarização dependente do tempo. Se o campo for alternado o efeito se manifestará como um pico de perda dielétrica.

O par também constitui um dipolo elástico, o que significa que ele produz uma distorção na rede cristalina, na sua vizinhança, de forma não simétrica. Então, se um campo de tensões alternado for aplicado, o que se observa é um

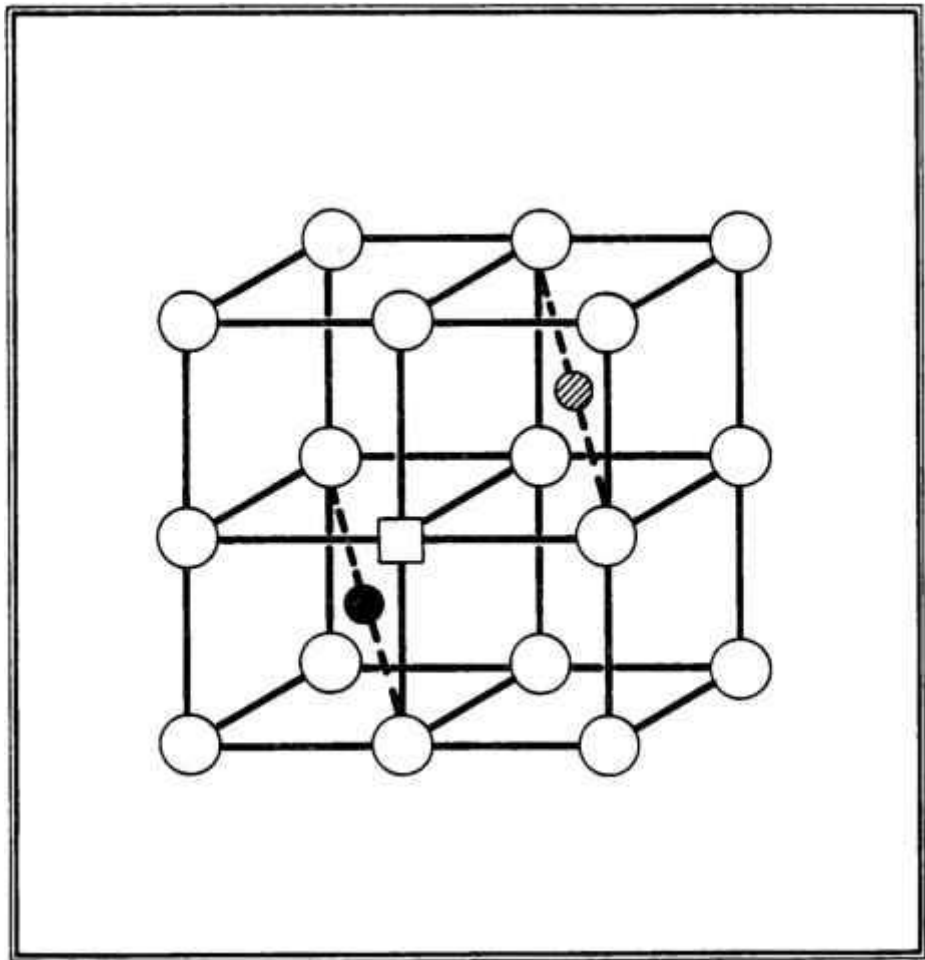


FIGURA 2.14: Representação Esquemática de Metade da Célula Unitária da Estrutura Fluorita. ●-Zr; ⊙-Mg; □-Vacância de Oxigênio.

pico de perda anelástica, de modo exatamente análogo ao pico de perdas dielétricas *ac*.

Nos dois tipos de medidas a amplitude do pico, ou ainda, a área sob o pico é proporcional à concentração de dipolos, e pode ser usada como uma medida da concentração de íons de impureza em solução sólida. Por outro lado, a localização do pico fornece o tempo de relaxação, dado pela equação (58), onde E representa, neste caso, a energia de reorientação do par. Também a natureza do tempo de relaxação, isto é, se é único ou se apresenta uma distribuição, pode fornecer informações sobre a presença única de pares, em posições de primeiros vizinhos, ou evidenciar a formação de aglomerados. Para dipolos não interagentes os tempos de relaxação determinados em medidas de relaxação anelástica e dielétrica apresentam a seguinte relação:

$$\frac{\tau_{a0}}{\tau_{a0}} = 2 \quad (62)$$

que é prevista pelo chamado *eight-position model* [85], para defeitos em posições de primeiros vizinhos e com simetria trigonal. τ_{d0} é o tempo de relaxação fundamental medido por relaxação dielétrica. Neste modelo a teoria dos efeitos mecânico e elétrico resultam do movimento das vacâncias de oxigênio ao redor de um átomo de impureza, onde cada vacância possui 8 posições equivalentes, e esta se move de uma posição a outra, com igual probabilidade, na ausência de campos de tensão ou elétrico, e os modos de relaxação são classificados usando a teoria de grupos. Tratando a termodinâmica das relaxações provenientes dos defeitos puntiformes em cristais, do ponto de vista da simetria de ponto do defeito e do cristal, Nowick e Heller [86] conseguiram descrever o comportamento macroscópico de um cristal, contendo estes defeitos, em termos da simetria que pode ser atribuída ao defeito e usando esta simetria como um critério para se determinar se um cristal irá ou não sofrer relaxações anelástica e/ou dielétrica. Um aspecto importante desta teoria são as regras de seleção, que fornecem a combinação dos componentes dos campos de tensão ou elétrico, capazes de provocar a redistribuição dos defeitos. Como resultado deste tratamento teórico, pode-se dizer, de modo simplificado, que um dos requisitos para que um determinado tipo de defeito possa sofrer relaxações anelástica ou dielétrica, é que possua uma simetria mais baixa que a simetria da rede cristalina.

Como foi dito anteriormente, os trabalhos de pesquisa, utilizando medidas de relaxação anelástica e/ou dielétrica, em eletrólitos sólidos à base de zircônia se concentraram na identificação da relaxação do par impureza-vacância.

As vacâncias de oxigênio criadas durante e devido a incorporação do dopante são os defeitos majoritários, nestas soluções sólidas. Por isso, espera-se que os associados formados sejam os defeitos predominantes, em temperaturas não muito elevadas e, com isso, atuem de modo decisivo no comportamento elétrico destas cerâmicas. Em temperaturas elevadas, estas soluções sólidas apresentam uma diminuição na energia de ativação, para o processo de condução. Acredita-se que este fenômeno se deva à dissociação do par, resultando num aumento da concentração de vacâncias livres.

Em soluções sólidas à base de céria o comportamento elétrico observado, pôde ser quantitativamente justificado por meio de um formalismo fundamentado, unicamente no processo de formação e de dissociação dos complexos impureza-vacância, na faixa de composições diluídas.

Na faixa de soluções sólidas concentradas, este formalismo é insuficiente para explicar todas as características elétricas observadas, como por exemplo, a diminuição da condutividade com o aumento no teor do estabilizante. Neste caso, além da interação entre os cations dopantes e as vacâncias aniônicas, devem existir outras interações do tipo defeito-defeito. As características destas interações são pouco conhecidas e, por isso, não há até o momento, um modelo satisfatório para esta faixa de composição.

Nos eletrólitos sólidos à base de zircônia, além do fato de ser necessária uma alta concentração do dopante, para estabilizar a fase cúbica, deve-se considerar as dificuldades em se obter cerâmicas monofásicas, termodinamicamente estáveis, e não susceptíveis a mudanças estruturais durante as medidas. Outro aspecto que deve ser ressaltado é a possível formação de fases ou de microdomínios ordenados, nestas cerâmicas, na região de altas concentrações.

A $ZrO_2: CaO$ apresenta dois picos de atrito interno, que foram detectados em amostras policristalinas, com diferentes concentrações de CaO , na faixa de frequência média [87], e em monocristais (~17% em mol), por espectroscopia mecânica [88,89],

O pico de temperatura mais baixa foi atribuído à relaxação do par $(CaZr''-V_{\dot{O}}^{\times})^{\times}$, com uma energia de ativação igual a 1,29 eV e $\tau_{a_0} \cong 10^{-16}$ s. Esta relaxação é consideravelmente alargada (~3 vezes o pico de Debye), e a relação entre os tempos de relaxação anelástico e dielétrico é: $\tau_{d_0} \sim 3\tau_{a_0}$. O pico de

atrito interno ocorrendo em temperatura mais elevada foi pouco estudado, e apresenta uma energia de ativação igual a 1,12 eV e $\tau_{a0} \cong 10^{-12}$ s. Não há concordância quanto ao mecanismo responsável por esta relaxação. Ela foi atribuída ao movimento dos contornos de macla nos grãos tetragonais [87], e à formação de microdomínios ordenados [88,89].

Em soluções sólidas de $ZrO_2: Y_2O_3$, também foi detectada uma relaxação anelástica e dielétrica, atribuída ao dipolo $(Y_{Zr'}-V_{\ddot{O}})^*$, por analogia aos resultados obtidos em eletrólitos sólidos de $CeO_2: Y_2O_3$, por Nowick e colaboradores [90,91], que demonstraram ser este o tipo de defeito mais provável.

Os principais resultados de atrito interno obtidos por diversos pesquisadores são mostrados na tabela 2.6. Em todos os casos o pico de relaxação é consideravelmente alargado (~3 vezes o pico de Debye).

TEOR DE Y_2O_3 (% mol)	FREQÜÊN CIA (Hz)	Q^{-1} (10^{-2})	TEMPERA TURA DO PICO ($^{\circ}C$)	E (eV)	τ_{a0} (s)
2*	2610	1,5	203	0,72	$1,7 \times 10^{-12}$
3*	1450	2,7	200	0,84	$1,1 \times 10^{-13}$
3+	2,7	1,13	95	0,93	$1,0 \times 10^{-14}$
	3060		207		
2,8•	14	4	110	0,97	$1,3 \times 10^{-15}$
2◇	112580	1,32	311	--	--

TABELA 2.6: Principais Resultados de Medidas de Relaxação Anelástica obtidos para o Eletrólito Sólido $ZrO_2: Y_2O_3$. * ref.92,93; + ref. 94; • ref. 95; ◇ ref. 96.

Nishiyama [95] verificou também um aumento no atrito interno a partir de 1100 $^{\circ}C$, com uma diminuição correspondente do módulo. Este fenômeno parece estar relacionado com o fluxo viscoso nos contornos de grão, resultante da transformação de fase $m \leftrightarrow t$.

Weller [94] observou, por medidas de relaxação dielétrica dois máximos, sendo o primeiro atribuído ao dipolo elétrico ($Y_{Zr}^{1-}V\ddot{O}$)^{*}, já que apresenta as mesmas características do dipolo elástico. O segundo máximo, aparentemente não possui um análogo anelástico e, acredita-se que seja decorrente da polarização superficial causada por heterogeneidades do material dielétrico, especificamente, pelos contornos de grão.

Em zircônia tetragonal policristalina, foi recentemente sugerido [97] um relacionamento entre os picos de relaxação dielétrica e anelástica, e o semicírculo de mais alta frequência, observado nos espectros de impedância complexa, em virtude das energias de ativação correspondentes serem praticamente iguais.

Na faixa de composição onde esta solução sólida é totalmente estabilizada, os efeitos de relaxação são mais complexos.

Em cerâmicas contendo ~8% em mol de Y_2O_3 , além do máximo devido ao par impureza-vacância, observou-se um aumento do atrito interno. Foi sugerido que este aumento está relacionado com um processo termicamente ativado, de interação entre o dipolo elástico e discordâncias carregadas [98].

Monocristais contendo 10% em mol de ítria apresentaram espectros de atrito interno contendo dois máximos, ambos relativamente alargados e deslocados para temperaturas mais elevadas [99].

CAPÍTULO 3.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é feita uma descrição detalhada dos materiais e dos procedimentos experimentais utilizados na preparação dos corpos de prova. Em seguida são mostrados os dispositivos de medidas e de análise.

3.1 MATERIAIS

Embora grande parte deste trabalho de pesquisa tenha sido desenvolvido com eletrólitos sólidos de $ZrO_2:MgO$, foram utilizadas amostras policristalinas e monocristalinas de $ZrO_2:Y_2O_3$, cujas características elétricas são mais conhecidas. Assim, os resultados obtidos com estas últimas serviram ou como teste para os equipamentos, ou como referência para a análise dos resultados experimentais.

Neste e nos demais capítulos será utilizada uma notação simplificada onde as composições expressas em % representam % em mol do estabilizante, exceto quando explicitamente mencionado.

3.1.1 Procedência e Caracterização

Os materiais utilizados são: zircônia tipos DK-1 e DK-2, $ZrO_2: 3\% Y_2O_3$ (HSY-3), e $ZrO_2: 8,1\% MgO$ (MSZ-8), fornecidos gentilmente por Daiichi Kigenso, Osaka, Japão. Estes dois últimos foram preparados pelo método da coprecipitação, segundo o fabricante. Na tabela 3.1 estão reproduzidas as especificações destes materiais.

De acordo com o fabricante, as informações técnicas são típicas mas não representam qualquer garantia do produto. Por isso, e considerando a importância das características físicas e químicas, para o desenvolvimento da microestrutura do eletrólito sólido, foram feitas diversas análises nestes materiais, tais como: a determinação da área de superfície específica (S) pelo

	DK-1	DK-2	HSY-3	MSZ-8
ZrO ₂ +HfO ₂	99,6	99,7	--	--
DOPANTE	--	--	5,4	2,8
Fe ₂ O ₃	0,03	0,002	0,05	0,05
TiO ₂	0,10	0,10	--	--
SiO ₂	0,02	0,01	0,20	0,20
Na ₂ O	0,05	0,01	0,05	0,05
SO ₄	traços	0,02	--	--
Cl	0,03	traços	--	--
CaO	--	--	0,07	0,07
Al ₂ O ₃	--	--	0,25	0,25
I.L.	0,50	0,10	0,05	1,2
S (m ² /g)	25	--	8	5
Dp (µm)	40%<1	40%<1	0,8	0,8

TABELA 3.1 : Características Físicas e Químicas fornecidas pelo Fabricante. Os Teores estão em % em Peso. I. L. representa a Perda ao Fogo (1000 °C); S é a Área de Superfície Específica e Dp o Tamanho Médio de Partícula/Aglomerado.

	DK-1	DK-2	HSY-3	MSZ-8
Hf	1,27	1,30	1,42	1,27
Y	--	--	4	--
Mg	--	--	--	1,69
Fe	0,04	0,0015	0,004	0,0025
P	0,02	0,04	<0,004	<0,15
Si	0,02	0,04	0,04	0,006
Al	0,004	0,01	0,04	0,04
Na	0,015	0,003	0,06	--
S (m ² /g)	20,3	3,4	6,9	3,6
Dp (µm)	1,0	2,5	<0,5	<1,5

TABELA 3.2: Características Físicas e Químicas Determinadas. Os Teores estão em % em Peso.

método de adsorção gasosa; determinação dos teores de Hf e Mg (este último na amostra MSZ-8) por ativação neutrônica; determinação do teor de ítrio (na amostra HSY-3) por fluorescência de raios X; distribuição do tamanho de partículas por sedimentometria; determinação do teor de impurezas metálicas, por análise espectrográfica semiquantitativa; e observação da morfologia das partículas, por microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados destas análises são mostrados na tabela 3.2 e, como pode ser visto, apresentam boa concordância com os valores fornecidos pelo fabricante. Nesta tabela os valores relativos aos teores de Hf, Mg e Y, representam a média aritmética de, no mínimo, três determinações.

As micrografias de varredura de alguns destes materiais sob a forma de pó, figuras 3.1 e 3.2, mostram que estes encontram-se na forma aglomerada, como esperado.

Com o objetivo de estudar as propriedades elétricas e anelásticas, em eletrólitos sólidos contendo diferentes teores de dopantes, utilizou-se as zircônias tipos DK-1 e DK-2 na preparação de soluções sólidas contendo Y_2O_3 e MgO, respectivamente. Para isto, empregou-se óxido de ítrio com 99,9% de pureza e óxido de magnésio, grau P.A. Como pode ser visto, na micrografia da figura 3.3, a magnésia utilizada compõe-se de grandes aglomerados, quando comparada aos demais materiais.

Para a análise dilatométrica foram confeccionados corpos de prova cilíndricos de HSY-3, MSZ-8, ZrO_2 tipo DK-1 + 3% Y_2O_3 e ZrO_2 tipo DK-2 + 8,1% MgO. As amostras foram preparadas por compactação uniaxial e isostática, e a análise foi efetuada num dilatômetro Adamel Lhomargy, série DI 20. As condições utilizadas nos diferentes ensaios foram: velocidade de aquecimento igual a 100 °C/h, patamar de 2 horas a 1550 °C e, velocidade de resfriamento igual a 200 °C/h.

Parte das curvas obtidas são mostradas na figura 3.4. De modo geral a retração inicia-se em torno de 1000 °C e prossegue até, aproximadamente, 1400 °C. Na amostra contendo magnésia, e preparada por mistura de pós, a retração se processa em duas etapas, sendo mais acentuada a primeira, que se estende de 1000 até 1250 °C. Nos demais casos foi observado um único comportamento. As amostras preparadas por mistura de pós apresentam um aumento de volume, durante o período isotérmico. No resfriamento observa-se uma dilatação, entre 850 e 875 °C, da ordem de 1%, exceto na amostra HSY-3. Este aumento de volume deve estar associado com a transformação de fase martensítica nestas cerâmicas.

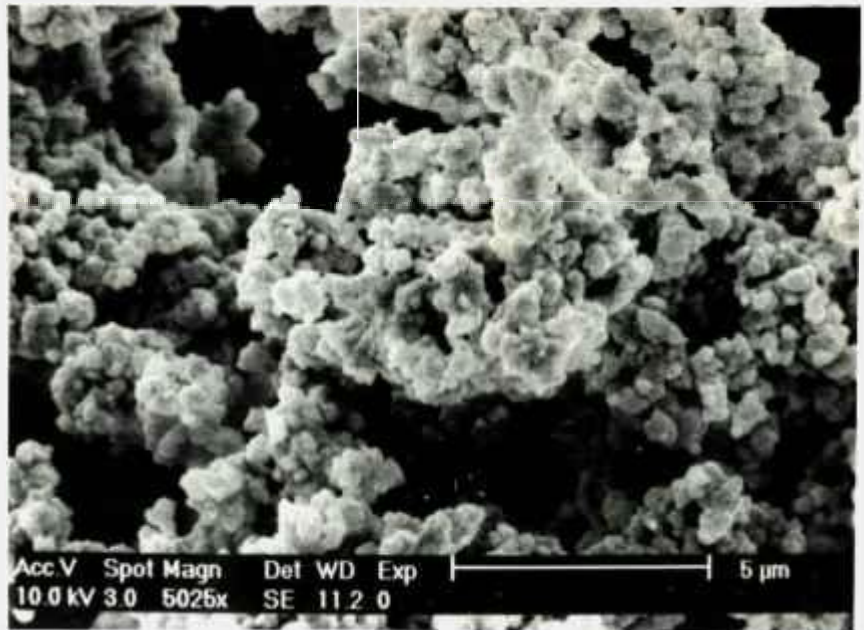


FIGURA 3.1: Micrografia Eletrônica de Varredura da Zircônia tipo DK-2.



FIGURA 3.2: Micrografia Eletrônica de Varredura da Zircônia-Magnésia tipo MSZ-8.

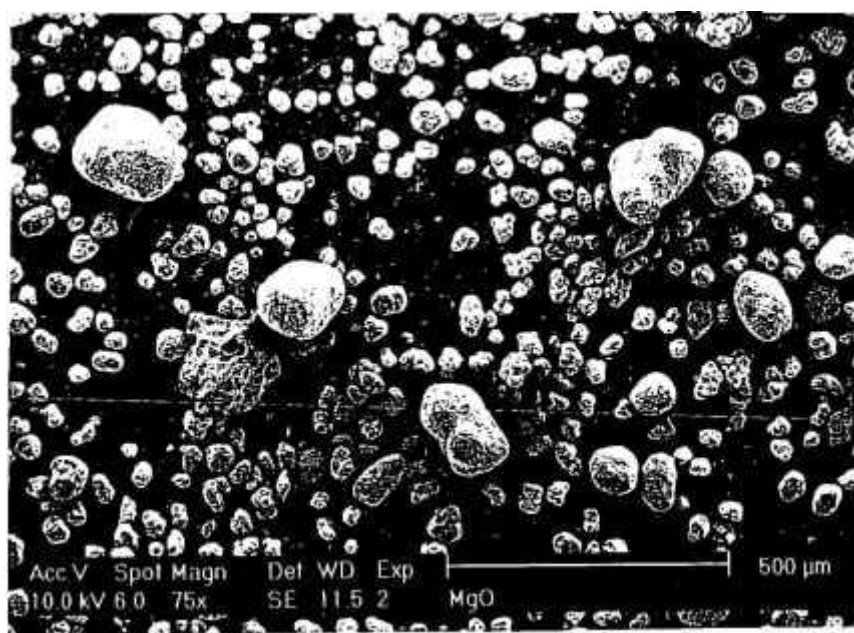


FIGURA 3.3: Micrografia Eletrônica de Varredura da Magnésia (Merck).

Utilizou-se também uma zircônia Merck com pureza superior a 99%. Na tabela 3.3 tem-se a análise das principais impurezas contidas neste material. A perda ao fogo é inferior a 1%, e a granulometria inicial varia entre 10 e 40 μm .

ELEMENTO	TEOR (ppm)
Cl ⁻	<50
Fe	<50
Ti	<500
Si	<200
Ca	<500
K	<50

TABELA 3.3: Resultado da Análise de Impurezas da Zircônia Merck.

Por fim, foram utilizados dois monocristais de zircônia contendo 3 e 10% de Y_2O_3 . O primeiro foi gentilmente cedido por Ceres Co., North Billerica, M.A., E.U.A., e o segundo por Crysmatec, Gière, França, ambos crescidos pelo processo de *skull melting*.

3.1.2 *Elaboração dos Corpos de Prova para Medidas de Impedância Complexa.*

Alíquotas preparadas por mistura de pós, contendo diferentes teores de Y_2O_3 e de MgO foram compactadas uniaxialmente, sob pressão de 1 ton/cm², em matriz de aço inoxidável, com diâmetro igual a 12 mm. De modo análogo foram preparadas pastilhas com os pós coprecipitados.

Após a compactação as pastilhas foram tratadas termicamente a 1000 °C por duas horas. Em seguida procedeu-se ao lixamento de suas superfícies maiores. A sinterização foi realizada ao ar, com velocidades de aquecimento de 480 °C/h e de resfriamento igual a 600 °C/h.

Para o estudo das condições de sinterização foram utilizadas amostras com composição nominal de 8,1% de MgO , e temperaturas de patamar entre

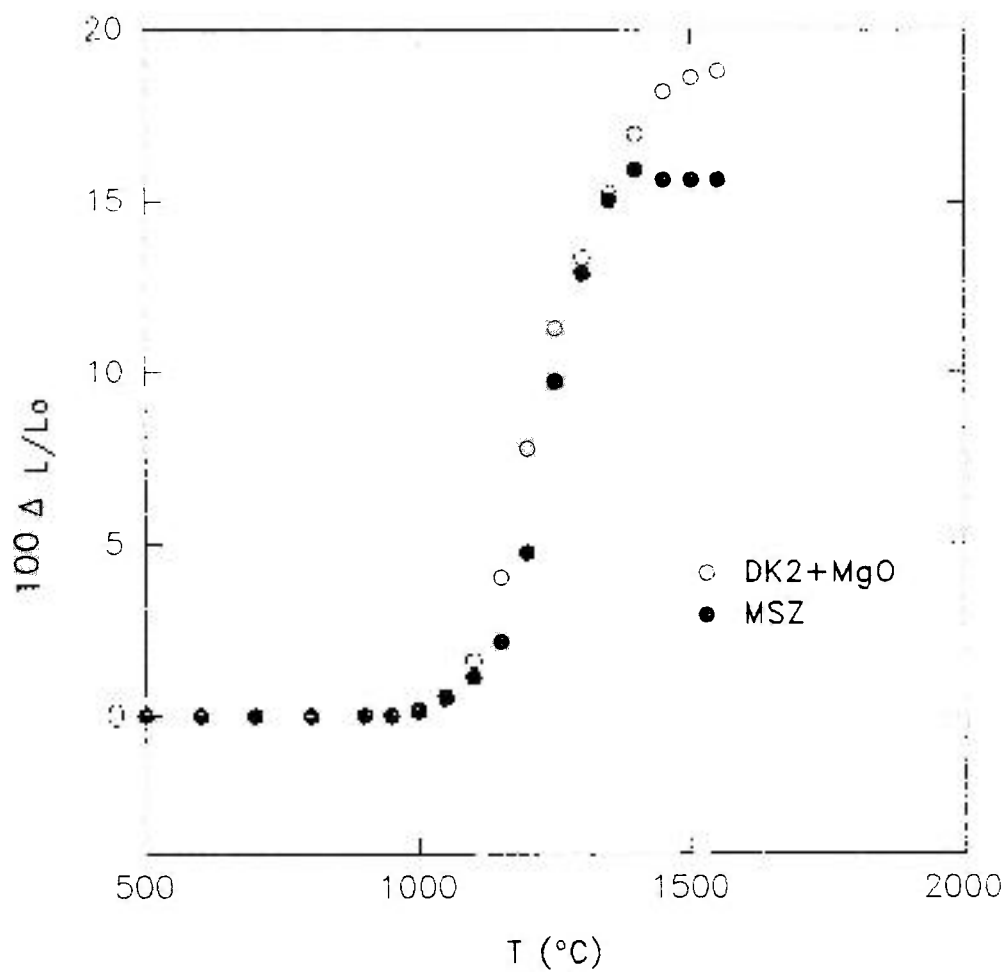


FIGURA 3.4: Parte das Curvas de Retração Linear de Amostras contendo 8% MgO.

1400 e 1700 °C, por uma hora. Para a temperatura de 1650 °C o tempo de sinterização também foi estendido a duas e quatro horas.

Para o estudo da condutividade em função da composição foi mantido fixo o patamar de sinterização em 1650 °C/2 h.

Após a sinterização todas as pastilhas foram submetidas à determinação da densidade aparente, pelo método hidrostático, e do teor de fases, por difratometria de raios X. A fração de fase monoclinica na superfície das amostras foi calculada pelo método das intensidades dos picos de difração [49]. Os resultados de densidade mostram que os corpos de prova preparados por mistura de pós possuem densidades aparentes entre 80 e 90% da teórica, enquanto que aqueles preparados por coprecipitação possuem densidades aparentes entre 92 e 97% da teórica.

Os perfis de difração de raios X obtidos após a sinterização, mostram que a fração de fase monoclinica decresce rapidamente com o aumento no teor do soluto, para a solução sólida de ZrO_2 : MgO. Para uma concentração fixa igual a 8,1% o aumento da temperatura de sinterização produz o mesmo efeito. Este decréscimo é mais acentuado nas amostras preparadas por coprecipitação (figura 3.5).

Para as medidas de impedância complexa as pastilhas foram retificadas, com ferramentas adiamantadas. A aplicação do eletrodo foi feita por pintura, seguida de cura da resina a 800°C por 15 horas. Foram empregadas duas pastas, uma de platina da Degussa A308, e outra de prata, também Degussa, 204. A aplicação dos eletrodos nas amostras monocristalinas foi feita de modo análogo.

Após a medida da condutividade todas as amostras cerâmicas foram novamente analisadas quanto aos teores de fases.

Com o objetivo de verificar a possibilidade de utilização da técnica de medidas de condutividade, por impedância complexa, para o estudo *in situ* da transformação de fase $m \leftrightarrow t$ na zircônia, foram confeccionadas amostras de zircônia DK-2 e Merck, sem quaisquer aditivos, por compactação uniaxial e isostática. Estes corpos de prova não foram submetidos aos tratamentos térmicos mencionados acima, exceto aquele relacionado com a aplicação dos eletrodos.

Para a observação da microestrutura as cerâmicas foram submetidas ao procedimento usual de polimento e, quando se fez necessária a revelação dos contornos de grão, esta foi produzida por ataque térmico, em temperaturas 10% inferiores à temperatura de sinterização por um intervalo de tempo de 30

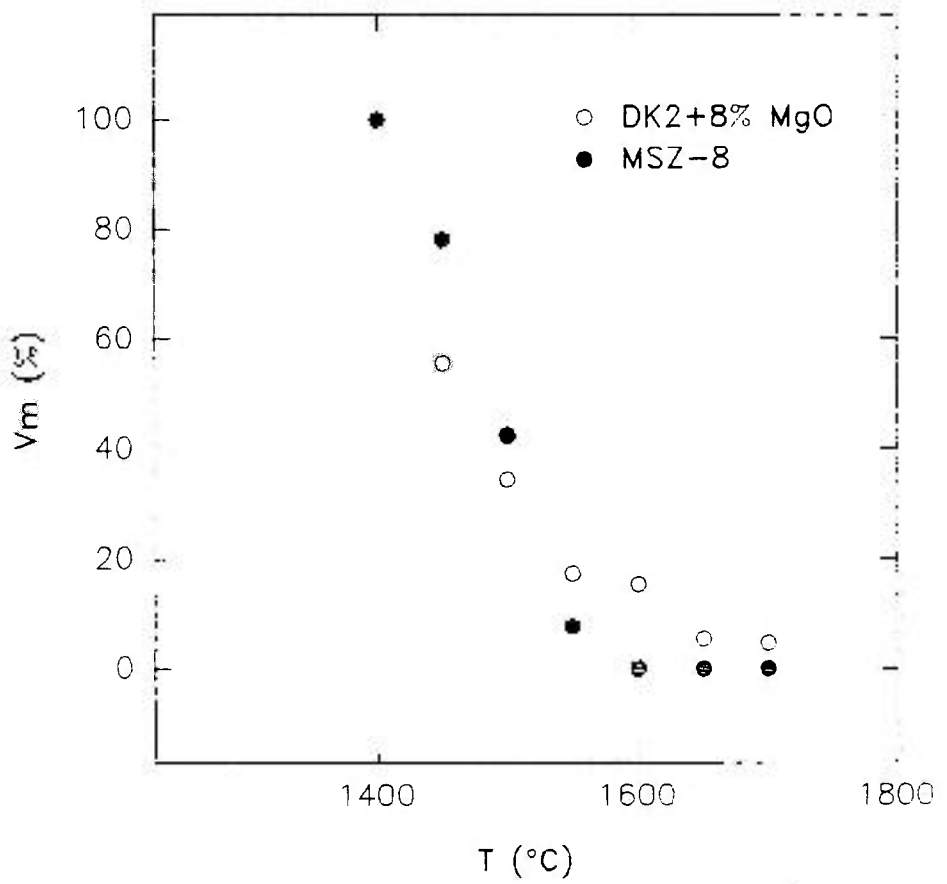


FIGURA 3.5: Volume de Fase Monoclínica em Amostras Sinterizadas a Diferentes Temperaturas.

minutos, ou por ataque químico, com uma solução de 15 ml HNO₃ + 30 ml HCl + 20 ml HF, por cerca de 5 minutos.

Alguns corpos de prova foram submetidos à determinação do teor de Mg por meio da análise por ativação neutrônica.

3.1.3 Elaboração dos Corpos de Prova para Medidas de Atrito Interno

Os ensaios no pêndulo de torção foram feitos com amostras na forma inicial de placas, que após a sinterização foram seccionadas com ferramentas adiamantadas, a fim de se obter paralelepípedos de dimensões finais de, aproximadamente, 42x2x2 mm³.

Para a conformação destes corpos de prova utilizou-se o álcool polivinílico como ligante. As placas foram compactadas em matriz de aço inoxidável, com dimensão de 60x10 mm², numa máquina Instron, sob pressão de 0,4 ton/cm², seguida de compactação isostática.

As placas foram tratadas termicamente a 1000 °C/2 h, tiveram suas superfícies maiores lixadas e foram sinterizadas a 1650 e 1450 °C por duas horas, respectivamente, ZrO₂: MgO e ZrO₂: Y₂O₃. Terminada a sinterização algumas destas foram lixadas ou retificadas e, finalmente, seccionadas nas dimensões finais.

3.2 DISPOSITIVOS DE MEDIDAS E DE ANÁLISE

3.2.1 Célula de Medida e Analisador de Impedância

A célula utilizada para a medida da condutividade elétrica é constituída por uma amostra cilíndrica e dois eletrodos idênticos aplicados em duas faces opostas.

O porta-amostras utilizado permite a montagem e, portanto, o estudo simultâneo de cinco eletrólitos, que são dispostos sobre um círculo centralizado com o eixo do forno. Desta forma as amostras são todas submetidas às mesmas condições experimentais de temperatura e pressão parcial de oxigênio.

A figura 3.6 mostra o esquema da parte inferior do porta-amostras. Os eletrólitos são dispostos sobre uma placa de platina comum, que constitui um dos dois coletores de corrente. São mantidos sob pressão por meio de um tubo de alumina, sob o qual se localiza uma placa de platina individual, que constitui o segundo coletor de corrente. Todo este sistema fica no interior de um tubo de alumina.

Na figura 3.7 tem-se o esquema do porta-amostras completo. A parte superior do dispositivo é constituída de peças em aço inoxidável, onde se localizam as conexões elétricas, entrada e saída para gases e um sistema de refrigeração. Próximo às amostras fica situado um termopar de Pt/Pt-10%Rh, para a monitoração da temperatura, ligado externamente a um voltímetro digital marca Thermel.

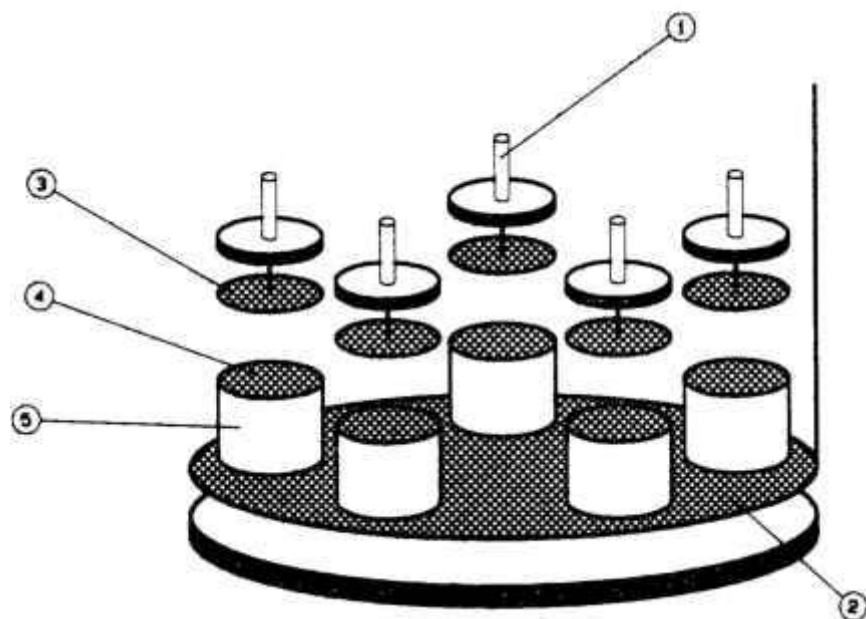
Este conjunto é acoplado a um forno resistivo que atinge uma temperatura máxima igual a 1100 °C, com controlador de temperatura marca Reguen.

No estudo da transformação de fase $m \leftrightarrow t$ *in situ* utilizou-se um forno, marca Pyrox, que permite atingir 1500 °C.

O dispositivo de medidas da condutividade é constituído por um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A LF, controlado por um computador modelo 9000, série 340, também da HP (figura 3.8). Este equipamento permite uma varredura em frequência desde 5 Hz até 13 MHz, medindo valores de resistência compreendidos entre $10^{-2} \Omega$ e 1,3 M Ω . A amplitude máxima do sinal alternativo é de 1 V, mas na maioria dos experimentos utilizou-se uma amplitude de 150 mV. Ainda, como mostra a figura 3.8, estão acoplados ao computador uma impressora e um traçador gráfico (*plotter*), ambos da HP.

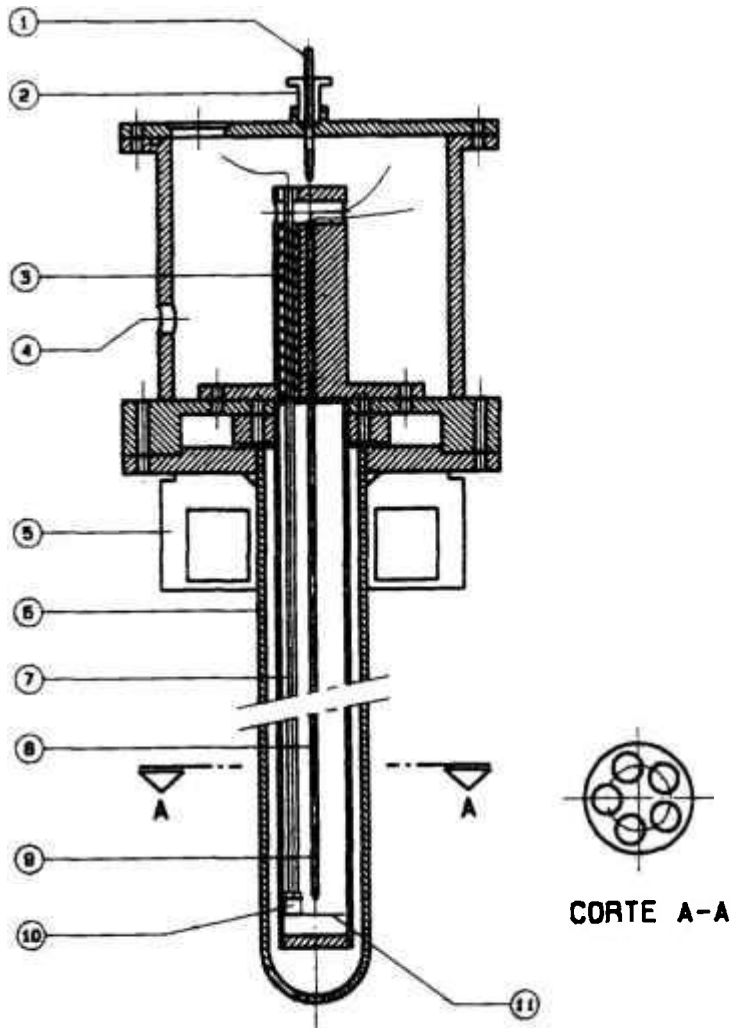
Grande parte das medidas foram realizadas ao ar, entre 300 e 700 °C. Tanto os valores registrados na descendente quanto na ascendente, em temperatura, são plotados nos gráficos de Arrhenius. Sempre que necessário foram feitas medidas sob atmosfera de argônio, a fim de assegurar a distinção entre os fenômenos do eletrólito e dos eletrodos [100].

A separação dos diferentes semicírculos foi feita com o auxílio de programas de resolução numérica, que permitem obter as principais características de cada semicírculo, ou seja, a frequência de relaxação, a resistência, a capacitância e o ângulo de descentralização [101,102].



- ① TUBO DE ALUMINA
- ② COLETOR COMUM DE PLATINA
- ③ COLETOR INDIVIDUAL DE PLATINA
- ④ FILME DE PLATINA
- ⑤ AMOSTRA

FIGURA 3.6: Esquema do porta-amostras utilizado em medidas de Impedância.



- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| ① TUBO EXTERNO | ⑦ TUBO DE ALUMINA |
| ② CONEXÃO ELETRICA | ⑧ TERMOPAR |
| ③ MOLA | ⑨ FIO DE Pt/PtRh10% |
| ④ PASSAGEM PARA GASES | ⑩ AMOSTRA |
| ⑤ SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO | ⑪ PLACA DE Pt/PtRh10% |
| ⑥ TUBO DE ALUMINA | |

FIGURA 3.7: Esquema completo do porta-amostras utilizado em medidas de Impedância Complexa.



FIGURA 3.8: Analisador de Impedância, Controlador e Periféricos.

3.2.2 O Pêndulo de Torção

A medida do atrito interno a baixas frequências é feita utilizando-se um pêndulo de torção.

Neste trabalho de pesquisa empregou-se um pêndulo do tipo invertido, isto é, a massa de inércia está localizada acima da amostra, e suspensa por um fio com momento de torção desprezível. Esta configuração tem a vantagem de reduzir sensivelmente a tensão longitudinal estática sobre a amostra. A figura 3.9 mostra um esquema do dispositivo utilizado.

O corpo de prova é fixado ao sistema por meio de pinças utilizando-se calços metálicos. O porta-amostra é inserido no criostato, sendo a pinça inferior fixada ao suporte do forno, e a superior à haste girante. Neste conjunto a temperatura pode variar entre -150 e 350 °C. Com o objetivo de minimizar possíveis gradientes de temperatura, as medidas foram realizadas sob atmosfera de hélio a uma pressão de 1,3 kPa.

Variando-se a distância das massas de inércia ao eixo colinear com o eixo maior da amostra, pode-se variar a frequência de solicitação, ainda que numa faixa relativamente estreita.

Solidários ao porta-amostra estão dois imãs introduzidos em bobinas e um espelho. O corpo de prova é solicitado fazendo-se passar pulsos de corrente pelas bobinas. A oscilação é transmitida à amostra por meio da haste girante, e o sistema é equilibrado por um contrapeso, suspenso pelo fio de sustentação por meio de uma polia móvel. A deflexão resultante é acompanhada pelo registro do movimento de um feixe de luz que, após incidir no espelho, é captado por uma fotocélula de um seguidor de sinal luminoso (Photodyne, tipo PHA, da Serfran). A amplitude máxima de deformação na superfície da amostra é de 5×10^{-5} . A monitoração da temperatura é feita com um termopar de cromel-alumel, situado no suporte do forno e numa posição correspondente ao centro do corpo de prova, sendo a velocidade de aquecimento típica de 120 °C/h.

Além desta parte mecânica tem-se também uma parte eletrônica (Tectanel), mostrada esquematicamente na figura 3.10, que tem a finalidade de medir o atrito interno, a frequência e a temperatura, de modo automatizado. O conjunto é basicamente dividido em dois módulos. O primeiro capta o sinal fornecido pelo seguidor de feixe luminoso, e faz o tratamento deste sinal antes de enviá-lo ao bloco seguinte e de revertê-lo. O segundo bloco é responsável pelo fornecimento dos valores da frequência, da temperatura e da amplitude

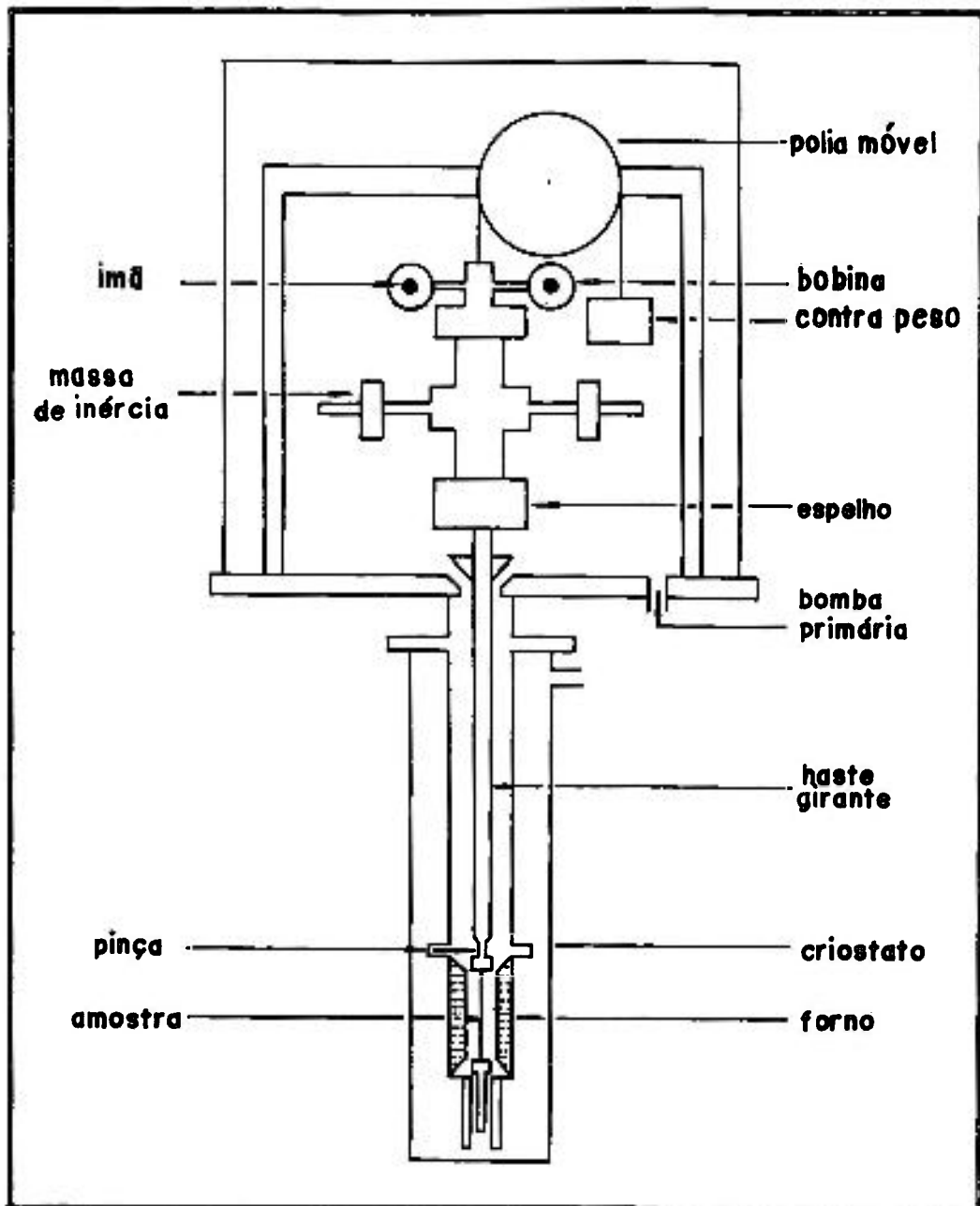


FIGURA 3.9: Esquema da parte Mecânica do Pêndulo de Torção.

das oscilações. Após uma série de medidas, um sinal lógico dispara a excitação das oscilações, e o ciclo de medidas se reinicia. As medidas de atrito interno foram feitas por meio do registro das oscilações em decaimento livre, não se utilizando portanto, o decrementômetro.

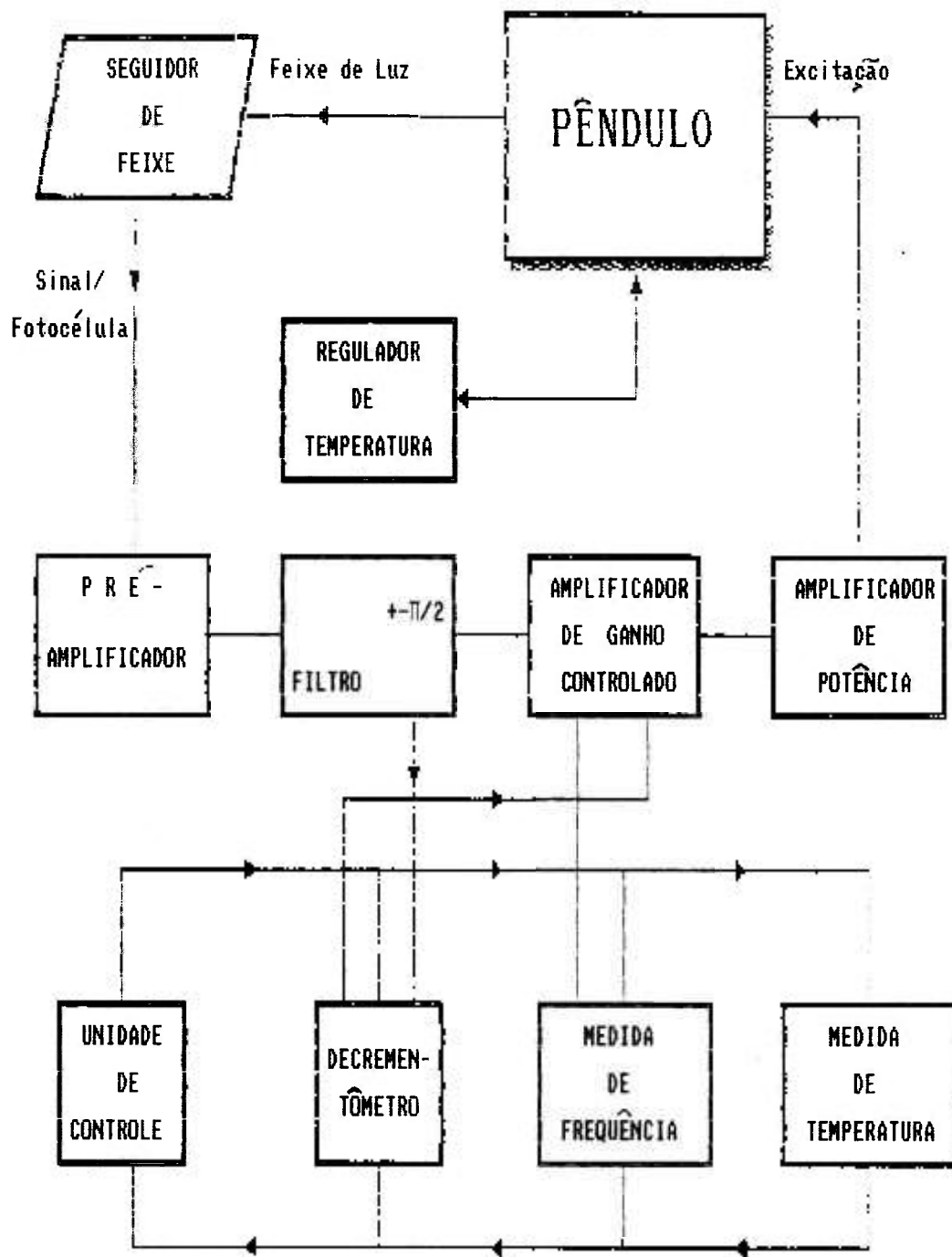


FIGURA 3.10: Esquema da parte Eletrônica do Pêndulo de Torção.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONDUTIVIDADE IÔNICA EM MONOCRISTAIS DE $ZrO_2: Y_2O_3$

Os dois monocristais estudados possuem características físicas e químicas diferentes, como pode ser visto na tabela 4.1. O cristal denominado ZTS contendo 3% de Y_2O_3 , aparentemente encontra-se no campo de fases misto (t + c), enquanto que o ZCS contendo 10% de ítria, é totalmente estabilizado. Entretanto, não tendo o fabricante fornecido qualquer informação sobre o primeiro, exceto o teor de Y_2O_3 , e sendo desconhecida a velocidade de resfriamento utilizada no processo de crescimento do cristal, não se pode *a priori* estimar a sua composição de fases.

DENOMINAÇÃO	TEOR DE Y_2O_3 (% em mol)	DENSIDADE (g/cm^3)	APARÊNCIA
ZCS	10	5,739	transparente
ZTS	3	6,079	translúcido

TABELA 4.1: Características Físicas e Químicas dos Monocristais .

O cristal ZTS foi seccionado e analisado num difratômetro de raios X. Apesar deste método ser indicado para a análise de materiais policristalinos, neste caso o perfil resultante apresenta alguns picos de difração, que foram identificados com os da fase tetragonal ou cúbica. Segundo Bonanos e Butler [103], que realizaram uma análise semelhante num monocristal de $ZrO_2: 3,4\% Y_2O_3$, fornecido pelo mesmo fabricante, a razão da detecção de alguns picos de difração estaria ligada à presença da fase t' (tetragonal não transformável), que por ser maclada daria origem a reflexões internas múltiplas. Considerando que a diferença em ítria destes monocristais é relativamente pequena, pode-se supor que a amostra ZTS também contém a fase t'. Isto também permite explicar a sua translucidez.

Na figura 4.1 tem-se um espectro de impedância complexa típico de um monocristal, obtido para o cristal ZTS na temperatura de 384 °C. Nesta figura, assim como em todos os demais espectros experimentais, os números posicionados acima dos pontos experimentais representam o logaritmo decimal da frequência. Como esperado, observa-se apenas o semicírculo devido à condução reticular (alta frequência) e parte do semicírculo resultante da polarização do eletrodo e, portanto, os contornos de macla não dão origem a um semicírculo característico observável, contrariamente aos contornos de grão.

O gráfico de Arrhenius da condutividade iônica é mostrado na figura 4.2. Neste e nos demais gráficos que mostram a variação da condutividade ou da resistência com a temperatura, são mostrados os valores medidos tanto na descendente quanto na ascendente em temperatura. Em altas temperaturas o monocristal cúbico é o que apresenta maior condutividade iônica, enquanto que a 400 °C estas são iguais. Os valores mais elevados para o cristal ZTS, na região de baixa temperatura, são devidos à alta condutividade iônica da fase tetragonal, que foi primeiramente observada por Gupta [104] e posteriormente confirmada por Bonanos [105].

Os valores das energias de ativação para o processo de condução, além de outras características elétricas destes materiais, constam da tabela 4.2.

O cristal ZTS possui uma resistividade igual a 0,109 MΩ.cm, na temperatura de 300 °C, concordando com os resultados obtidos para a condutividade da fase tetragonal, tanto em mono quanto em policristais [103,105].

MONOCRISTAL	σ_{300} (10^{-6} S.K / cm)	E (eV)	σ_0 (S.K / cm)
ZCS	5,8	1,07	$8,7 \times 10^6$
ZTS	9,1	0,91	$5,2 \times 10^5$

TABELA 4.2 : Valores de Condutividade Iônica a 300 °C, Energia de Ativação e Fator Pré-Exponencial para os Monocristais de $ZrO_2:Y_2O_3$.

O valor da energia de ativação para a condução reticular também concorda com aquele comumente atribuído à fase tetragonal, que é de 0,92 eV.

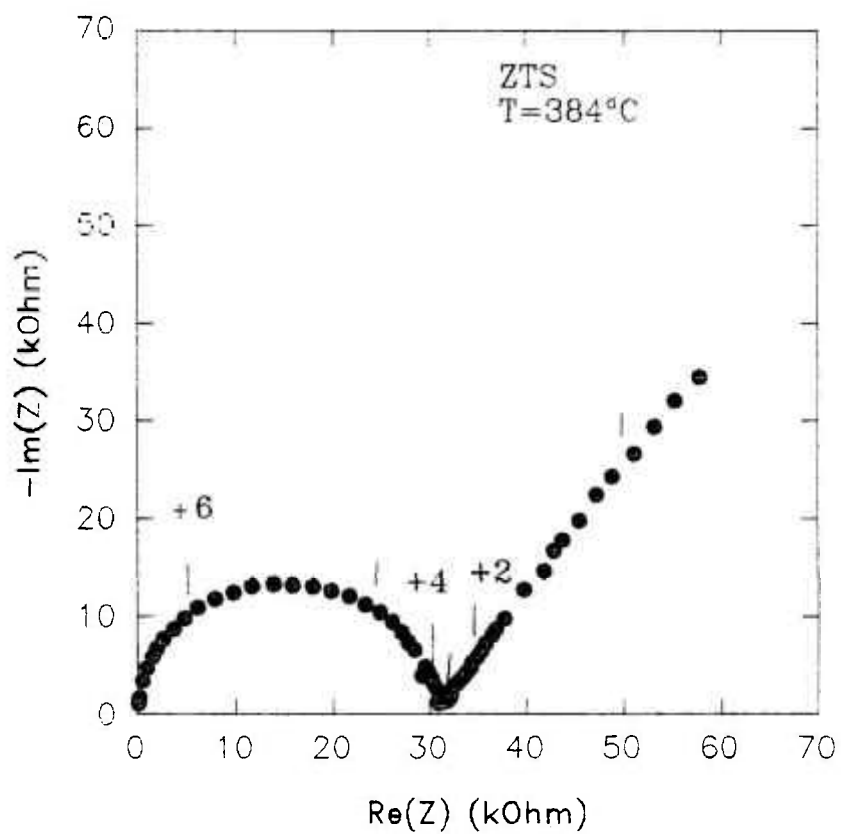


FIGURA 4.1: Diagrama de Impedância do Monocristal ZTS.

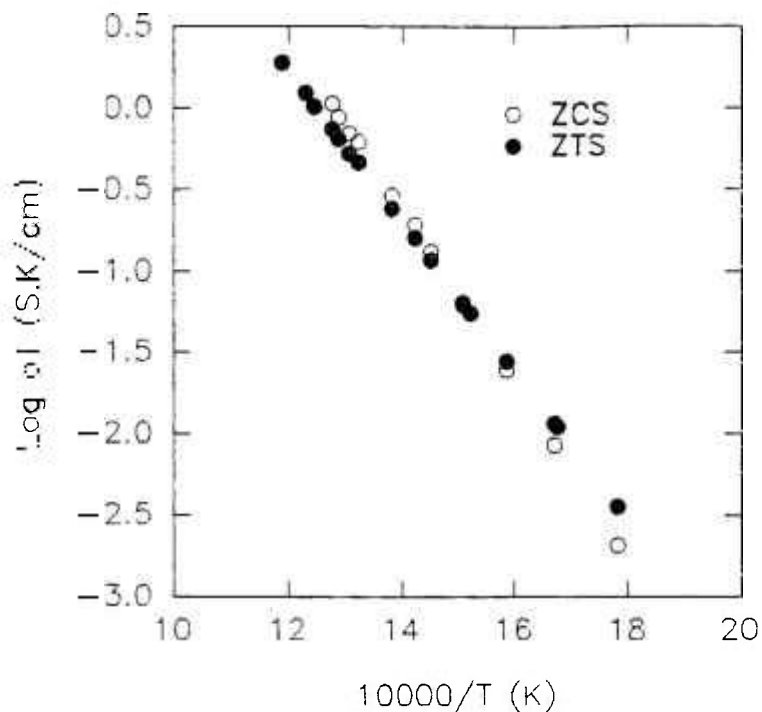


FIGURA 4.2: Gráfico de Arrhenius da Condutividade dos Monocristais de Zircônia-Ítria.

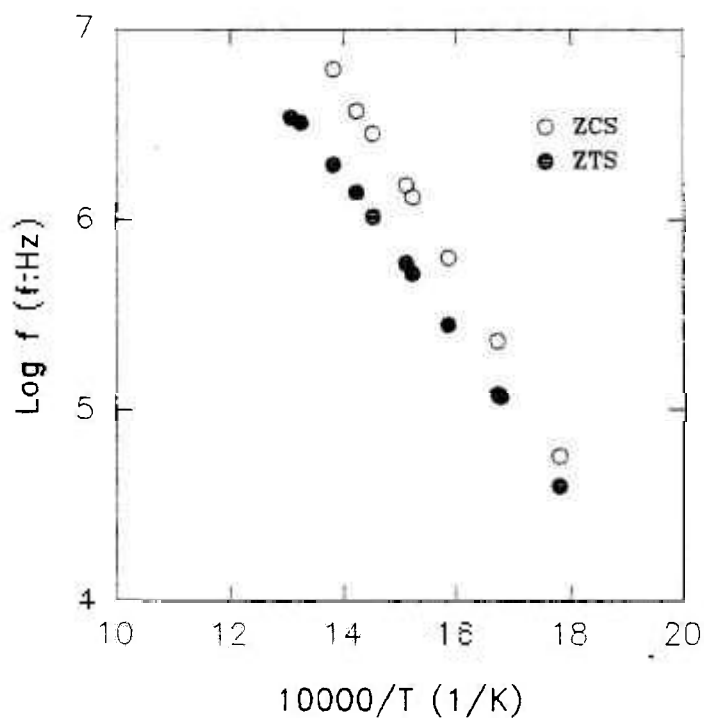


FIGURA 4.3: Espectro de Frequência dos Monocristais de Zircônia-Ítria.

As características elétricas do monocristal com fase cúbica são também similares às obtidas por outros pesquisadores [105,106].

O conjunto de resultados obtidos para o cristal ZTS mostra ser este constituído majoritariamente pela fase tetragonal.

A identificação do mecanismo associado ao fenômeno responsável por um semicírculo é feita por meio do cálculo da constante dielétrica ou da sua frequência característica. No primeiro caso há a possibilidade de se incorrer em erros substanciais, pois este cálculo se fundamenta na capacitância medida, cujo valor inclui imprecisões de caráter geométrico, além da possível interferência dos efeitos capacitivos parasitas, que são da mesma ordem de grandeza que os valores comumente medidos para a relaxação reticular. Schouler [79] mostrou que a variação da frequência característica de um semicírculo com a temperatura é intrínseca ao mecanismo em estudo, e independe de fatores geométricos. Por esta razão, os resultados serão analisados preferencialmente em termos deste parâmetro.

A figura 4.3 mostra a variação, com a temperatura, das frequências relativas aos semicírculos devidos à condução reticular nos dois cristais. Como pode ser visto, em toda a região de temperatura de medida, a razão entre estas frequências é inferior a 10. Isto significa que quando estas fases cristalinas (tetragonal e cúbica) estão simultaneamente presentes numa cerâmica de zircônia-ítria, há uma superposição total dos semicírculos, dificultando a sua separação no espectro de frequências. Entretanto, para temperaturas superiores a 1000 °C, a razão entre as frequências características é superior a 10, tornando possível a separação das contribuições de cada uma destas fases.

4.2 ESTUDO IN SITU POR IMPEDÂNCIA COMPLEXA DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE MONOCLÍNICA-TETRAGONAL NA ZIRCÔNIA

4.2.1 Condutividade Elétrica na Zircônia Nominalmente Pura

O espectro de impedância complexa da zircônia nominalmente pura é mostrado na figura 4.4, para a temperatura de 938 °C. O corpo de prova foi preparado a partir da zircônia Merck, e a sua densidade aparente é de ~60% da teórica. A porosidade interconectada deve influenciar o espectro de impedância, podendo até ser responsável pela dispersão observada na faixa de baixa

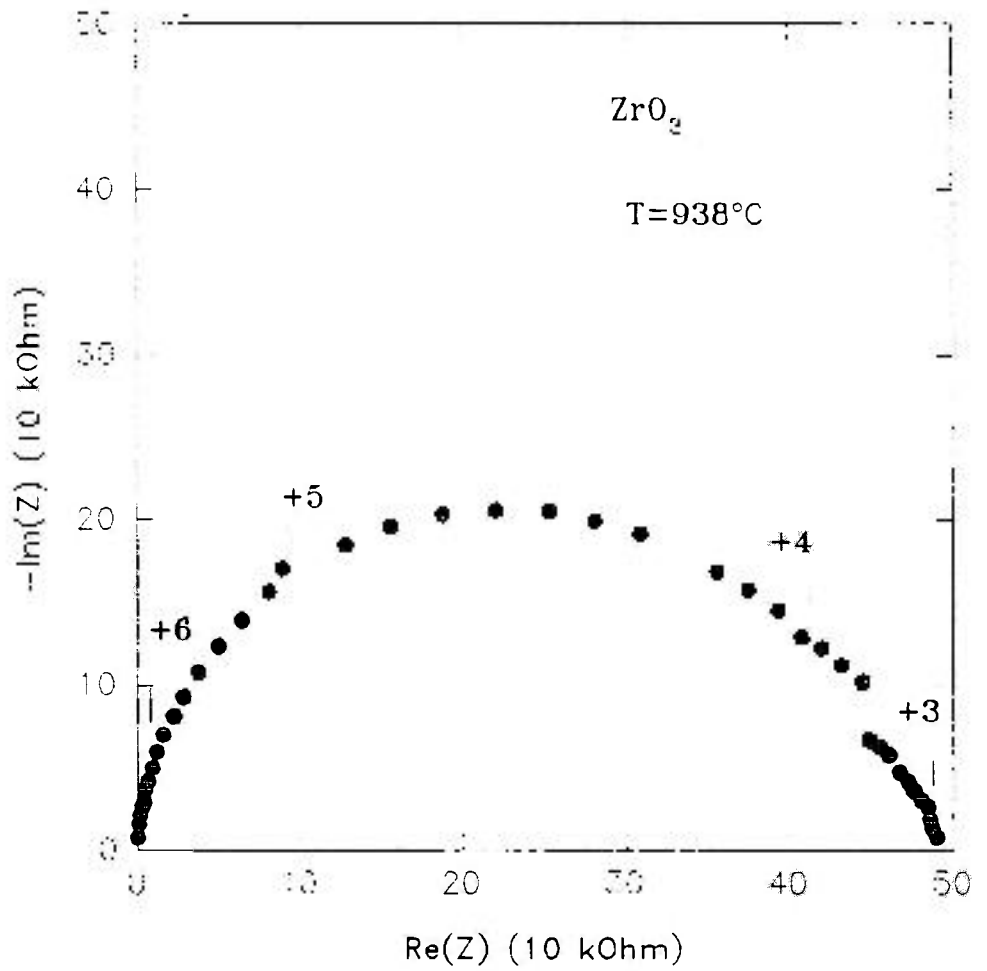


FIGURA 4.4: Espectro de Impedância da Zircônia Nominalmente Pura.

freqüência. O gráfico de Arrhenius da resistência específica entre 600 e 950 °C é mostrado na figura 4.5. A energia de ativação resultante é de 1,22 eV.

A zircônia monoclinica não dopada é um semicondutor em temperaturas acima de ~600 °C. A concentração de portadores de carga intrínsecos relativamente baixa torna, entretanto, o material susceptível a mudanças de mecanismo de condução [107], mesmo para concentrações de dopantes de apenas 1% em mol.

O valor obtido para a energia de ativação é consideravelmente elevado e pode ser o reflexo de uma baixa mobilidade [7] dos portadores de carga eletrônicos.

Nas figuras 4.6 e 4.7 tem-se os gráficos da variação da freqüência característica e da capacitância específica. Ambos mostram que não há mudança no mecanismo responsável pela condutividade desta cerâmica, na região de temperatura de medida.

4.2.2 A Transformação de Fase $m \leftrightarrow t$ na Zircônia por Espectroscopia de Impedância

O estudo da transformação de fase $m \leftrightarrow t$ nas cerâmicas à base de zircônia tem sido feito por intermédio de diferentes técnicas experimentais: dilatometria, condutividade elétrica dc , difratometria de raios X, microscopia ótica e eletrônica e, mais recentemente, espectroscopia Raman.

As vantagens de uma determinada técnica de medida fundamenta-se na sua sensibilidade e no poder de resolução dos principais aspectos associados ao fenômeno em estudo. A técnica de medida da condutividade elétrica por impedância complexa é reconhecidamente uma das mais sensíveis para o estudo das características elétricas de materiais. Por esta razão decidiu-se examinar o efeito produzido pela transformação de fase $m \leftrightarrow t$ na resistência específica e no espectro de freqüência da zircônia.

Estudos recentes de condutividade elétrica dc associam uma mudança de inclinação, nos gráficos de Arrhenius da condutividade de cerâmicas de ZrO_2 : 3% Y_2O_3 , com a transformação $m \leftrightarrow t$, sendo esta hipótese confirmada por meio de medidas complementares de difratometria de raios X e dilatometria [108,109].

Para o estudo *in situ* da transformação de fase martensítica utilizou-se um corpo de prova elaborado sob as mesmas condições que o do item anterior, mas

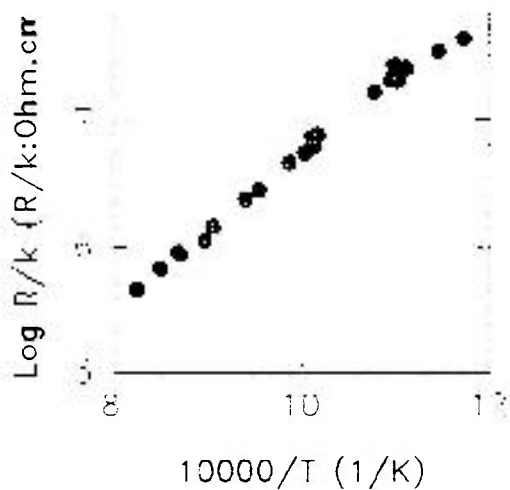


FIGURA 4.5: Resistência Específica da Zircônia Pura em Função da Temperatura.

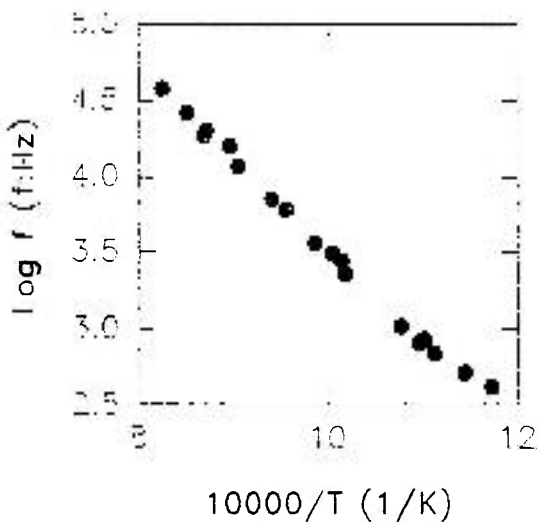


FIGURA 4.6: Espectro de Frequência da Zircônia.

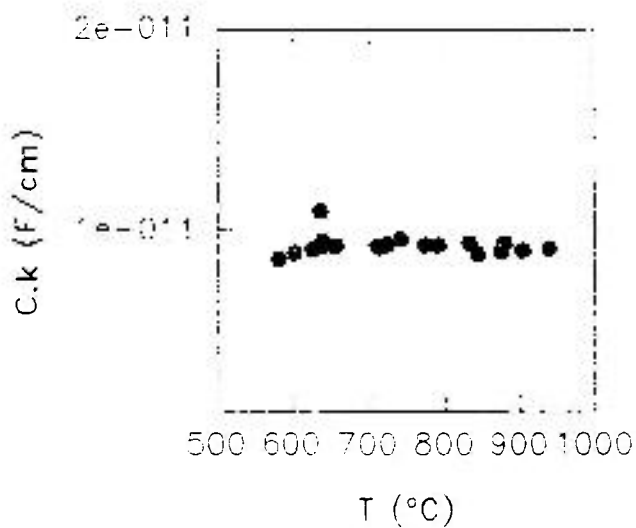


FIGURA 4.7: Capacitância Específica da Zircônia.

partindo da zircônia DK-2. A principal diferença entre estes dois materiais é o tamanho médio inicial de partícula/aglomerado (capítulo 3).

A amostra foi ciclada termicamente entre 800 e 1360 °C, e os valores de resistência foram registrados em diferentes temperaturas.

O espectro de impedância em temperaturas abaixo de ~1100 °C é semelhante ao da zircônia Merck. Na região de temperatura onde a zircônia possui simetria tetragonal, o espectro de impedância típico assume a forma mostrada na figura 4.8, para a temperatura de 1273 °C. Para fins comparativos foi analisado o semicírculo de frequência mais elevada.

O gráfico de Arrhenius da resistência específica mostrado na figura 4.9 revela duas regiões com variações distintas da resistência com a temperatura. Para permitir uma melhor visualização, nesta figura estão representados apenas os valores medidos na descendente, em temperatura. Os "•" representam duas medidas, realizadas a uma mesma temperatura, mas com um intervalo de tempo de, aproximadamente, 15 horas. A invariância dos valores de resistência caracteriza o comportamento atérmico da transformação de fase.

As energias de ativação calculadas são, respectivamente, iguais a 0,94 e 1,23 eV, para as regiões de alta e baixa temperatura. A diferença na energia de ativação obtida para as fases monoclinica e tetragonal deve-se provavelmente a uma mudança no mecanismo de condução, já que nesta última a zircônia é um condutor misto, e o caráter semicondutor torna-se gradualmente relevante somente para temperaturas superiores a 1200 °C [107].

Apesar da dificuldade em definir as temperaturas inicial e final da reação de transformação de fase, pode-se avaliar a histerese térmica resultante. Esta dificuldade pode facilmente ser superada bastando para isto realizar as medidas da impedância a intervalos de temperatura de 1 °C, próximo às temperaturas de transformação.

O gráfico da figura 4.10 mostra a variação da frequência no intervalo de temperatura de ciclagem térmica. Os "o" representam valores experimentais medidos durante o aquecimento e os "•", durante o resfriamento da amostra. A diferença de temperatura provocada pela histerese térmica observada é de 170 °C.

Estes resultados constituem um exemplo da versatilidade e da sensibilidade da técnica de medida de impedância complexa, para a caracterização elétrica de materiais.

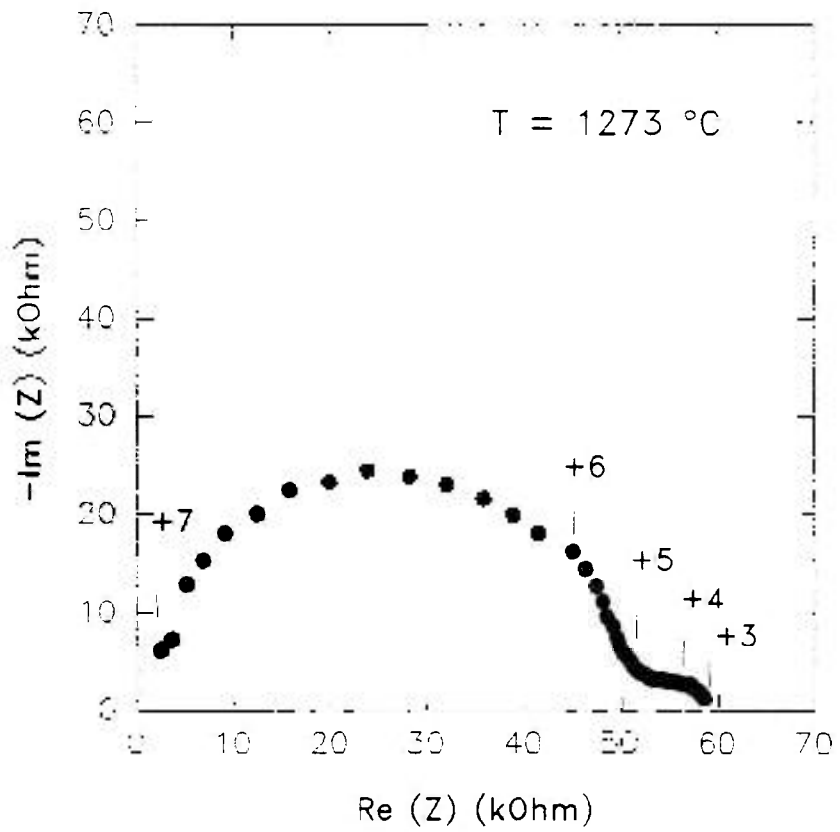


FIGURA 4.8: Diagrama de Impedância da Zircônia Pura .

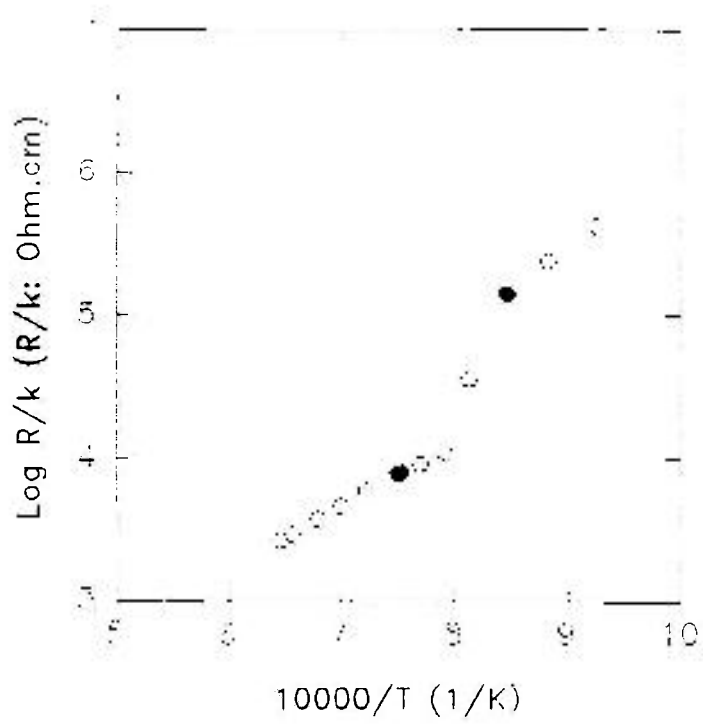


FIGURA 4.9: Variação da Resistência Específica durante a Ciclagem Térmica.

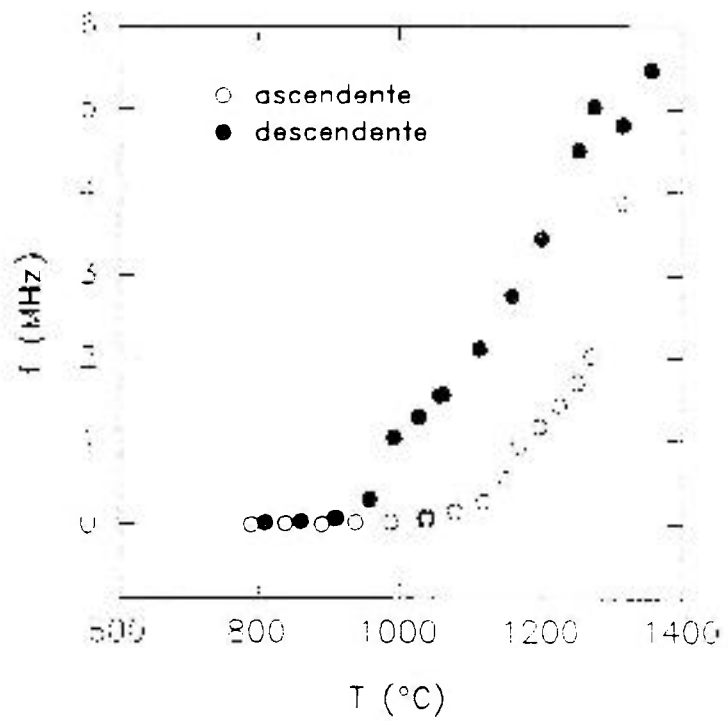


FIGURA 4.10: Variação da Frequência durante a Ciclagem Térmica.

4.3 RELAÇÕES ENTRE A MICROESTRUTURA E A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA

Neste item serão examinadas as principais características da condutividade elétrica de eletrólitos sólidos de ZrO_2 : MgO e, sendo possível, serão relacionadas com aspectos morfológicos da microestrutura destas cerâmicas.

4.3.1 Condutividade Intra e Intergranular da Zircônia Totalmente Estabilizada com Magnésia

A análise dos resultados de impedância complexa da célula em estudo pode ser feita utilizando-se diversas formas de representação. Algumas destas são mostradas na figura 4.11. Em (a) tem-se o gráfico espectroscópico mais freqüentemente encontrado na literatura científica, onde são registrados os valores da parte imaginária da impedância em função do logaritmo da freqüência. A curva resultante representa um pico, pouco mais alargado que o característico de Debye, além da existência, na faixa de baixa freqüência, de um fenômeno não totalmente resolvido, para a temperatura em que este espectro foi obtido ($T = 441 \text{ }^\circ\text{C}$). Em (b) tem-se o gráfico mais utilizado neste tipo de medida; aquele em que a parte imaginária da impedância é plotada em função da parte real. Em altas freqüências observa-se um semicírculo, cujo centro está abaixo do eixo real e, por meio do qual, pode-se obter a resistência (interseção com o eixo real) e a freqüência (ponto de máximo do semicírculo) características. Na faixa de baixa freqüência novamente observa-se um fenômeno não resolvido. Em (c) tem-se uma representação tridimensional (3D) da variação da freqüência e dos componentes imaginário e real da impedância. Estes gráficos 3D, embora não sejam muito utilizados, reúnem as informações dos gráficos individuais, e podem fornecer elementos para uma análise mais detalhada, ou mesmo evidenciar erros de medida, quando são estudados materiais que apresentam espectros de impedância pouco conhecidos [76].

Os gráficos da figura 4.11 foram todos obtidos para uma cerâmica contendo 13,67% de magnésia (totalmente estabilizada), e numa mesma temperatura de medida. A figura 4.12 mostra espectros de impedância complexa registrados em diferentes temperaturas, para o mesmo corpo de

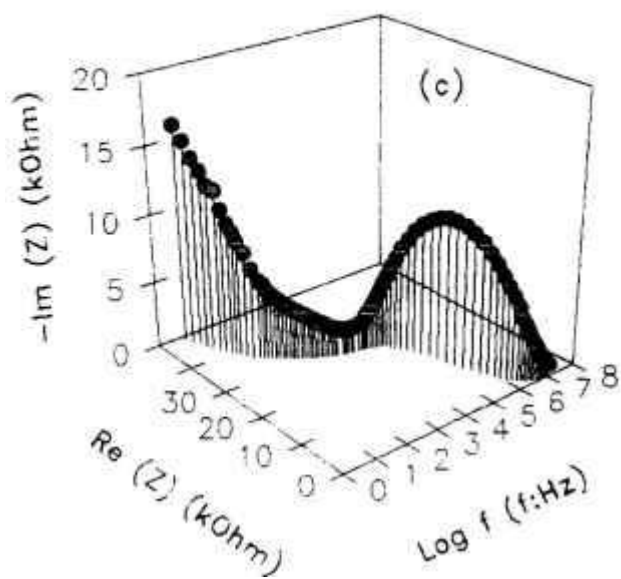
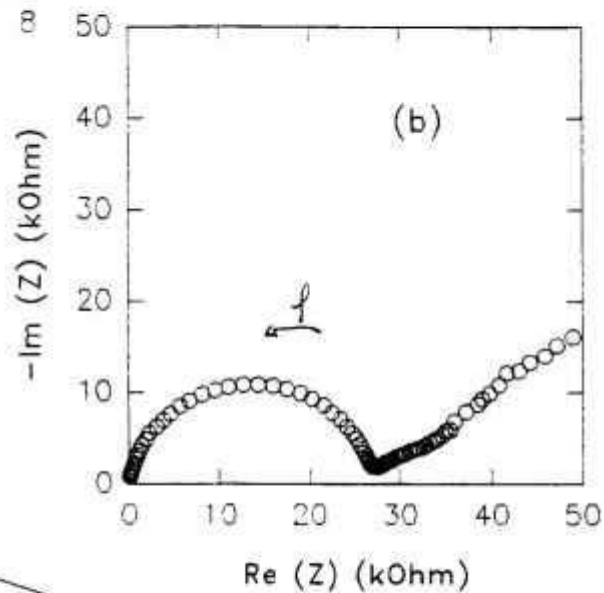
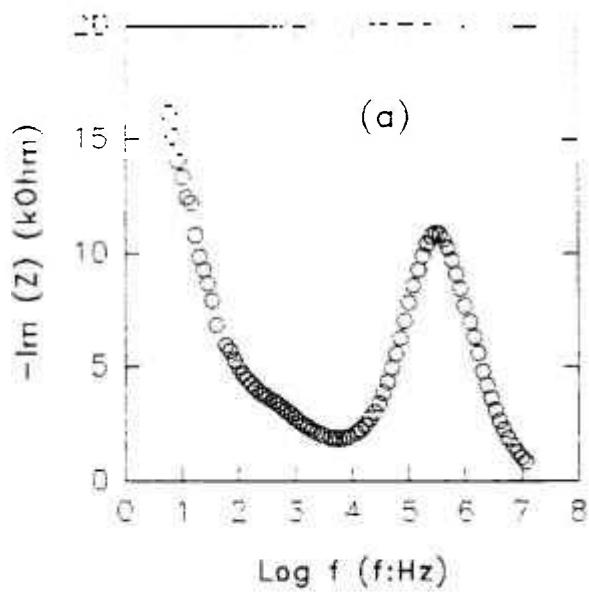


FIGURA 4.11: Representações típicas das medidas de Impedância Complexa. $T = 441 \text{ }^\circ\text{C}$

prova. Pode-se ver os semicírculos devidos à condução intragranular, g (frequência mais alta), à condução intergranular, ig (frequência intermediária), e a polarização dos eletrodos (baixa frequência). A evolução dos semicírculos com a temperatura ressalta a região mais apropriada para o estudo de cada fenômeno. Assim, de modo geral, tem-se que as características intragranulares são melhor observadas em baixas temperaturas, enquanto que o semicírculo devido aos contornos de grão é mais evidenciado numa região intermediária de temperatura. Podê-se ver também que o semicírculo devido à condução intragranular é predominante, sobre aquele dos contornos de grão, em toda a região de temperatura de medida. Este resultado concorda com o que normalmente é esperado, quando o material apresenta grãos relativamente grandes.

Na figura 4.13 tem-se uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura, típica para esta composição. A microestrutura resultante apresenta grãos relativamente grandes ($d_g \cong 18 \mu\text{m}$), de geometria poliédrica e com arestas vivas. Há também extensiva porosidade intragranular, intergranular e, também, nos pontos triplos.

Em soluções sólidas de zircônia parcialmente estabilizadas com magnésia é comum a sinterização no campo monofásico cúbico ($T \geq 1800 \text{ }^\circ\text{C}$), resultando grãos com $d_g > 50 \mu\text{m}$ [49,110]. Recentemente [111] foi verificado que a sinterização no campo bifásico $t + c$ produz grãos com $d_g \sim 20 \mu\text{m}$, analogamente ao resultado obtido. Isto mostra que o aumento na temperatura de sinterização favorece um crescimento rápido dos grãos, tanto em cerâmicas parcial como totalmente estabilizadas.

A influência da porosidade nos espectros de impedância complexa ainda é uma questão não totalmente esclarecida. Teoricamente [112] deve-se esperar que o efeito provocado pela porosidade intra e intergranular seja o de alterar o diâmetro dos respectivos semicírculos. Estudos recentes [113,114] atribuem um semicírculo localizado em frequência, entre aqueles dos componentes intra e intergranular à extensiva porosidade, em cerâmicas de $\text{ZrO}_2: \text{Y}_2\text{O}_3$.

Apesar da fração volumétrica de poros ser considerável (figura 4.13) não foi observado qualquer semicírculo devido a esta característica microestrutural.

A distribuição de magnésio neste eletrólito sólido é relativamente homogênea, como pode ser visto na figura 4.14 onde está representado o resultado obtido por microsonda eletrônica, por meio da técnica de varredura mecânica ao longo de uma linha. Todos os perfis de concentração foram realizados numa extensão de $1500 \mu\text{m}$. Como pode ser visto, dentro dos limites de detecção da técnica utilizada não há variação significativa no teor do soluto.

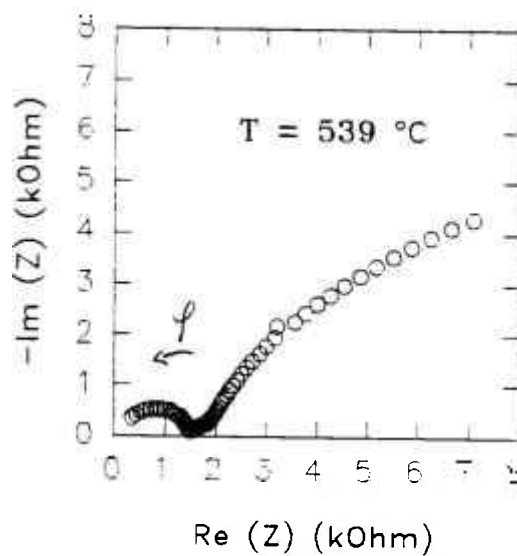
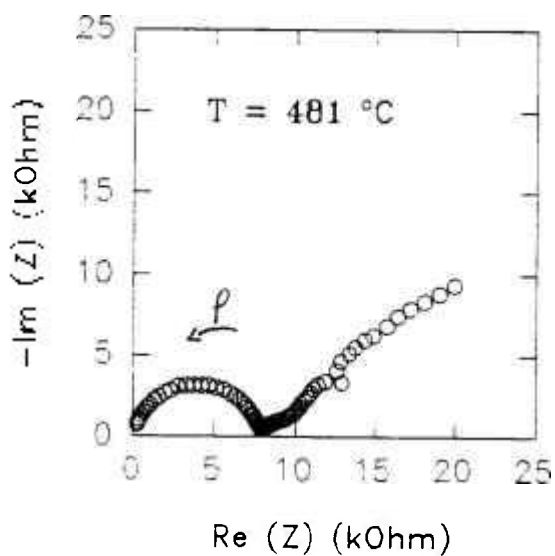
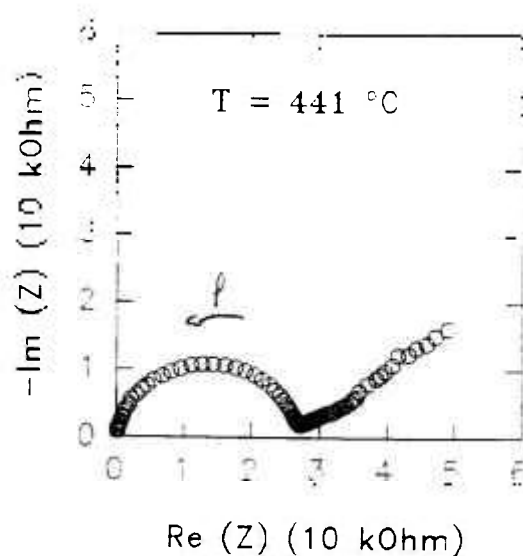
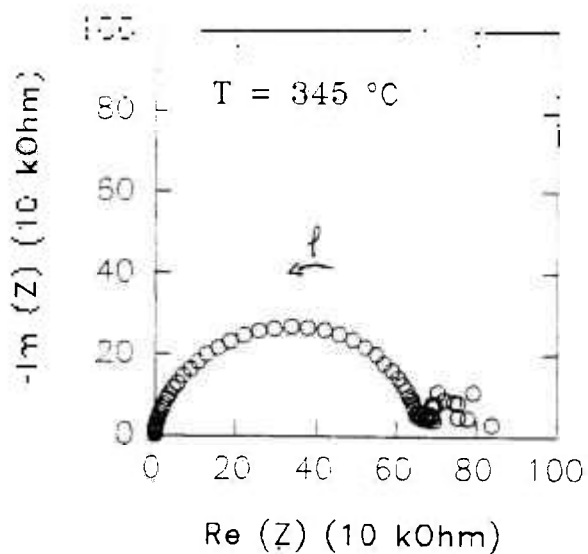


FIGURA 4.12: Diagramas de Impedância da Zircônia Estabilizada com Magnésia.

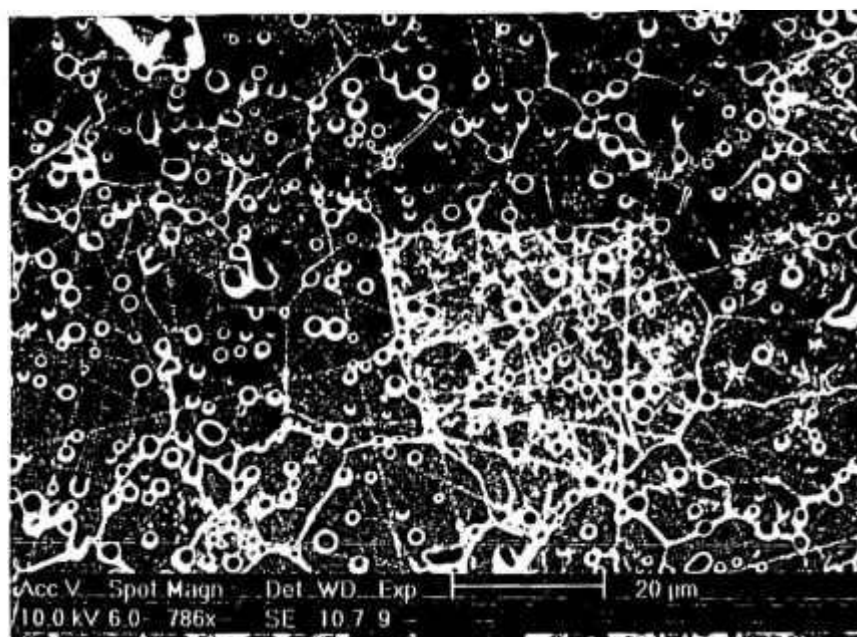


FIGURA 4.13: Micrografia de Varredura da Zircônia Totalmente Estabilizada contendo 13,67% de MgO. Sinterização a 1650 °C/2 h.

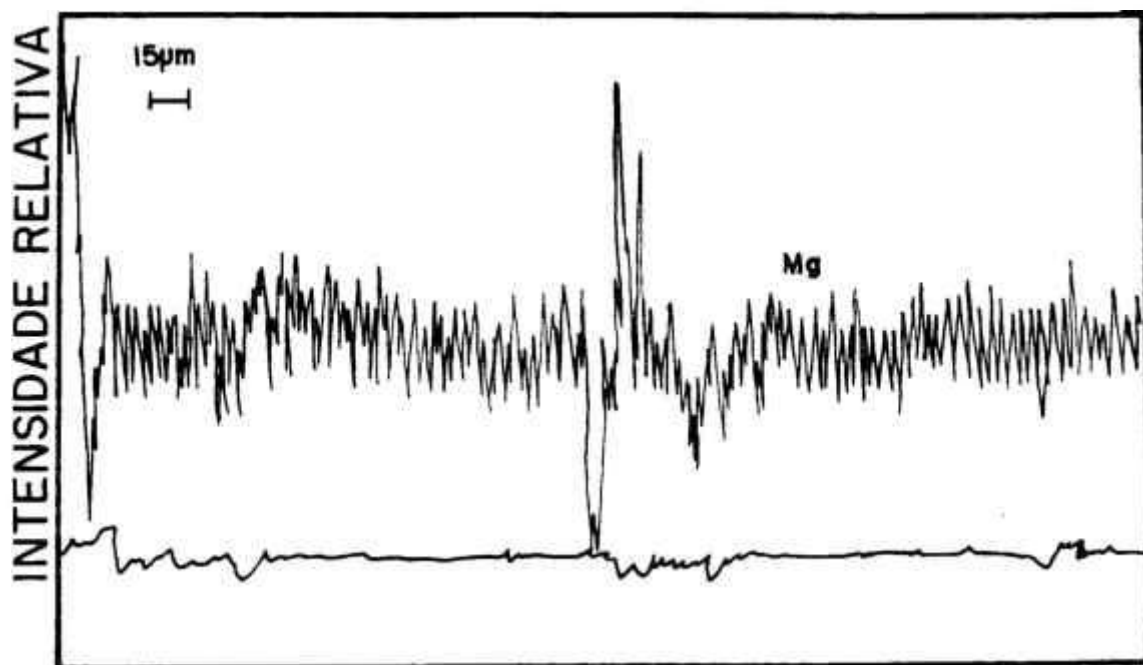


FIGURA 4.14: Resultado da Varredura Mecânica ao longo de uma linha, obtido na Microsonda Eletrônica, para a Zircônia Estabilizada com Magnésia.

O ângulo de descentralização para o semicírculo de mais alta frequência é de $\sim 12^\circ$, enquanto que para o semicírculo dos contornos de grão, oscila entre 16 e 19° , analogamente a outras soluções sólidas à base de zircônia [115-117]. A localização do centro do semicírculo abaixo do eixo real, representa um desvio do processo em estudo, do comportamento típico de Debye. Não há, até o momento, uma explicação conclusiva para este fenômeno. Sabe-se, entretanto, que cada material apresenta um valor característico para o ângulo de descentralização, assim como cada semicírculo, em particular [118].

A variação da frequência dos semicírculos, relativos aos fenômenos inerentes ao eletrólito, com a temperatura, é apresentada na figura 4.15. Os segmentos de reta obtidos representam o comportamento da frequência característica da fase cúbica e de contornos de grão, numa zircônia totalmente estabilizada com magnésia, contendo uma densidade de contornos de grão relativamente baixa. Pode-se observar que os segmentos de reta são aproximadamente paralelos, o mesmo ocorrendo com as resistências específicas. Medidas análogas obtidas anteriormente levaram Kleitz e colaboradores [100] a sugerir que o mesmo tipo de portador de carga está envolvido nos mecanismos de condução intragranular e de bloqueio na região intergranular.

Na figura 4.16 tem-se um exemplo de ajuste dos valores experimentais, realizado para um espectro de impedância complexa registrado a uma temperatura de 452°C . Os " . " representam os valores experimentais e os " x ", os valores calculados. Como pode ser visto, estes programas de resolução numérica permitem obter, além da distribuição de frequência, a envoltória geométrica de cada elemento analisado. O espectro experimental foi obtido para a mesma cerâmica com a qual se obteve o espectro da figura 4.12. A diferença é que para este último utilizou-se eletrodos de prata ao invés de platina. Em princípio os fenômenos relativos ao eletrólito não são sensíveis ao tipo de material empregado como eletrodo, constituindo este um dos recursos possíveis para a identificação do mecanismo responsável por um semicírculo.

As capacitâncias características são, numa primeira aproximação, independentes da temperatura, como mostrado na figura 4.17, para o componente intragranular da condutividade. Em altas temperaturas são introduzidas capacitâncias parasitas, além de efeitos indutivos, pela montagem da célula e pelos equipamentos de medida, que se superpõem aos efeitos capacitivos da amostra. Este gráfico fornece uma idéia dos resultados experimentais que devem ser considerados para efeito de cálculo dos parâmetros característicos. A capacitância intragranular específica (C_k), para a solução sólida cúbica é igual a $4,42 \text{ pF/cm}$. C é a capacitância medida e $k = 1/S$

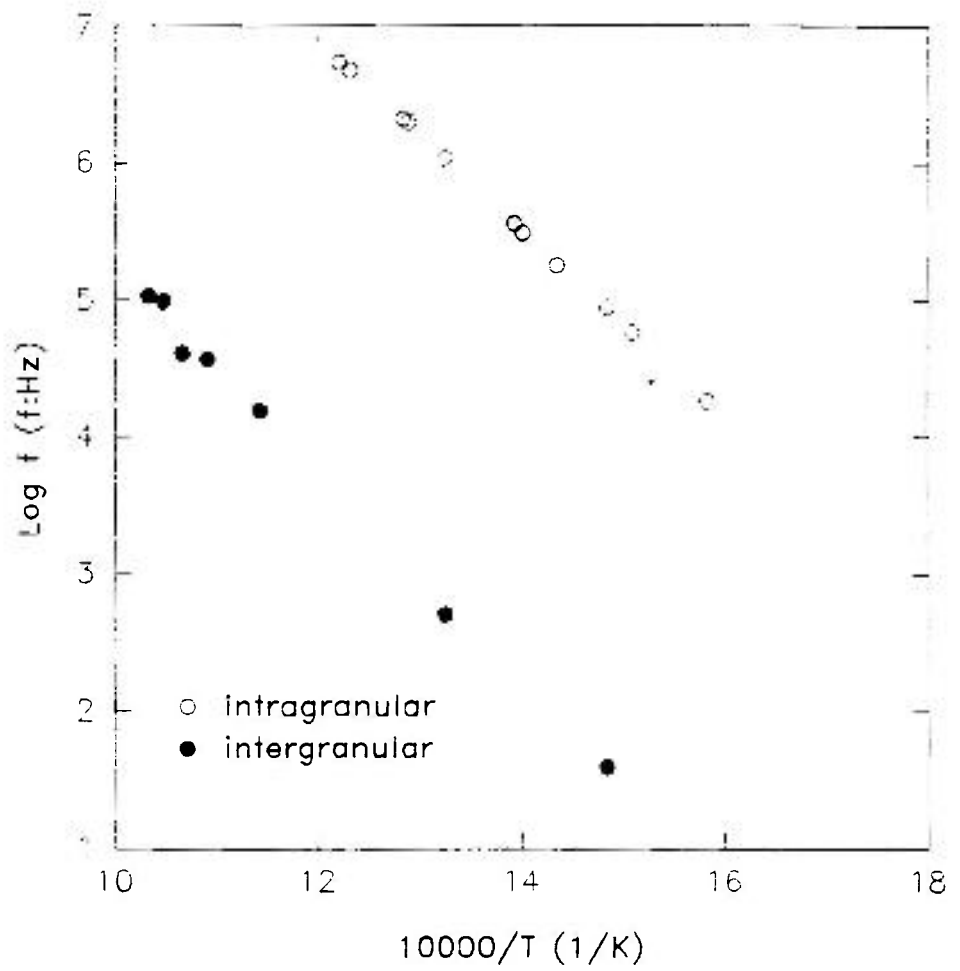


FIGURA 4.15: Variação da Frequência Característica dos Componentes Intra e Intergranular da Condutividade com a Temperatura.

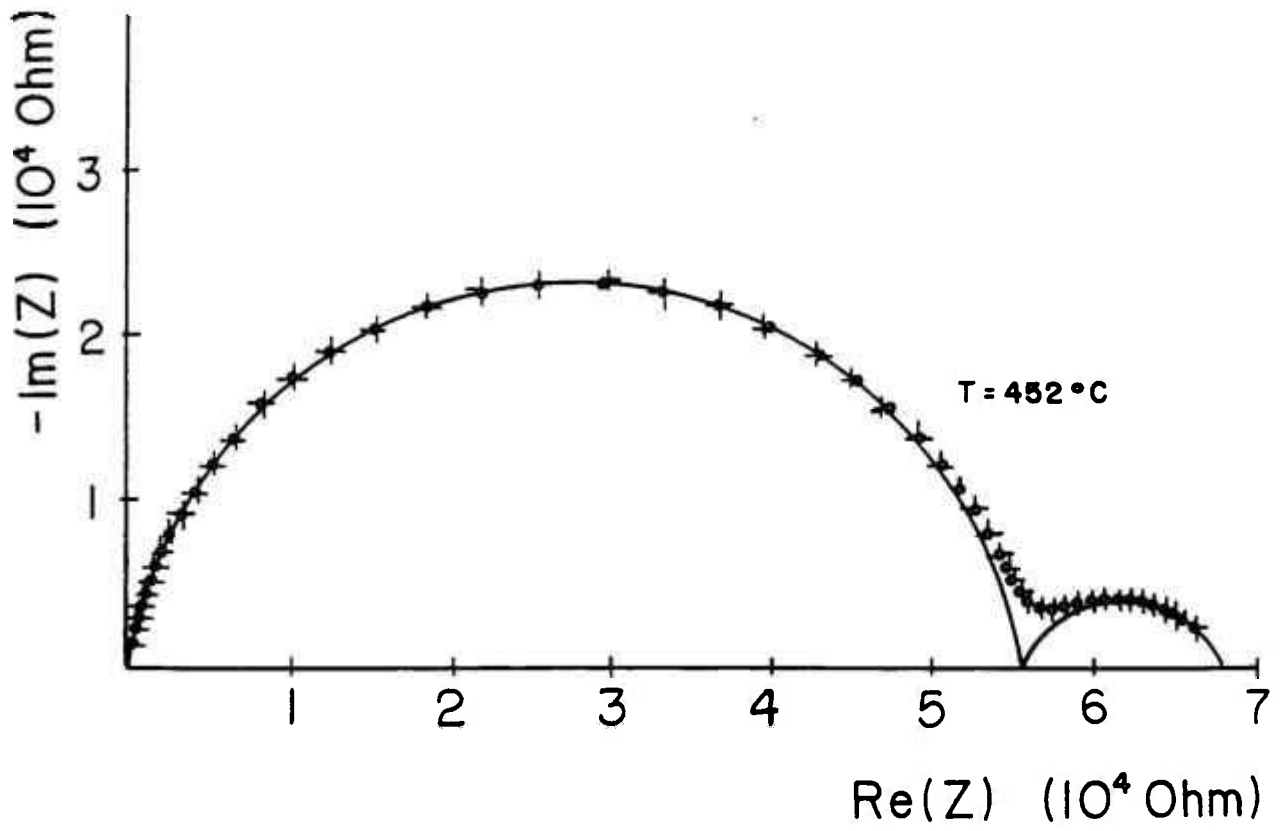


FIGURA 4.16: Exemplo de ajuste de espectros de Impedância Complexa.

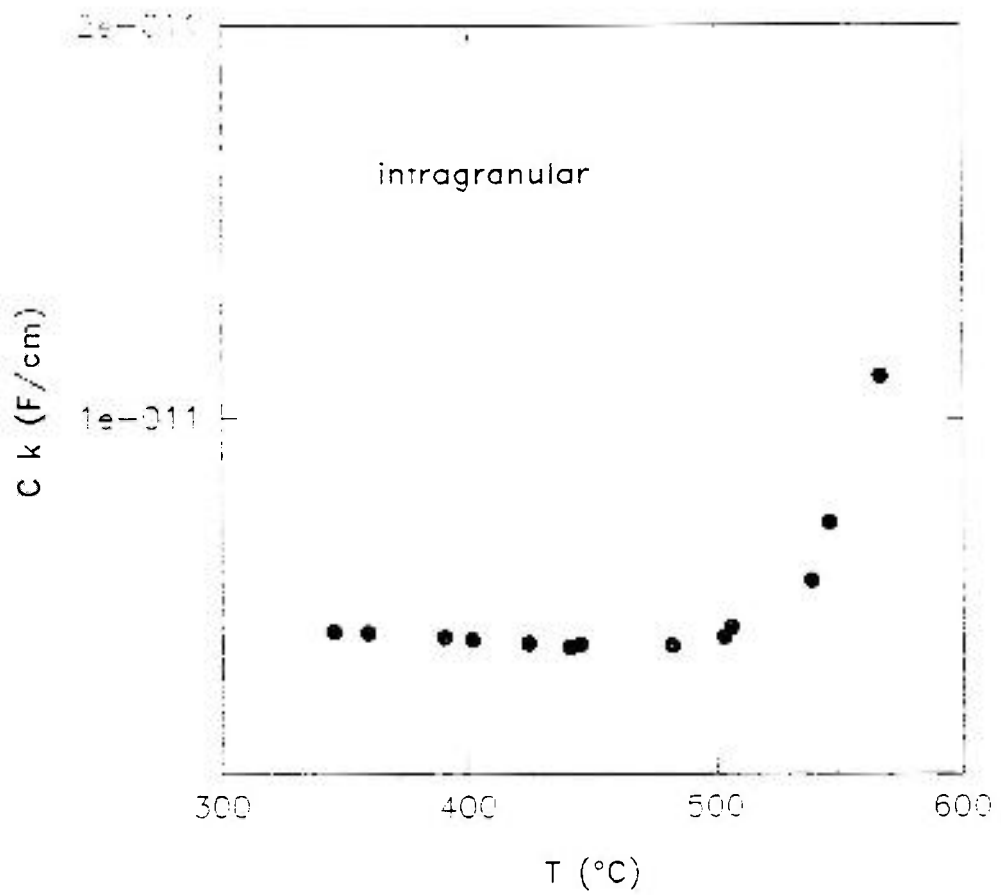


FIGURA 4.17: Variação da Capacitância Específica do Componente Intragranular com a Temperatura.

é a constante da célula, onde l e S correspondem à espessura e à área seccional da amostra, respectivamente. Usando este valor na expressão:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot}{k} \quad (63)$$

é possível estimar para a constante dielétrica (ϵ_r) um valor igual a 50, que concorda em ordem de grandeza com os valores obtidos em mono e policristais à base de zircônia [119,120].

A análise dos parâmetros relativos aos contornos de grão será conduzida de modo a considerar valores normalizados, isto é, para uma espessura igual a 1 cm, e uma área seccional de 1 cm², que serão denominados *parâmetros específicos*. Assim, a capacitância específica dos contornos de grão é de aproximadamente 14,2 nF/cm.

O gráfico de Arrhenius das resistências específicas é mostrado na figura 4.18, onde pode ser visto que a resistência intergranular é inferior à intragranular em toda a região de temperatura de medida, e que esta diferença aumenta com a temperatura. Isto não significa, entretanto, que a condução ocorra preferencialmente ao longo dos contornos de grão, nesta solução sólida. A espessura intrínseca dos contornos de grão em óxidos cerâmicos varia entre 1 e 10 nm [121,122]. Então, para sistemas contendo grãos superiores a 1 µm, a condutividade intergranular intrínseca é algumas ordens de grandeza inferior à condutividade específica.

Alguns dos modelos propostos para se relacionar as resistências medida e intrínseca, em eletrólitos sólidos à base de zircônia, são sucintamente descritos no anexo 2. Estes modelos consideram que em toda a extensão dos contornos de grão há uma fase secundária, geralmente amorfa, uniformemente distribuída. Quando a distribuição da fase secundária é discreta, estes modelos não se aplicam, sendo então mais adequada a análise dos resultados por meio dos modelos de bloqueio parcial (anexo 1).

O comportamento geralmente observado para o fator de bloqueio (α_r), que expressa a razão entre o número de íons bloqueados e a concentração total de portadores de carga, é mostrado na figura 4.19, para o componente intergranular da solução sólida cúbica. Este se caracteriza por ser praticamente constante, em temperaturas não muito elevadas, e por um decréscimo linear a partir de uma temperatura específica, atingindo valores insignificantes acima de 700 °C, neste caso. O valor de α_r na região do patamar representa a fração do

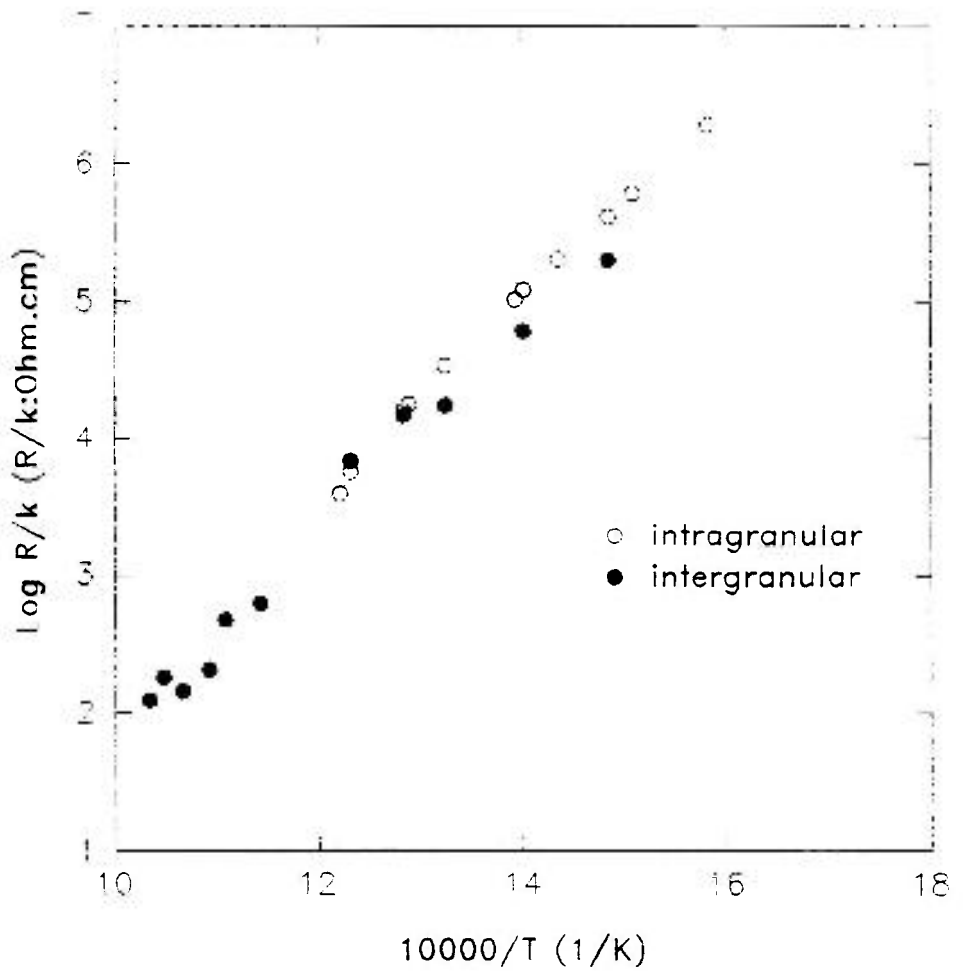


FIGURA 4.18: Gráfico de Arrhenius das Resistências Específicas da Zircônia contendo 13,67% de MgO.

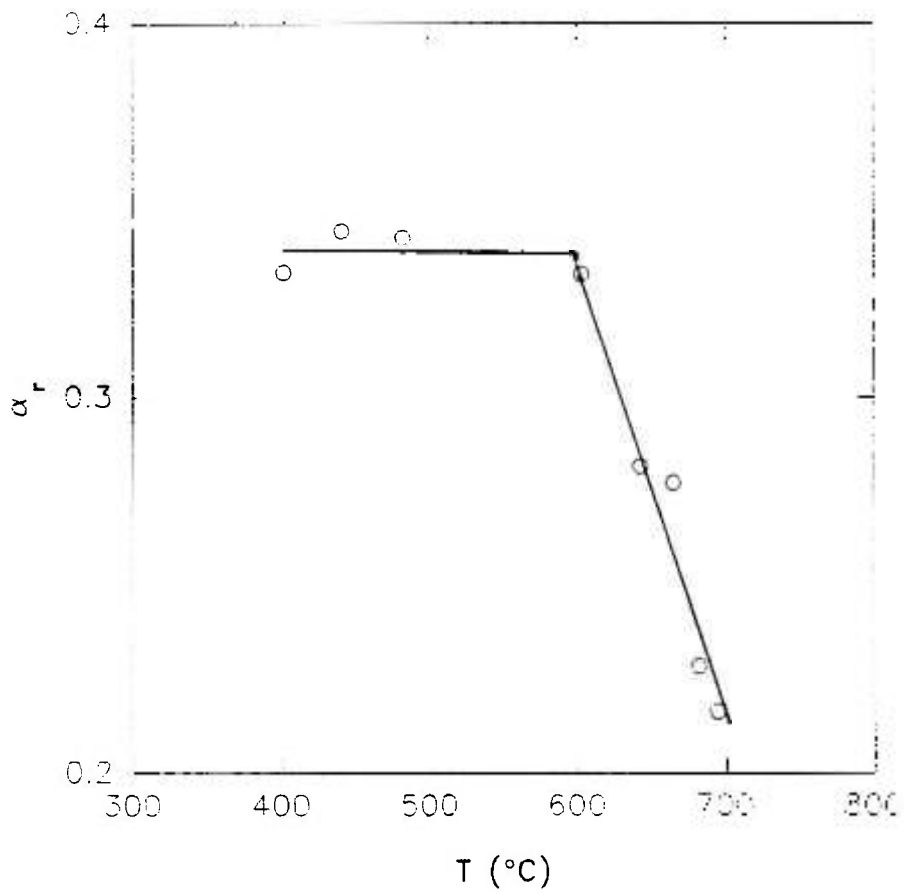


FIGURA 4.19: Evolução do Fator de Bloqueio com a Temperatura.

contorno de grão que contém uma fase secundária. Para a solução sólida cúbica este valor é de ~34%.

A partir do gráfico de Arrhenius (figura 4.18) foram determinadas as energias de ativação dos componentes intra e intergranular da condutividade, respectivamente, 1,35 e 1,45 eV. Estes valores estão dentro da faixa de valores observada por outros pesquisadores, que vai de 0,85 a 1,46 eV (capítulo 2).

4.3.2 Efeito da Concentração de MgO na Condutividade Elétrica da Solução Sólida ZrO_2 : MgO

O eletrólito sólido ZrO_2 : 13,67% de MgO analisado no item anterior é o que apresenta o comportamento mais simples de ser estudado, justamente por não possuir mistura de fases. O processo de condução elétrica foi também examinado em corpos de prova contendo 3,16; 5,14; 6,82 e 11,89% de magnésia. Estes teores foram determinados pelo método de ativação neutrônica, e a incerteza é de aproximadamente 0,05%.

De acordo com o diagrama de fases da figura 2.8 estas composições estão localizadas no campo misto t + c, para a temperatura de sinterização utilizada. A análise por difratometria de raios X, realizada após a medida da condutividade, mostrou que estas amostras contêm a fase monoclinica. Entretanto, após a sinterização, o perfil de difração de algumas destas não exibia as principais reflexões relativas à fase monoclinica. É sabido [123] que soluções sólidas de zircônia-magnésia estão sujeitas à transformação de fase t → m, nas camadas externas de amostras conduzidas a temperaturas próximas ou superiores a 800 °C. Parece, então, que a transformação martensítica ocorreu antes da realização das medidas de impedância complexa, especificamente, durante o tratamento térmico necessário para a fixação do material de eletrodo e eliminação da resina orgânica. Esta é a hipótese mais plausível, uma vez que os gráficos de Arrhenius não exibem qualquer dispersão dos valores experimentais, que foram medidos tanto na descendente quanto na ascendente, em temperaturas entre 300 e 700 °C. Com isto, este tratamento térmico de fixação do eletrodo constituiu-se num envelhecimento térmico, produzindo a decomposição parcial da solução sólida cúbica.

Em materiais bifásicos (t + c), o crescimento mais acelerado dos grãos cúbicos, em relação aos tetragonais, produz uma distribuição bimodal de tamanhos de grão, como pode ser visto na micrografia de varredura da figura 4.20, para a concentração de 5,14% de MgO. Os grãos maiores são mais ricos em soluto, comparativamente aos grãos menores que, por sua vez, possuem uma distribuição mais homogênea de tamanho e quase nenhuma porosidade. A diferença básica na microestrutura destas amostras parcialmente estabilizadas reside na diminuição da fração volumétrica de grãos maiores com o decréscimo no teor do estabilizante. Na micrografia da figura 4.21 pode ser visto que, para a composição de 3,16% de magnésia, há quase que exclusivamente grãos com tamanhos relativamente pequenos.

Todas estas cerâmicas preparadas por mistura de pós possuem aglomerados de magnésio, como mostrado na micrografia da figura 4.22, onde tem-se a imagem de raios X do magnésio, numa amostra contendo 11,89% de MgO.

O perfil de concentração obtido por varredura ao longo de uma linha, para um corpo de prova contendo 6,82% do dopante é mostrado na figura 4.23. Como pode ser visto, além dos aglomerados verifica-se a existência de duas fases com concentrações do dopante suficientemente diferentes para serem observadas na microsonda eletrônica.

A microestrutura destas cerâmicas foi recentemente estudada e observou-se, por microscopia eletrônica de transmissão, que após a sinterização no campo misto t + c, especificamente a 1650 °C, os grãos cúbicos apresentam precipitados finos tetragonais [124]. Por outro lado, cerâmicas totalmente estabilizadas não possuem qualquer dispersão dentro dos grãos cúbicos.

Na figura 4.24 tem-se um exemplo de diagrama de impedância complexa obtido para o corpo de prova contendo 11,89% de MgO, na temperatura de 482 °C. Comparando este diagrama com aquele da figura 4.12, para a mesma temperatura de medida, pode-se ver que este último exibe um semicírculo adicional, localizado entre aqueles dos fenômenos intra e intergranular.

Com o objetivo de obter os parâmetros característicos de cada semicírculo, os diagramas experimentais foram submetidos ao processo de deconvolução, com o auxílio de programas de resolução numérica. Estes programas permitem também simular numericamente um semicírculo. Dentre os diversos recursos matemáticos disponíveis, um que foi utilizado em quase todas as análises, foi realizar a diferença entre dois espectros experimentais, simulados, obtidos por deconvolução ou dois quaisquer dentre estes.

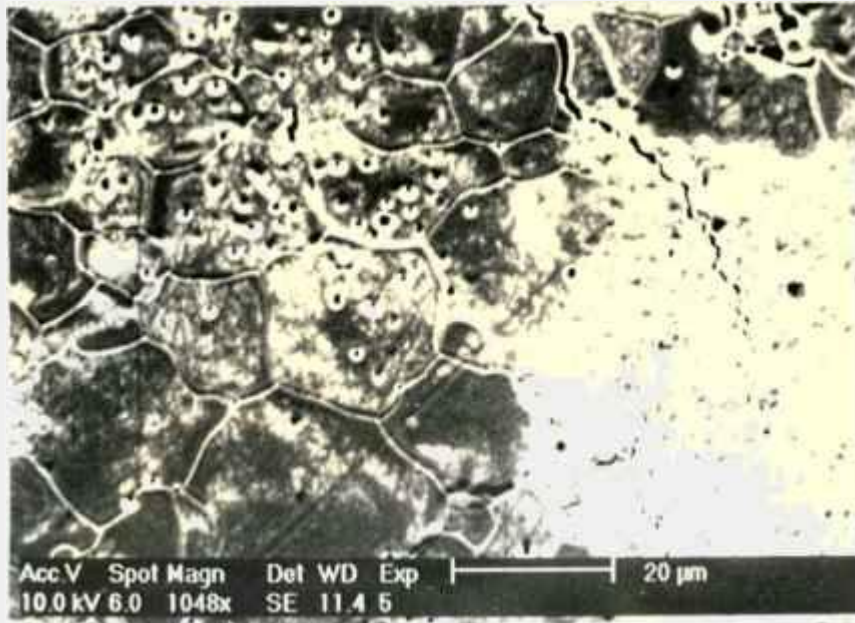


FIGURA 4.20: Micrografia de Varredura da Zircônia Parcialmente Estabilizada contendo 5,14% de MgO.



FIGURA 4.21: Micrografia de Varredura da Superfície de Fratura da Amostra Contendo 3,16% de Magnésia.

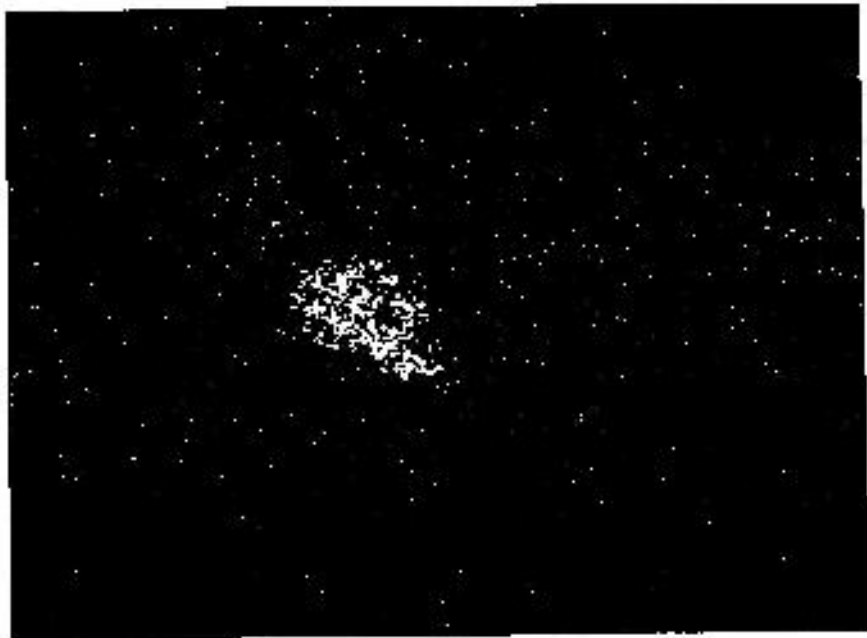


FIGURA 4.22: Imagem de Raios X do Magnésio, na Solução Sólida contendo 11,89% de MgO. Aumento: 180x.

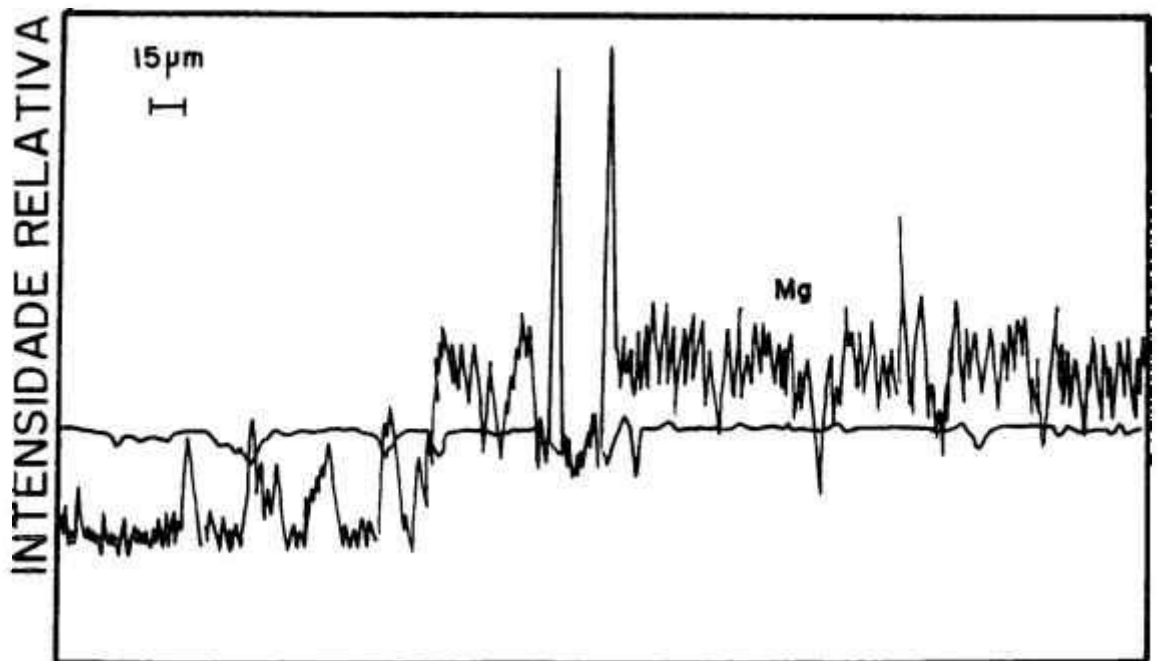


FIGURA 4.23: Resultado da Varredura Mecânica ao longo de uma linha obtido na Microsonda Eletrônica, para a amostra contendo 6,82% de Magnésia.

A análise dos resultados deste item será realizada de modo a caracterizar inicialmente os fenômenos intra e intergranular e, por fim, o semicírculo adicional.

As figuras 4.25 e 4.26 mostram, respectivamente, as variações das resistências específicas e das frequências características com a temperatura, do componente intragranular da condutividade, nas soluções sólidas parcialmente estabilizadas. Para fins comparativos são incluídos os valores obtidos com a amostra totalmente estabilizada. Estes gráficos mostram que há um aumento gradativo na energia de ativação para a condução intragranular, com o aumento no teor do soluto. Normalmente espera-se o comportamento oposto a este, ou seja, com o aumento na concentração dos portadores de carga (vacâncias de oxigênio), deve haver um aumento na condutividade e, nesses casos, é comum ocorrer uma diminuição na energia de ativação do processo [3]. Entretanto, nestas soluções sólidas com concentrações elevadas de defeitos, diversas formas de interação podem ocorrer entre eles, ocasionando uma redução ou na concentração de vacâncias livres para o processo de condução, ou na mobilidade destas, ou ainda em ambas. Estes resultados mostram que mesmo na faixa de concentração onde a solução sólida é parcialmente estabilizada, uma ou mais destas interações intervêm no processo de condução iônica.

O eletrólito sólido contendo 3,16% de magnésia tem um comportamento que se sobressai por apresentar a menor energia de ativação para a condução. Como mostrado na tabela 4.3, o valor obtido para o componente intragranular é consideravelmente pequeno, inferior mesmo ao que geralmente é atribuído à energia de migração da vacância de oxigênio numa matriz de zircônia (0,6-0,7 eV). Isto faz supor que o mecanismo de condução, baseado na migração de vacâncias aniônicas, não é único para esta composição. Infelizmente não dispõe-se de dados experimentais sobre a condução eletrônica, nesta faixa de concentração não muito elevada (<8% MgO). Sabe-se, contudo, que mesmo para a zircônia nominalmente pura, a condutividade eletrônica só é predominante em temperaturas superiores a ≈ 600 °C e, que para concentrações de apenas 1% de Y_2O_3 , torna-se substancial em temperaturas superiores a 900 °C [125].

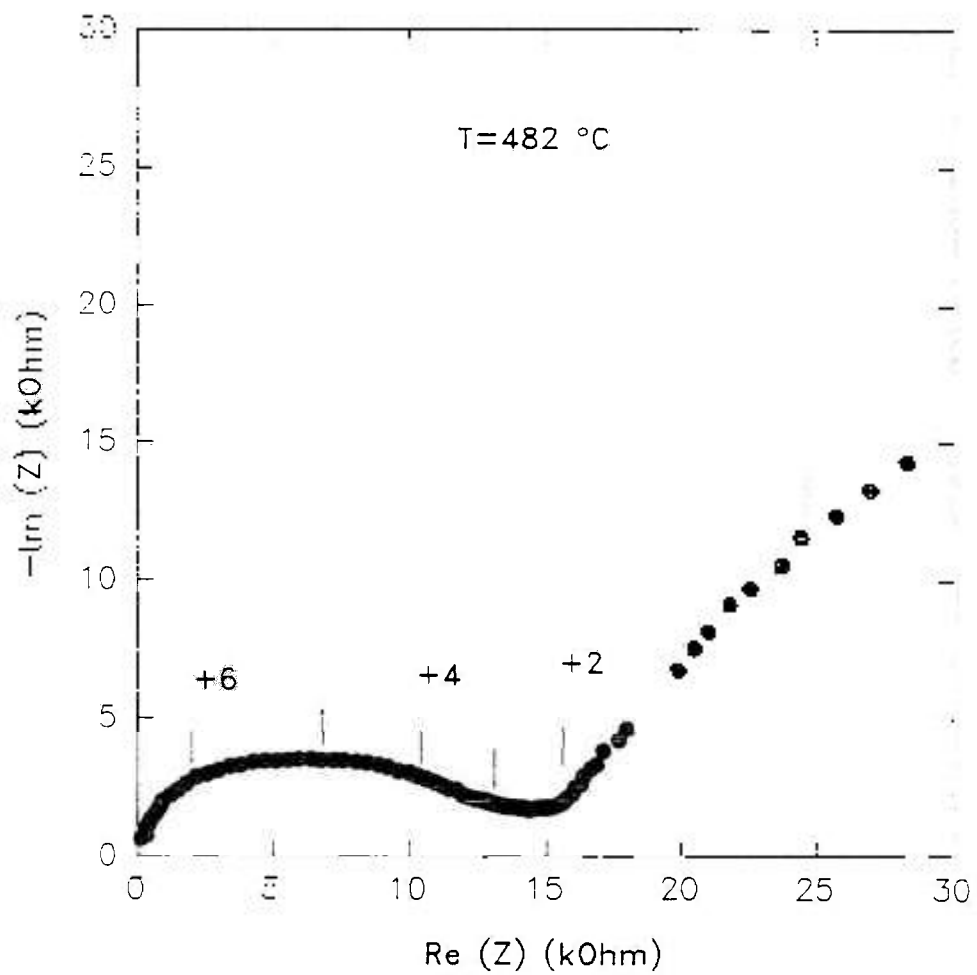


FIGURA 4.24: Diagrama de Impedância do Eletrólito Sólido contendo 11,89% de MgO.

Composição (%mol MgO)	Eg (eV)	Ebl (eV)	Eig (eV)
3,16	0,43	0,67	0,49
5,14	0,79	0,77	0,72
6,82	0,85	0,88	0,85
11,89	1,12	1,17	1,21
13,67	1,35	-	1,45

TABELA 4.3: Valores da Energia de Ativação para os diferentes Componentes da Condutividade, em Soluções Sólidas de Zircônia - Magnésia.

Como esta faixa de composição é pouco conhecida, propor um mecanismo de condução seria meramente especulativo. Apesar disto pode-se dizer que este mecanismo não é único, uma vez que a energia de ativação para a condução relativa ao semicírculo adicional é substancialmente diferente daquela do componente intragranular, e que o semicírculo associado a este fenômeno é predominante em toda a região de temperatura de medida.

Todos os valores que constam na tabela 4.3 foram obtidos por ajuste dos valores experimentais, e os respectivos coeficientes de regressão são superiores a 0,997, exceto para os componentes intergranulares relativos às composições de 3,16 e 5,14% de MgO, cujos coeficientes são, respectivamente, iguais a 0,977 e 0,929. A falta de uma melhor precisão nestes casos foi causada pelo baixo valor do diâmetro do semicírculo deste componente, comparativamente aos dos demais componentes, principalmente em relação ao semicírculo adicional, que é predominante para estas composições.

Apesar da variação na energia de ativação, também pode-se observar na figura 4.25 que os valores assumidos pelas respectivas resistências específicas, a uma temperatura fixa qualquer, diferem por um fator inferior a 10, exceto para a amostra com 3,16% de magnésia. Isto se reflete no gráfico das frequências características (figura 4.26), que representam a “impressão digital” do fenômeno em estudo [126]. A pequena dispersão observada deve-se a uma variação, também relativamente pequena, de composição química do componente intragranular.

Outro aspecto que merece atenção é o fato de não ser observada qualquer mudança de inclinação nestes segmentos de reta, na região de temperatura de medida. De acordo com o que foi exposto no capítulo 2, é comum uma mudança

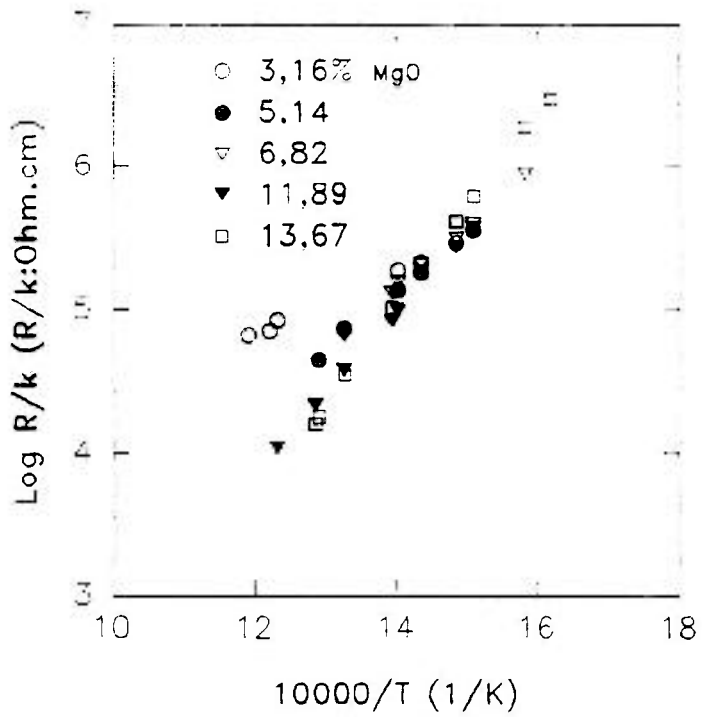


FIGURA 4.25: Resistências Específicas Intragranulares.

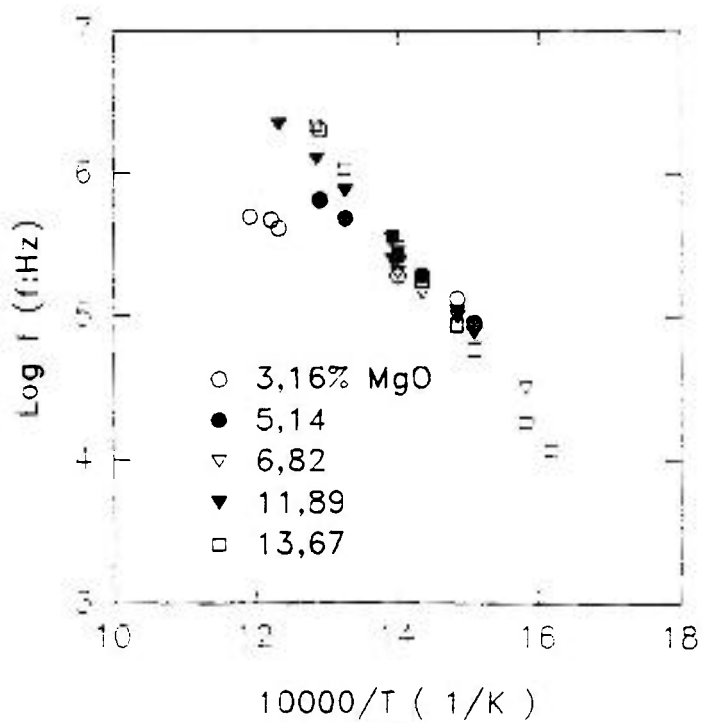


FIGURA 4.26: Frequências Características Intragranulares.

de inclinação nos gráficos de Arrhenius na direção de energias de ativação mais baixas, com o aumento da temperatura. Esta temperatura limiar é normalmente observada em soluções sólidas de $ZrO_2:Y_2O_3$, ocorrendo em geral, em torno de $600^\circ C$, embora seu valor exato seja dependente da pureza dos materiais empregados e das condições de elaboração dos corpos de prova.

Neste caso não foi observada qualquer mudança de inclinação, provavelmente pelo fato desta temperatura limiar estar acima do limite superior de temperatura de medida.

As capacitâncias específicas calculadas podem ser vistas na tabela 4.4. Como esperado, não há uma variação significativa com a composição, já que os valores da constante dielétrica dos polimorfos não são muito diferentes, exceto para a estrutura monoclinica, cujo valor é cerca de metade daquele da estrutura cúbica [127].

COMPOSIÇÃO (% MgO)	(Ck)g (pF/cm)	(Ck)bl (10pF/cm)	(Ck)ig (nF/cm)
3,16	4,50	4,53	4,81
5,14	4,60	5,19	4,86
6,82	5,25	5,64	6,24
11,89	5,65	8,95	8,33
13,67	4,42	-	14,2

TABELA 4.4: Valores das Capacitâncias Específicas para os diferentes Componentes da Condutividade, em Soluções Sólidas de Zircônia-Magnésia.

De posse dos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial (k/R_0), para as diversas soluções sólidas, foram calculados por interpolação/extrapolação, dos resultados experimentais, as isotermas do inverso da resistência específica (figura 4.27), para temperaturas entre 300 e $1000^\circ C$. Os fatores pré-exponenciais são mostrados na tabela 4.5.

Para o cálculo das resistências admitiu-se que a temperatura limiar para a mudança de inclinação nos gráficos de Arrhenius, está acima de $1000^\circ C$. Esta hipótese é baseada em trabalhos científicos de outros pesquisadores [65,128],

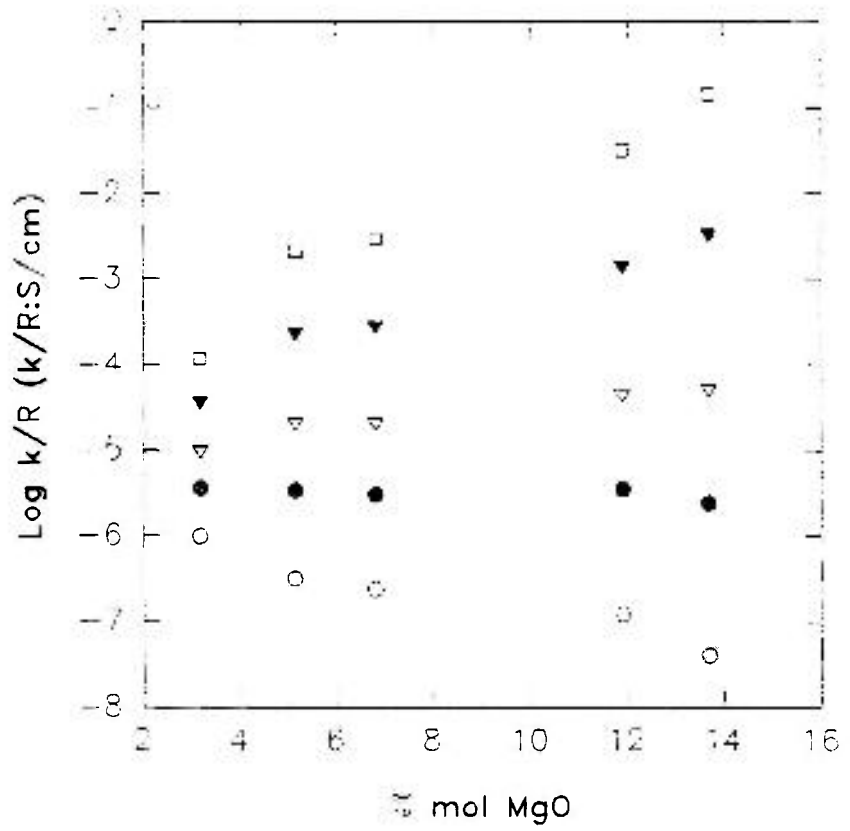


FIGURA 4.27: Variação do Inverso Da Resistência Específica com a Concentração de Magnésia. ○ -300; ● -400; ▽ -500; ▼ -700 e □ -1000 °C.

que realizaram medidas de condutividade em temperaturas ainda mais elevadas, sem ter observado este efeito.

COMPOSIÇÃO (% mol MgO)	k / Rog (S/cm)	k / Robl (S/cm)	k / Roig (S/cm)
3,16	$5,92 \times 10^{-3}$	$6,45 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$
5,14	2,793	$6,09 \times 10^{-1}$	$6,57 \times 10^{-1}$
6,82	6,711	3,745	7,874
11,89	$8,696 \times 10^2$	$2,39 \times 10^3$	$8,19 \times 10^3$
13,67	$3,268 \times 10^4$	-	$3,57 \times 10^5$

TABELA 4.5: Valores do Fator Pré-exponencial para os diferentes Componentes da Condutividade, em Soluções Sólidas de Zircônia-Magnésia.

Ao contrário do comportamento geralmente verificado em eletrólitos sólidos à base de zircônia, a condutividade intragranular não exibe um valor máximo, na região próxima do contorno entre os campos misto $t + c$ e cúbico. Pode-se observar dois tipos básicos de comportamento. Em baixas temperaturas há um decréscimo na condutividade intragranular com o aumento na concentração do dopante, enquanto que em altas temperaturas ($>500^\circ\text{C}$), ocorre o oposto. Este comportamento pode ser explicado se for considerada a formação de pares impureza-vacância, que é o tipo mais simples de aglomerado que pode ser formado nessas cerâmicas. Ao ficar ligada a um cation dopante, a vacância de oxigênio deixa de participar do processo de condução reduzindo, desta forma, a concentração de vacâncias livres. Além disso, em soluções sólidas concentradas as interações entre defeitos deve facilmente provocar uma diminuição na mobilidade das vacâncias aniônicas. À medida que aumenta-se a temperatura, uma concentração gradativamente maior de portadores de carga supera a energia de ligação do par, voltando a contribuir para o processo de condução. A região de temperatura em que ocorre a liberação das vacâncias aniônicas depende, fundamentalmente, da energia de ligação do dipolo. Para o par $(\text{MgZr}''-\text{V}\ddot{\text{O}})^{\times}$ esta energia de ligação é consideravelmente elevada, 1,19 eV

[129], comparativamente ao dipolo ($Y_{Zr'}-V_{\ddot{O}}$)^{*}, observado em soluções sólidas de $ZrO_2: Y_2O_3$, cujo valor é igual a 0,28 eV [129]. Esta alta energia de ligação pode ser a responsável por uma elevada temperatura limiar para a mudança de inclinação nos gráficos de Arrhenius da zircônia-magnésia. Assim, é de se esperar que o par impureza-vacância exerça uma maior influência nas cerâmicas contendo MgO como estabilizante.

Um modelo baseado na influência de defeitos dipolares na condutividade iônica, foi proposto por Kilner e Steele [3], para explicar o comportamento observado em soluções sólidas à base de céria. Na faixa de concentração diluída há uma concordância entre as previsões e as características observadas experimentalmente. Na região de altas concentrações de soluto existem alguns aspectos discordantes. Considerando que os eletrólitos sólidos à base de zircônia necessitam de altas concentrações de dopante para a sua estabilização e, tendo em conta que estes raramente são monofásicos, alguns pesquisadores consideram este modelo muito simplificado e inadequado para descrever o comportamento elétrico destas cerâmicas. Em favor deste argumento tem-se o fato que em algumas destas soluções sólidas a energia de ligação do par é suficientemente pequena para que este tipo de defeito possa ser considerado como minoritário e, dependendo da região de temperatura de medidas, o seu efeito possa ser desprezado.

Para a zircônia-magnésia, tendo em vista a alta energia de ligação do par e o conjunto de resultados mostrados, pode-se supor que o dipolo ($Mg_{Zr''}-V_{\ddot{O}}$)^x deve interferir, ao menos em temperaturas não muito elevadas, no processo de condução iônica.

Na tabela 4.6 são expostos os valores da condutividade intragranular calculados por interpolação/extrapolação dos resultados experimentais, para a temperatura de 1000 °C.

COMPOSIÇÃO (% mol MgO)	σ_g (S/cm)
3,16	$1,17 \times 10^{-4}$
5,14	$2,09 \times 10^{-3}$
6,82	$2,96 \times 10^{-3}$
11,89	$3,17 \times 10^{-2}$
13,67	$1,43 \times 10^{-1}$

TABELA 4.6: Valores da Condutividade Intragranular a 1000 °C.

O comportamento observado em outras soluções sólidas à base de zircônia mostra que em torno de 1000 °C o componente intergranular é desprezível. Por isso é comum a comparação entre resultados de condutividade total, medidos por técnicas *dc* ou *ac* a uma frequência fixa, com os da condutividade intragranular medidos por impedância complexa, em temperaturas ≥ 1000 °C. Comparando o valor da condutividade da tabela 4.6, com aquele da tabela 2.5 para a amostra cúbica, tem-se que o primeiro é pelo menos uma ordem de grandeza superior ao segundo. Esta diferença pode estar relacionada com a pureza do material utilizado neste trabalho.

As variações das resistências específicas e das frequências características destes eletrólitos sólidos com a temperatura, são mostradas nas figuras 4.28 e 4.29, respectivamente. Nestes e nos demais gráficos que refletem o comportamento de um parâmetro específico das medidas de impedância complexa, serão incluídos os resultados obtidos para o eletrólito contendo 3,16% de MgO, apesar de haver indicações do mecanismo de condução não ser único. Como pode ser visto, o comportamento exibido pelas duas soluções sólidas de maior concentração do estabilizante é bastante parecido e, como mostrado na tabela 4.3, a variação da energia de ativação também é análoga à do componente intragranular, ou seja, a energia de ativação aumenta com o teor do soluto. Ainda nesta tabela pode-se ver que para concentrações não muito elevadas de MgO (<8%) a energia de ativação deste componente é igual ou inferior à do intragranular. Isto significa que nestas soluções sólidas os contornos de grão podem ser considerados mais “limpos” do que quando o dopante está presente em altas concentrações, ou seja, há menos porosidade intergranular ou a quantidade de impurezas precipitadas é menor. Em concordância com a microestrutura observada, a diminuição na fração volumétrica de poros parece ser um dos fatores responsáveis pela redução na energia de ativação do componente intergranular em relação ao intragranular, desde que o primeiro exerça um efeito mais importante na condutividade que o segundo. Esta hipótese também concorda com as previsões teóricas de Brailsford e Hohnke [112].

As capacitâncias específicas, tabela 4.4, aumentam com o teor de magnésia. Este resultado é esperado, pois os grãos com simetria cúbica assumem tamanhos muito maiores do que aqueles com simetria tetragonal ou monoclinica, havendo então uma redução na área intrínseca dos contornos de grão.

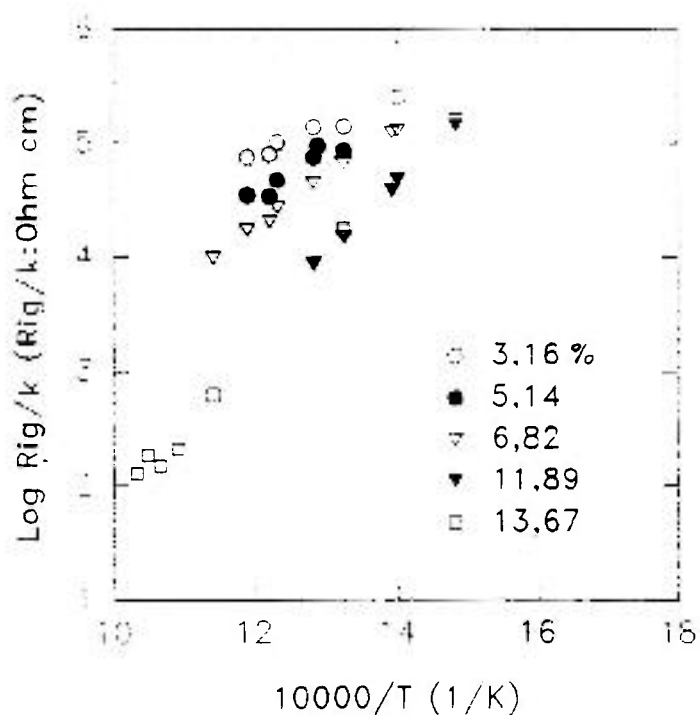


FIGURA 4.28: Variação com a Temperatura da Resistência Intergranular .

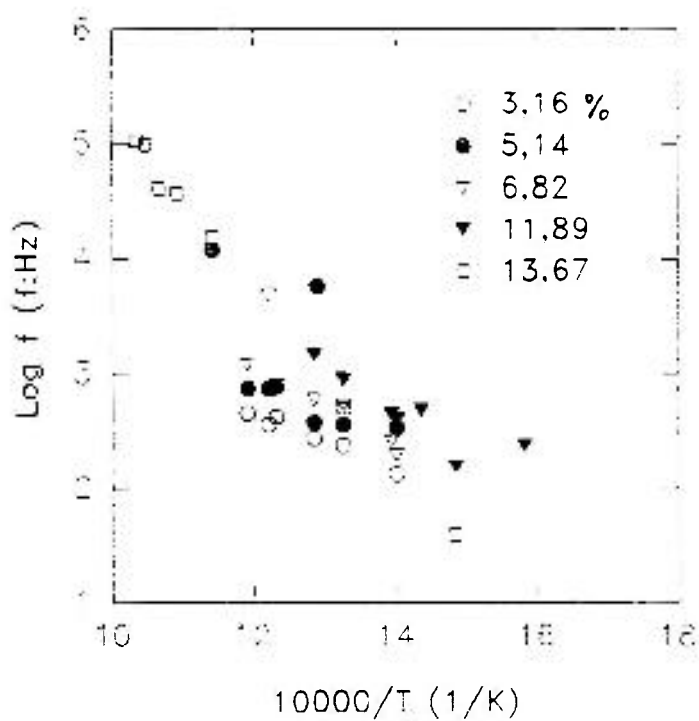


FIGURA 4.29: Variação da Frequência Intergranular com a Temperatura.

A partir dos valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial, foi calculada por interpolação/extrapolação a variação da resistência específica intergranular com a composição, para diversas temperaturas, compreendidas entre 300 e 1000 °C. As isotermas do inverso das resistências específicas são mostradas na figura 4.30. O comportamento observado é semelhante ao do componente intragranular. Em temperaturas >400°C há uma redução na resistência específica com a composição, e isto se acentua com o aumento da temperatura.

A variação das frequências características dos semicírculos observados isoladamente para o corpo de prova contendo 11,89% de MgO, é mostrada na figura 4.31. Os segmentos de reta são aproximadamente paralelos, fazendo supor, então, que a mesma entidade responsável pelo mecanismo de condução, nestas cerâmicas, está envolvida no mecanismo relativo ao semicírculo adicional. Nas demais soluções sólidas parcialmente estabilizadas o comportamento é análogo. Será utilizado o símbolo “ex” para designar este semicírculo.

A variação das resistências específicas também ocorre paralelamente entre os componentes do eletrólito, como mostrado na figura 4.32.

Na figura 4.33 tem-se o comportamento da frequência característica deste semicírculo com a temperatura, para diversos teores de MgO. Há uma evolução para frequências mais elevadas com a composição.

O semicírculo extra apresenta ainda as seguintes características:

- é predominante em amostras com composições não muito elevadas;
- o ângulo de descentralização é de $\approx 24^\circ$;
- a capacitância específica também apresenta uma evolução com a composição (tabela 4.4);
- a resistência específica diminui com a concentração de MgO (figura 4.34), e
- não é observado em cerâmicas totalmente estabilizadas.

A variação da resistência específica associada a este semicírculo com a concentração de MgO é mostrada na figura 4.35, para a temperatura de 441 °C. Como pode ser visto, a resistência específica cresce rapidamente com a diminuição da concentração do estabilizante, ou seja, quando a fase cúbica torna-se minoritária. Baseado em todas estas características pode-se supor que o semicírculo extra está, de alguma forma, relacionado com a fase monoclinica.

Em soluções sólidas de $ZrO_2:Y_2O_3$ totalmente estabilizadas, observou-se que a faixa de frequência localizada entre aquelas dos fenômenos intra e

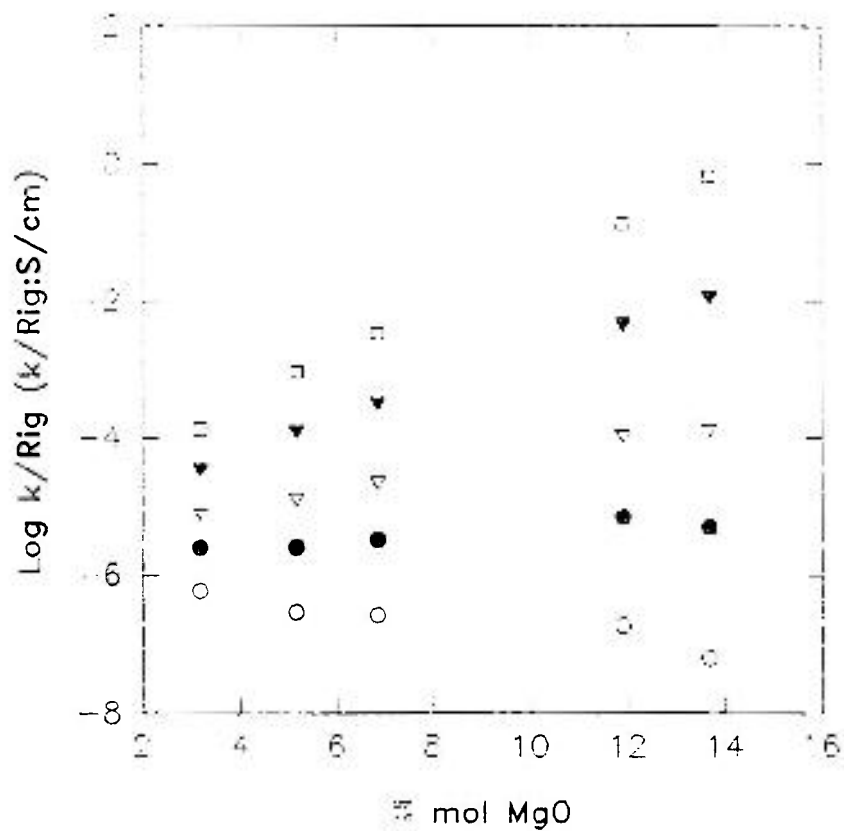


FIGURA 4.30: Evolução do Inverso da Resistência Específica Intergranular com o teor de MgO. ○ -300; ● -400; ▽ -500; ▼ -700 e □ -1000 °C.

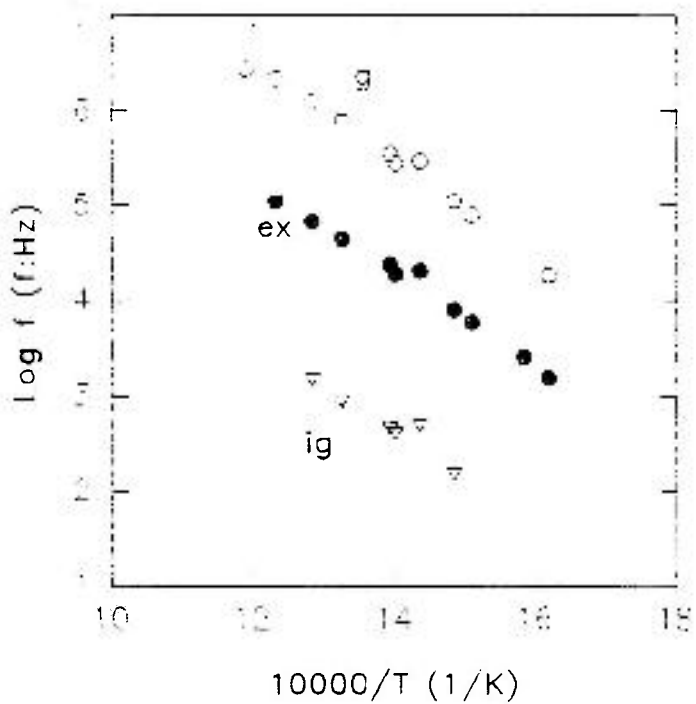


FIGURA 4.31: Espectro de Frequência dos Componentes da Amostra 11,89% MgO.

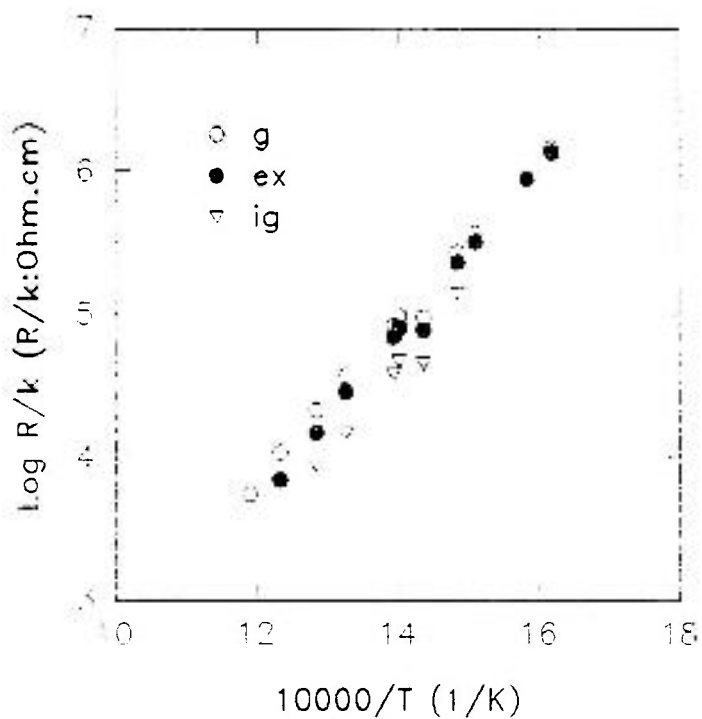


FIGURA 4.32: Variação com a Temperatura das Resistências Específicas da Solução Sólida contendo 11,89% MgO.

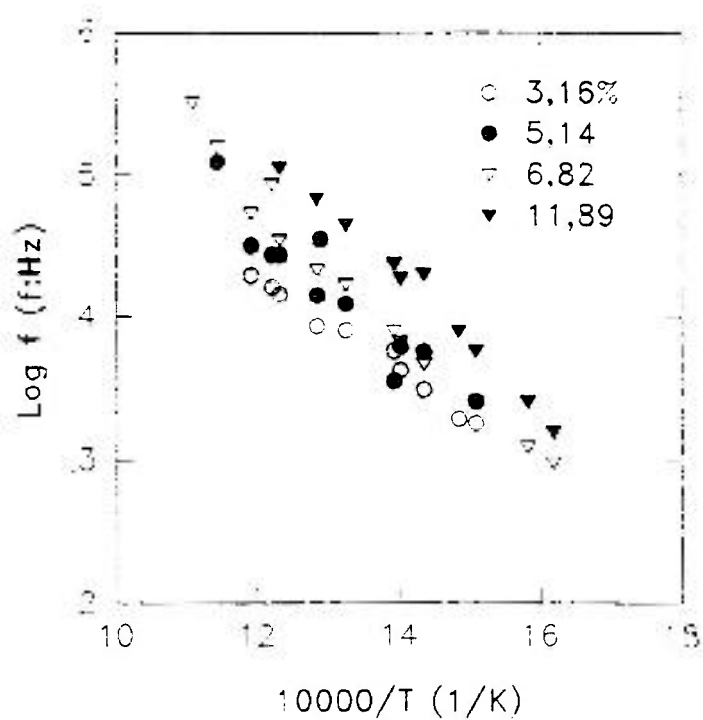


FIGURA 4.33: Evolução da Frequência Característica do Componente Adicional com a Temperatura para Soluções Sólidas Parcialmente Estabilizadas.

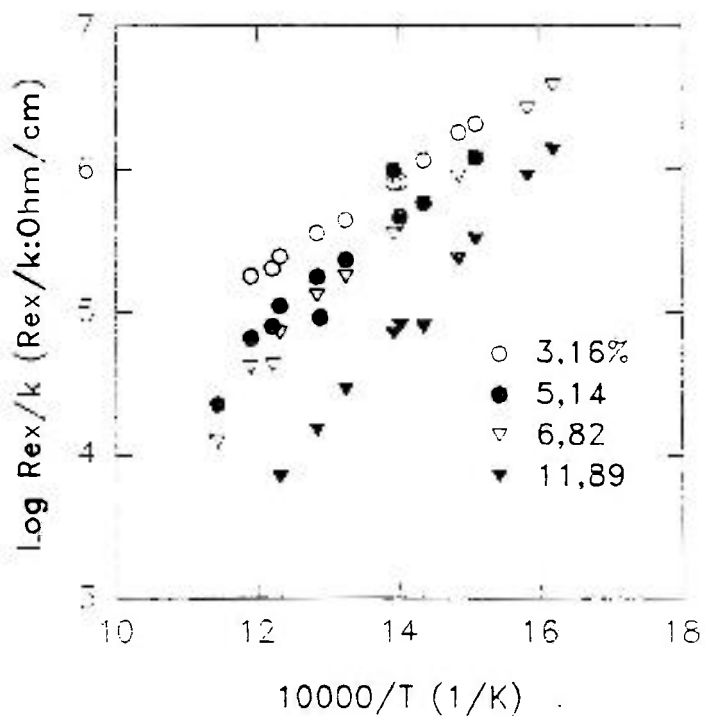


FIGURA 4.34: Resistência Específica do Componente de Bloqueio Adicional.

intergranular, é freqüentemente susceptível a “defeitos microestruturais” capazes de dar origem a uma resistência elétrica extra, e que portanto, representam bloqueios para o processo de condução através do eletrólito. Estes defeitos são : poros [113], trincas [130] e microtrincas [131].

Foi também nesta faixa de freqüência que Bonanos e Butler [103] observaram a relaxação da fase monoclinica em monocristais de $ZrO_2: Y_2O_3$. Algumas das características do semicírculo correspondente são semelhantes àquelas do semicírculo adicional, ou seja, possui uma forma alargada e o ângulo de descentralização é aproximadamente o mesmo.

Considerando tudo o que foi exposto acima pode-se relacionar o semicírculo adicional com a presença da fase monoclinica, nas soluções sólidas parcialmente estabilizadas. Seria entretanto conveniente confirmar esta hipótese com a realização de medidas de impedância complexa em amostras monocristalinas de $ZrO_2:MgO$.

A condutividade dos diferentes polimorfos na zircônia é tal que :

$$\sigma_m \ll \sigma_c \leq \sigma_t$$

onde σ_m , σ_c e σ_t representam o componente iônico da condutividade nas fases m, c e t, respectivamente. A baixa condutividade na fase monoclinica se deve, numa primeira aproximação, a uma pequena concentração de portadores de carga. Num sólido policristalino onde coexistem diferentes fases, a contribuição de cada uma delas é representada por uma resistência específica, mas a sua identificação depende da freqüência característica, como já foi visto. Em termos do espectro de impedância complexa, a separação de dois semicírculos só é possível quando a razão entre as freqüências características for superior a 10 [79].

O processo relacionado com o semicírculo intergranular foi tratado como um bloqueio à migração dos íons oxigênio, no item anterior. Analogamente pode-se tratar a condução através da fase monoclinica como um fenômeno de bloqueio adicional. Esta hipótese se justifica pois a resistência extra, imposta pelo processo de condução nos grãos que adotam esta simetria, representa uma diminuição na condutividade do eletrólito.

Os resultados obtidos para o semicírculo adicional exibem propriedades de bloqueio dos portadores da carga, semelhantes em natureza àquelas do componente intergranular, mas com uma freqüência característica própria.

As expressões que descrevem o processo de bloqueio em sistemas cerâmicos contendo apenas dois elementos relativos ao eletrólito, no espectro de

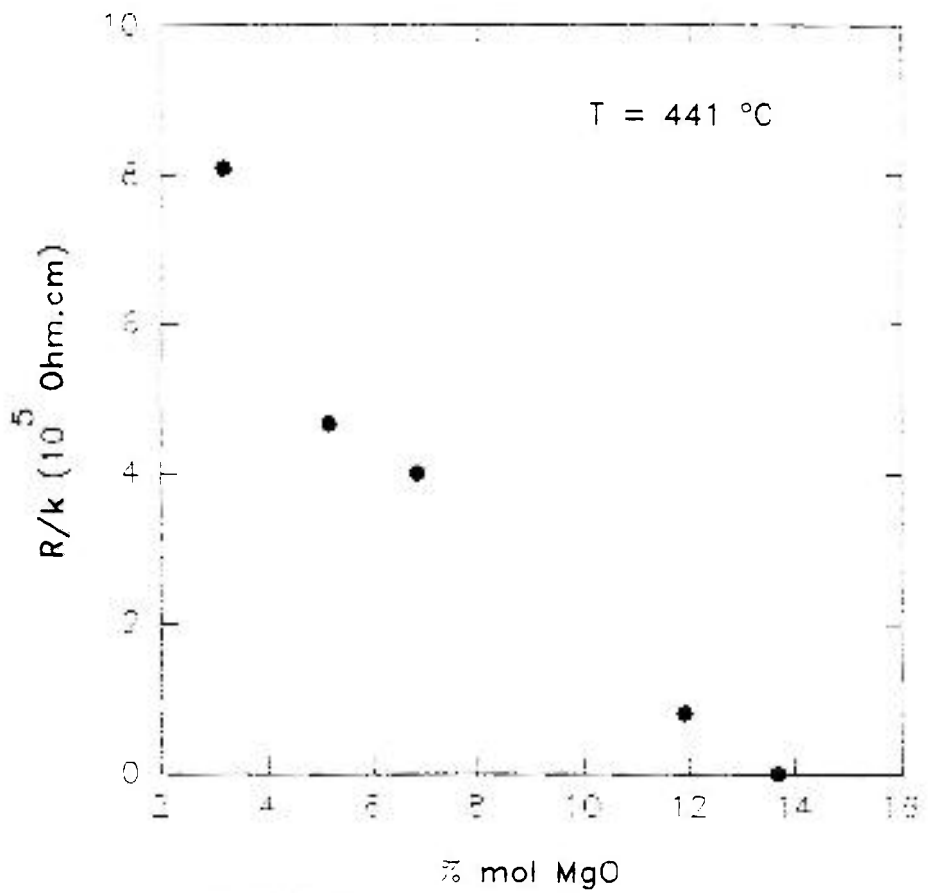


FIGURA 4.35: Evolução da Resistência Específica do componente adicional com o teor de MgO.

impedância complexa, são fornecidas no anexo 1. Dessemond [115] generalizou o modelo de bloqueio paralelo para explicar situações onde defeitos microestruturais são responsáveis por uma relaxação adicional (anexo 3).

Dando seqüência à análise dos resultados, serão utilizados o modelo de Schouler para a solução sólida cúbica, e a generalização de Dessemond para as soluções sólidas parcialmente estabilizadas.

No item anterior foi visto que o comportamento típico do fator de bloqueio consiste de dois segmentos de reta. Em baixas temperaturas este é constante, e é este o valor normalmente utilizado para fins comparativos. Deste modo, foi calculado o fator de bloqueio a uma temperatura de 400°C, para as diversas soluções sólidas. O resultado, mostrado na tabela 4.7, evidencia um aumento no bloqueio aos íons oxigênio com o aumento da concentração de MgO, na região intergranular. Para composições inferiores a 11,89% de magnésia, o bloqueio exercido pela fase intergranular pode ser desprezado. Considerando que todas estas cerâmicas foram confeccionadas partindo de materiais relativamente puros, e sem qualquer alteração da rotina de preparação dos corpos de prova, não há razão para supor que o aumento no fator de bloqueio esteja relacionado com a formação ou precipitação de uma fase secundária, de menor condutividade, na região intergranular.

CONCENTRAÇÃO DE MgO (% mol)	α Rig	α Rex
3,16	0,023	0,857
5,14	0,054	0,768
6,82	0,049	0,741
11,89	0,116	0,457
13,67	0,325	--

TABELA 4.7: Valores do Fator de Bloqueio para os Componentes Intergranular e Adicional.

Este resultado corrobora a hipótese de decréscimo da mobilidade dos portadores de carga com o aumento da concentração de MgO.

Nesta mesma tabela são mostrados os valores calculados para o fator de bloqueio relacionado com o semicírculo adicional. Nas soluções sólidas parcialmente estabilizadas o bloqueio exercido por este componente é predominante.

Para concentrações de MgO não muito elevadas (<8%) os perfis de difração de raios X evidenciam as principais reflexões da fase monoclinica, mesmo antes do tratamento térmico de fixação do material do eletrodo. Nestas soluções sólidas é mais simples imaginar o sólido como constituído por uma fase majoritária pouco condutora, e uma fase minoritária altamente condutora. Para composições $\geq 8\%$ de MgO os resultados de difração de raios X não exibem as principais raias da fase monoclinica, antes do referido tratamento térmico. Nestas situações pode-se descrever a cerâmica como constituída por uma fase majoritária (tetragonal e/ou cúbica) altamente condutora, e de uma fase minoritária que representa um bloqueio à migração dos portadores de carga.

Os valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais dos três componentes do eletrólito em função da composição, estão representados nas figuras 4.36 e 4.37, respectivamente. O comportamento de ambos é similar, isto é, aumentando a concentração de MgO há um aumento gradativo na energia de ativação e no fator pré-exponencial.

A figura 4.38 mostra que estes dois parâmetros se relacionam linearmente. Isto significa que o aumento da concentração de portadores de carga é acompanhado de uma redução na mobilidade destes.

Pode-se notar também, nesta figura, que aparentemente não há qualquer enriquecimento da região intergranular com a formação ou precipitação de fases secundárias isolantes, caso contrário seria observada uma mudança de inclinação, na direção de energias de ativação ainda mais elevadas, em altas concentrações.

Estas características concordam parcialmente com as previsões de Kilner e Steele [3], para a faixa de concentrações não diluídas, onde a dependência da energia de ativação com a concentração é expressa por um coeficiente angular igual a 6 eV/mol. Os segmentos de reta da figura 4.36 possuem coeficientes angulares entre 7 e 8 eV/mol. Outras duas questões devem ser lembradas: 1- este modelo assume que em altas concentrações há a formação de microdomínios de uma fase ordenada. No sistema zircônia-magnésia a formação de microdomínios ainda é um aspecto em estudo. A formação da fase $Mg_2Zr_5O_{12}$ acontece em situações não triviais, e há indicações de que as características cristalográficas são dependentes deste processo. 2- ainda de acordo com este modelo o comportamento geral da condutividade é dominado

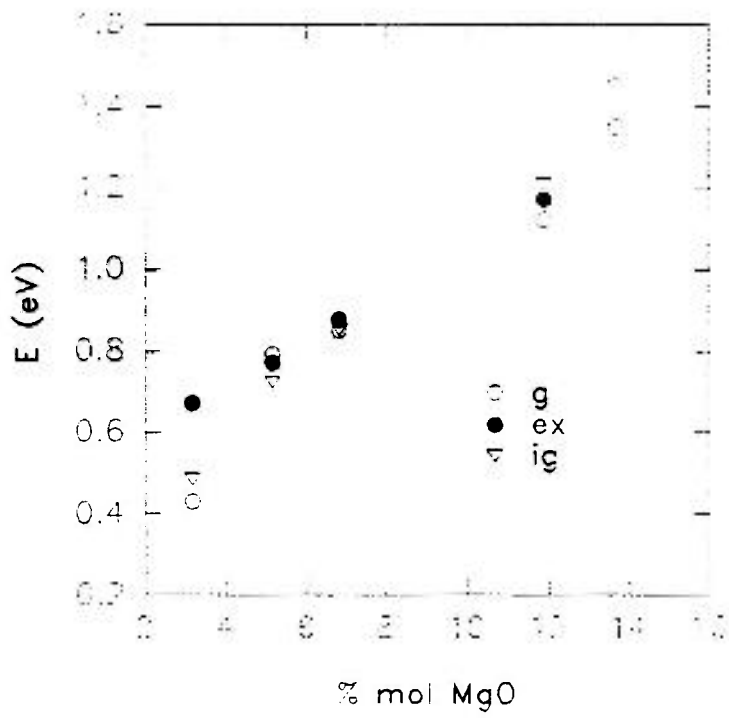


FIGURA 4.36: Evolução da Energia de Ativação dos componentes da Solução Sólida Zircônia-Magnésia com a composição.

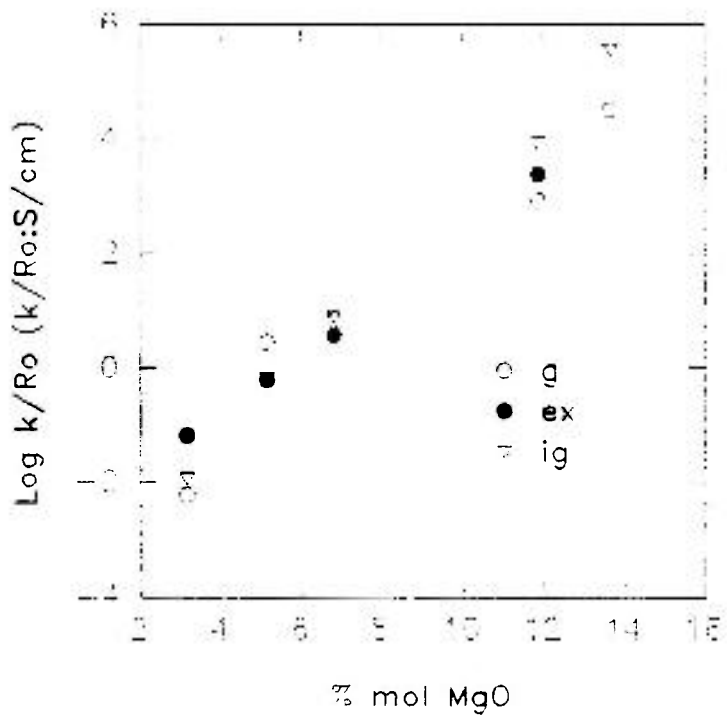


FIGURA 4.37: Evolução do Fator Pré-exponencial com a Composição.

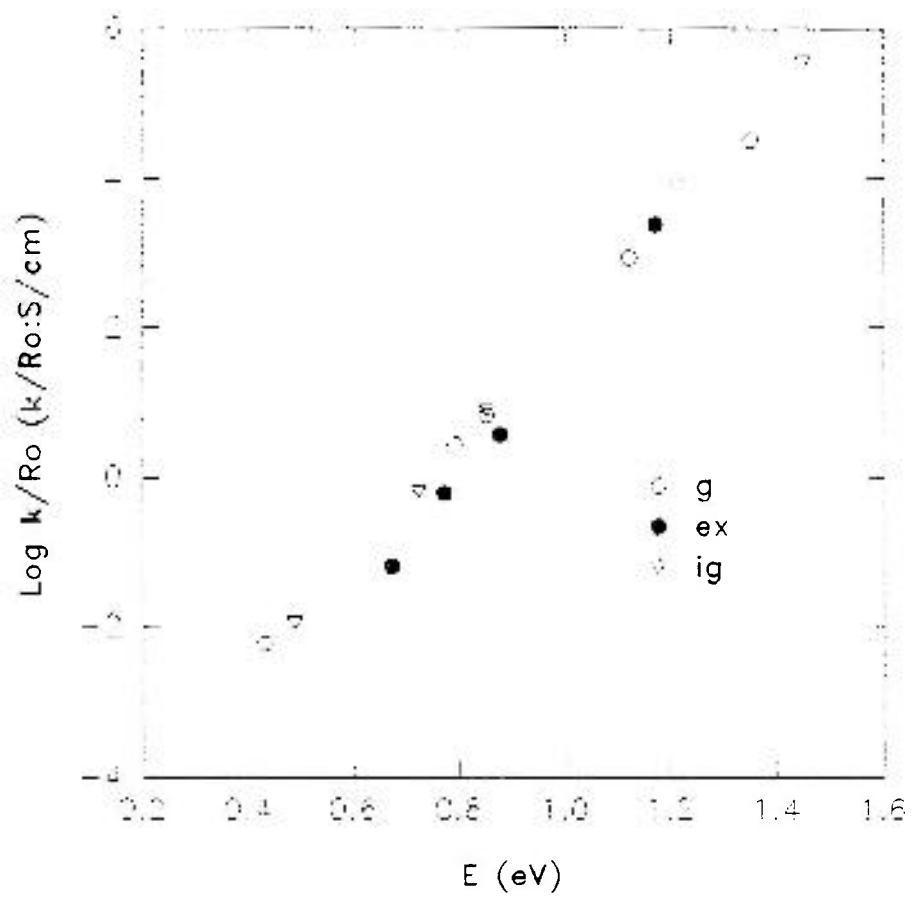


FIGURA 4.38: Relacionamento entre a Energia de Ativação e o Fator Pré-exponencial para Eletrólitos Sólidos de Zircônia-Magnésia.

pelos efeitos produzidos pela presença de defeitos dipolares, em baixas concentrações, e por microdomínios de fase ordenada, em altas concentrações do dopante. Isto significa que outros aspectos estruturais, como por exemplo, a coexistência de fases com condutividades substancialmente diferentes, não são considerados.

Apesar da concordância ser apenas qualitativa, a similaridade entre algumas das principais características do modelo de transporte de massa, baseado na formação e na interação de defeitos dipolares, e o conjunto de resultados obtidos, permite concluir que estes defeitos puntiformes influenciam a condutividade elétrica de eletrólitos sólidos de $ZrO_2:MgO$, ao menos na região inferior de temperatura do domínio eletrolítico.

4.3.3 Influência da Temperatura e do Tempo de Sinterização na Condutividade Iônica da Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia

Neste item serão expostos os principais resultados obtidos em amostras preparadas sob diferentes temperaturas e tempos de sinterização, a uma concentração fixa de ~8% de magnésia.

A escolha desta composição baseou-se na disponibilidade do material preparado pelo processo de coprecipitação. A elevada homogeneidade química permite usá-lo como material de referência. Além disso, este eletrólito sólido é o que tem despertado maior interesse tecnológico, não somente por suas propriedades termomecânicas, como também por sua performance como sensor de oxigênio.

Não houve uma preocupação especial com o teor de magnésia dos corpos de prova preparados por mistura de pós, pois os resultados experimentais formam um conjunto coerente. Entretanto, como consequência de possíveis variações de composição química, observa-se uma dispersão um pouco maior nos resultados obtidos para estes, comparativamente aos das amostras preparadas por coprecipitação.

A microestrutura dos corpos de prova, preparados por mistura de pós é semelhante à das demais composições situadas no campo bifásico $t + c$, ou seja, contém uma distribuição bimodal de tamanhos de grão, com os grãos maiores apresentando porosidades intra e intergranular, e os menores com uma distribuição mais estreita de tamanho e pouca porosidade. Um exemplo é mostrado na fratógrafia da figura 4.39, após o material ter sido sinterizado a 1650 °C por duas horas. O modo de fratura é misto, sendo predominantemente transgranular nos grãos maiores, e intergranular nos menores.

Para os corpos de prova preparados com a $ZrO_2: MgO$ coprecipitada, o modo predominante de fratura não é tão facilmente visualizado, como mostrado na figura 4.40, para uma amostra sinterizada a 1650 °C por 1 hora.

Foi visto no item anterior, que nas amostras preparadas por mistura de pós, os contornos de grão são parcialmente cobertos por uma fase secundária. Considerando a substancial quantidade de fase secundária, nas amostras preparadas com o pó coprecipitado, pode-se supor que os contornos de grão destas últimas estão uniformemente envolvidos por esta fase, em toda a sua extensão. Para estas amostras a microestrutura resultante é mais homogênea, isto é, a diferença nos tamanhos médios dos grãos maiores e menores é menos acentuada. A figura 4.41 mostra duas micrografias para corpos de prova sinterizados a 1650 °C por 1 hora (a), e 4 horas (b). Outra diferença, em relação ao material não coprecipitado, é a pouca porosidade intra e intergranular.

De modo geral, pode-se dizer que o efeito decorrente do aumento no tempo de sinterização é de aumentar o tamanho médio dos grãos. A mesma observação é válida quando se considera a temperatura de sinterização.

O resultado da varredura mecânica ao longo de uma linha é mostrado na figura 4.42, para três amostras preparadas por mistura de pós e sinterizadas a 1650 °C por uma (a), duas (b) e quatro (c) horas, respectivamente. Os perfis de concentração mostram claramente a presença de pelo menos duas fases com composições químicas diferentes, e uma relativa homogeneidade em cada fase.

Como foi visto no item anterior, o espectro de impedância complexa destas soluções sólidas apresenta três semicírculos distintos referentes a fenômenos relativos ao eletrólito. Para as sinterizações efetuadas a 1400 °C, ou seja, no campo misto $t + m$, e para a amostra preparada por mistura de pós e sinterizada a 1700 °C, não é observado o semicírculo relativo à fase intergranular.

A sinterização no campo misto $t + m$ produz uma cerâmica com alto teor de fase monoclinica, observável tanto por difratometria de raios X quanto por

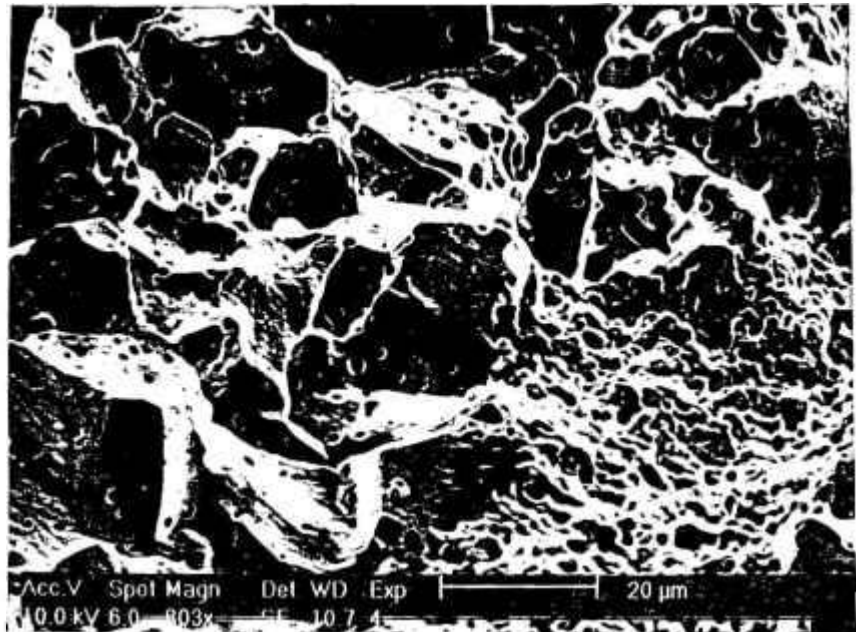


FIGURA 4.39: Micrografia de Varredura da superfície fraturada do Eletrólito contendo 8% de MgO, preparado por mistura de pós, e sinterizado a 1650°C/2h.

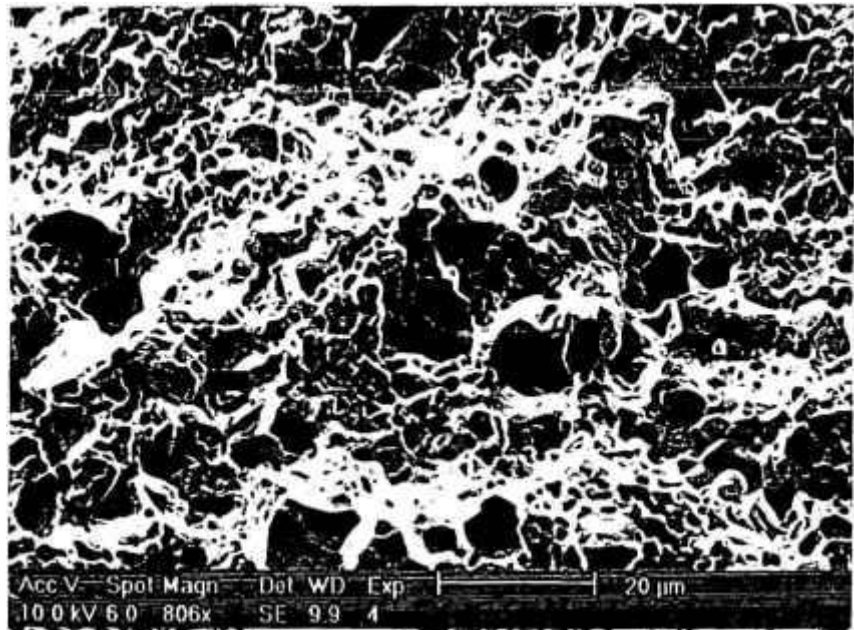


FIGURA 4.40: Micrografia de Varredura da superfície de fratura do Eletrólito preparado por coprecipitação, e sinterizado a 1650°C/1h.



(a)



(b)

FIGURA 4.41: Micrografias de Varredura de amostras preparadas por coprecipitação e sinterizadas a 1650 °C por 1 h (a) e 4 h (b).

espectroscopia de impedância, com a predominância do semicírculo adicional. Assim, o bloqueio exercido pela fase intergranular é mascarado pelo bloqueio decorrente da fase monoclinica.

No eletrólito sólido sinterizado a 1700 °C a situação é diferente. As fases cúbica e tetragonal são majoritárias e não há, portanto, predominância do semicírculo adicional. A ausência do semicírculo da fase intergranular significa, neste caso, que o bloqueio dos portadores de carga nesta região é praticamente inexistente, dentro dos limites de detecção do impedancímetro utilizado.

Do ponto de vista microestrutural esta situação só pode ocorrer quando os contornos de grão tiverem sido totalmente envolvidos por uma fase secundária, que possua uma condutividade igual ou superior à da matriz ou, ao contrário, quando os contornos de grão estiverem isentos de qualquer fase secundária.

Considerando a pureza dos materiais de partida, pode-se supor que o efeito da sinterização a 1700 °C, resulta em contornos de grão livres de qualquer fase secundária.

Em eletrólitos sólidos de $ZrO_2:Y_2O_3$ observou-se que, dependendo da pureza do material utilizado, tratamentos de sinterização ou de envelhecimento térmico em temperaturas superiores a ~1200 °C, podem provocar a migração da fase secundária para os pontos triplos, melhorando o contato entre os grãos [132,133]. Este fenômeno pode ser o responsável pela ausência do semicírculo que representa o comportamento elétrico da fase intergranular.

As demais soluções sólidas apresentam os três semicírculos anteriormente mencionados. Para fins ilustrativos foram escolhidos os espectros de resistência (a) e frequência (b) para as soluções sólidas preparadas com o material coprecipitado (figura 4.43), sinterizado a 1700 °C por 1 hora, e por mistura de pós (figura 4.44), sinterizado a 1650 °C por 2 horas.

Os espectros de frequência exibem segmentos de reta aproximadamente paralelos, mostrando novamente que o mesmo tipo de portador de carga está envolvido nos processos de condução intragranular e bloqueio intergranular e adicional.

Os espectros de resistência específica diferem fundamentalmente quanto à contribuição do componente de bloqueio adicional. Independente do tipo de material, a resistência específica deste componente é consideravelmente reduzida para as sinterizações efetuadas a 1700 °C.

Nas tabelas 4.8 e 4.9 tem-se os valores calculados para a energia de ativação e para o fator pré-exponencial de todos os corpos de prova analisados. O coeficiente de regressão, em quase todos os casos, é superior a 0,996.

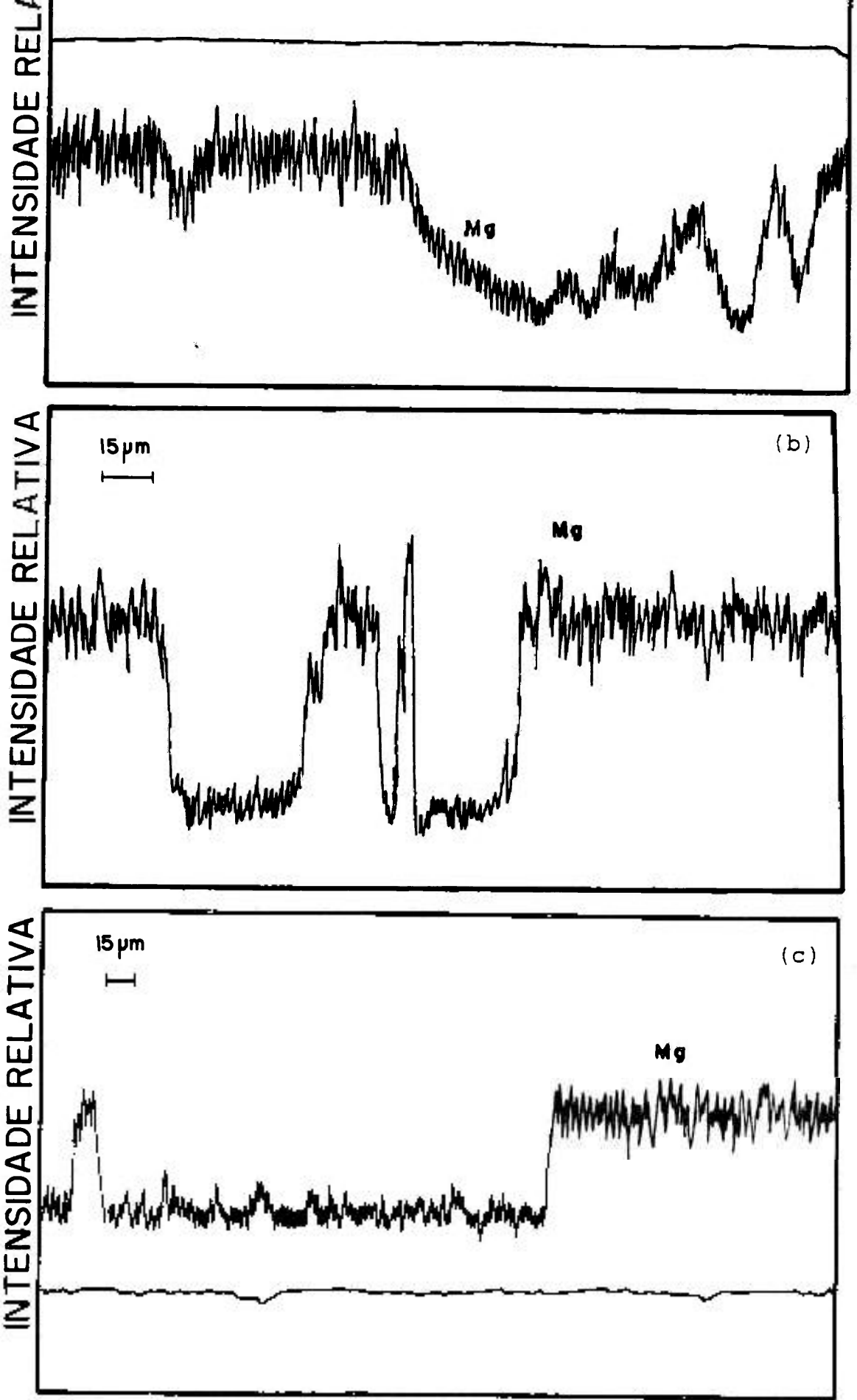


FIGURA 4.42: Perfis de concentração do Mg obtidos na Microsonda Eletrônica, para amostras preparadas por mistura de pós e sinterizadas a 1650 °C por 1 (a), 2 (b) e 4 horas (c).

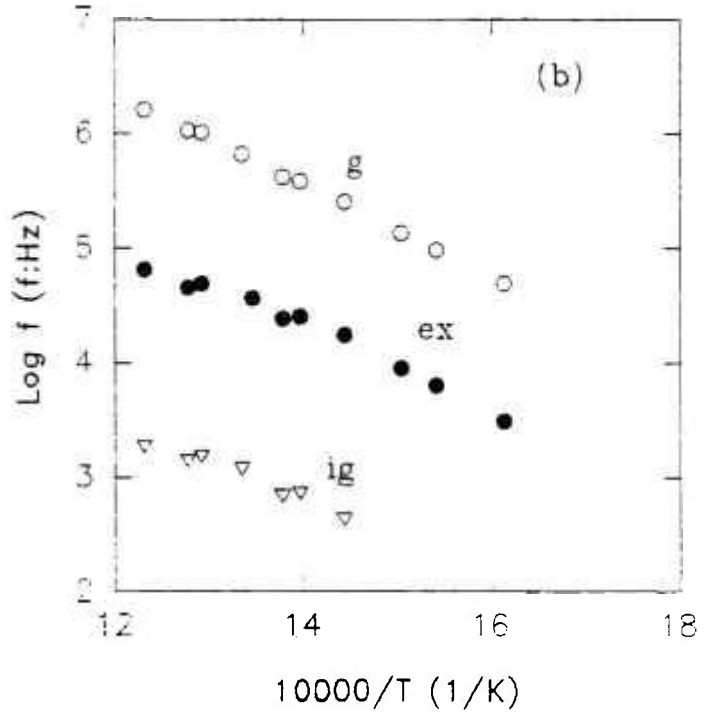
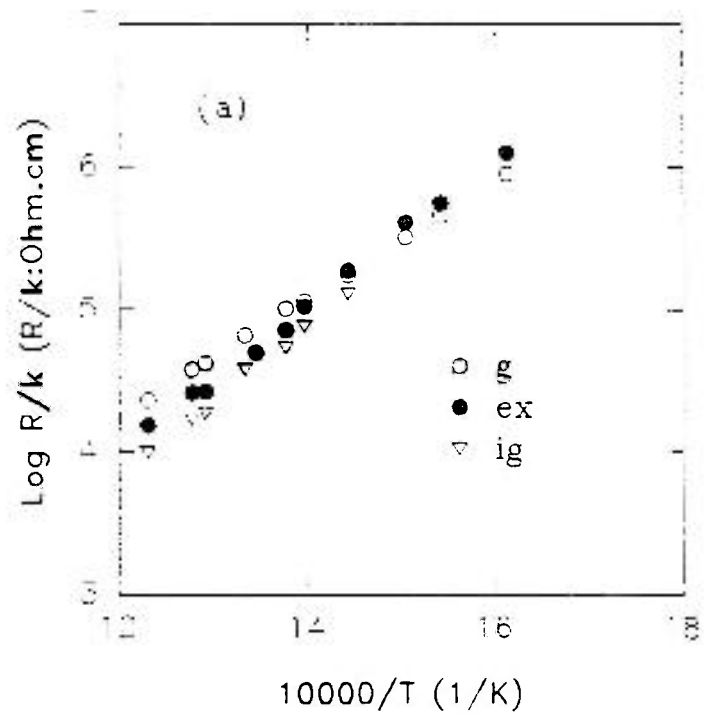


FIGURA 4.43: Resistência Específica (a) e Frequência Característica (b) da Amostra Coprecipitada Sinterizada a 1700 °C/1h.

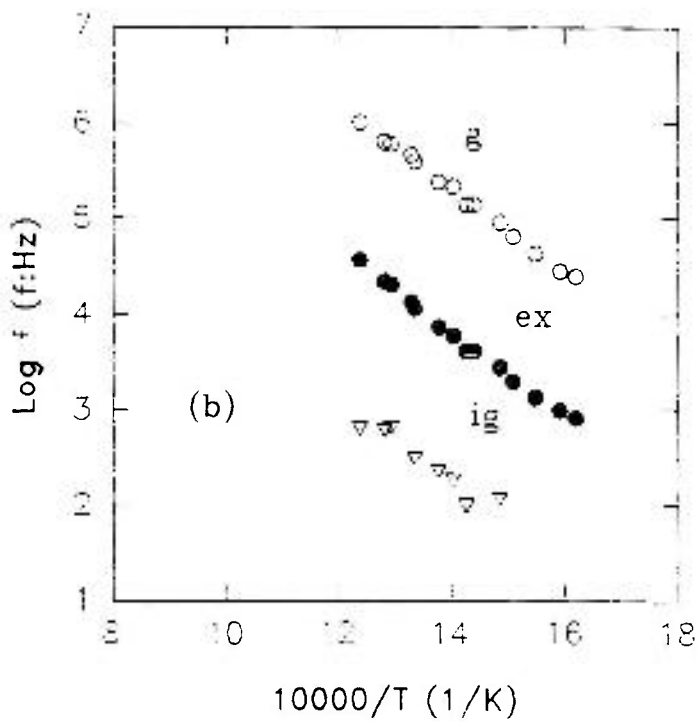
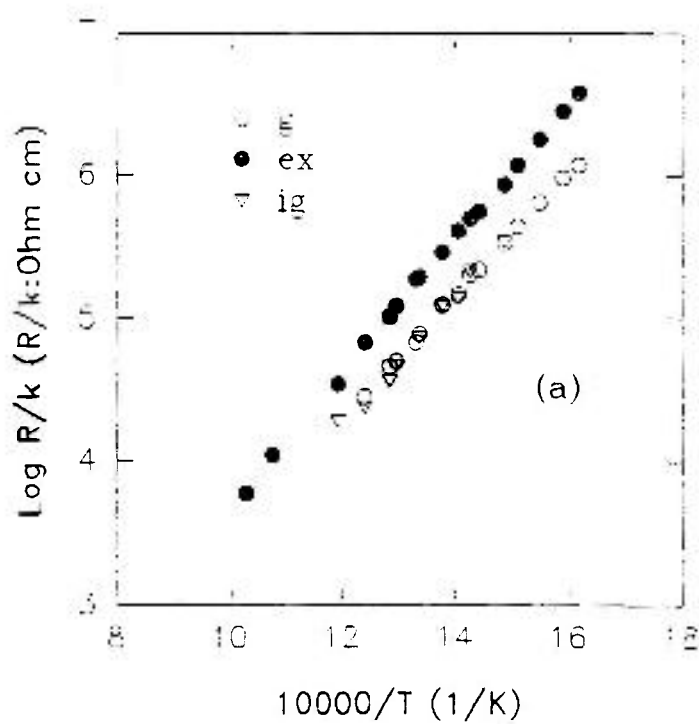


FIGURA 4.44: Variação da Resistência e Frequência dos Componentes da Condutividade da Solução Sólida preparada por Mistura e Sinterizada a 1650°C por 2 horas.

Analogamente à amostra com menor concentração de magnésia, citada no item anterior, as sinterizações a 1400 °C forneceram, para a energia de ativação do componente intragranular, valores inferiores ao da migração da vacância de oxigênio na matriz de zircônia. Isto mostra que nesta temperatura não há estabilização das fases cúbica e tetragonal, nestes materiais. Estes resultados não serão, portanto, considerados para efeito de análise.

O comportamento geral da energia de ativação do componente intragranular exibe um crescimento, com a temperatura de sinterização até 1550 °C. De 1550 °C até 1700 °C há um decréscimo gradual na energia de ativação. Verifica-se um comportamento análogo para os demais componentes da condutividade.

SINTERI ZAÇÃO (°C/h)	Eg (eV)	Rog / k (Ω cm)	Ebl (eV)	Robl/k (Ω cm)	Eig (eV)	Roig/k (Ω cm)
1400/1	0,338	1395	0,667	55,05	--	--
1450/1	0,772	0,423	0,866	6,562	0,796	0,407
1500/1	0,869	0,093	0,943	0,077	--	--
1600/1	0,763	0,451	0,929	0,097	0,845	0,145
1650/1	0,829	0,22	0,925	0,104	1,000	0,020
1650/2	0,857	0,129	0,916	0,129	0,905	0,059
1650/4	0,764	0,643	0,887	0,269	0,901	0,107
1700/1	0,798	0,201	0,923	0,020	--	--

TABELA 4. 8: Valores para a Energia de Ativação e Fator Pré-exponencial para Amostras Preparadas por Mistura de Pós e Sinterizadas sob Diferentes Condições.

SINTERI ZAÇÃO (°C/h)	Eg (eV)	Rog/k (Ω cm)	Ebl (eV)	Robl/k (Ω cm)	Eig (eV)	Roig/k (Ω cm)
1400/1	0,446	549,86	0,728	59,887	--	--
1450/1	0,890	0,067	1,046	0,012	1,031	0,01
1500/1	0,899	0,056	1,052	0,011	1,108	0,003
1550/1	0,959	0,027	1,099	0,041	1,202	7x10 ⁻⁴
1600/1	0,899	0,075	1,068	0,005	1,060	0,004
1650/1	0,853	0,116	1,048	0,005	1,000	0,011
1650/2	0,832	0,140	1,017	0,007	0,880	0,055
1650/4	0,820	0,197	0,969	0,019	0,987	0,017
1700/1	0,819	0,198	1,011	0,008	1,010	0,007

TABELA 4.9: Valores da Energia de Ativação e do Fator Pré-exponencial para Amostras Preparadas por Coprecipitação e Sintetizadas sob Diferentes Condições.

As resistências específicas dos três componentes do eletrólito são mostradas nas figuras 4.45 e 4.46, para as amostras preparadas por mistura de pós e coprecipitação, respectivamente. A resistência intragranular (a) exibe uma variação com a temperatura de sinterização, porém não significativa. A resistência adicional (b) mostra uma variação importante, na medida que este componente é aquele que exerce maior bloqueio à migração dos íons oxigênio. Para os dois tipos de amostras este componente é bastante reduzido para sinterizações a 1700 °C. A resistência intergranular (c) não apresenta uma variação importante nas amostras preparadas por mistura de pós. Nos corpos de prova preparados com o material coprecipitado, a variação desta é um pouco maior, e isto deve estar relacionado com a presença de SiO₂ e Al₂O₃ no material de partida, ou seja, com a presença de uma fase secundária nos contornos de grão.

De modo geral pode-se dizer que o aumento na temperatura de sinterização produz não somente o aumento no tamanho médio dos grãos, mas também variação na composição de fases, e esta é mais importante para a fase monoclinica. Como exemplo, são mostrados na figura 4.47 os espectros de frequência característica dos componentes intragranular (a) e adicional (b), em função da temperatura, para as diversas temperaturas de sinterização empregadas, das amostras preparadas por coprecipitação. A variação na

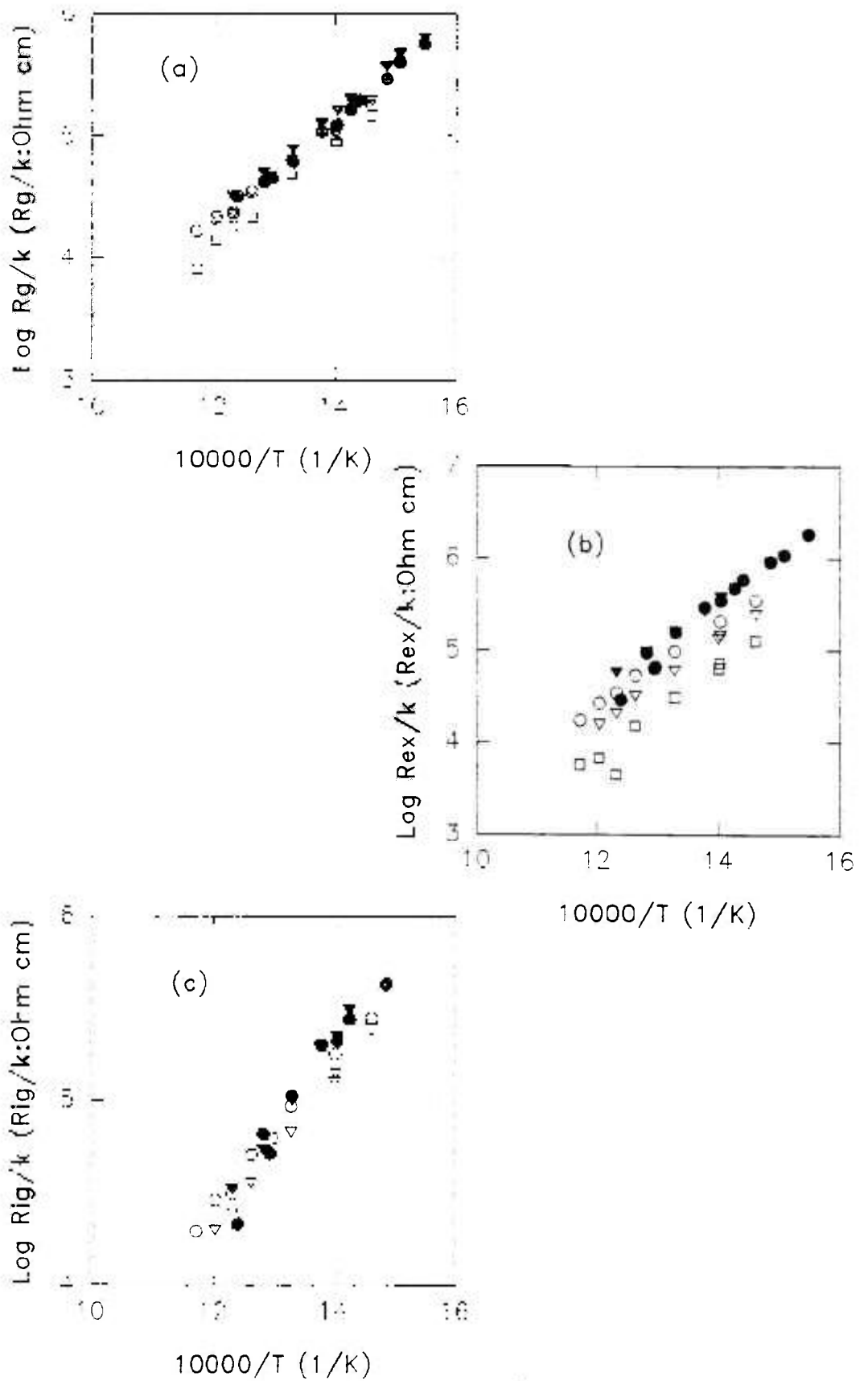


FIGURA 4.45: Resistências Específicas de Eletrólitos Sólidos Sinterizados a \circ 1450; \bullet 1500; ∇ 1600; \blacktriangledown 1650 e \square 1700°C.

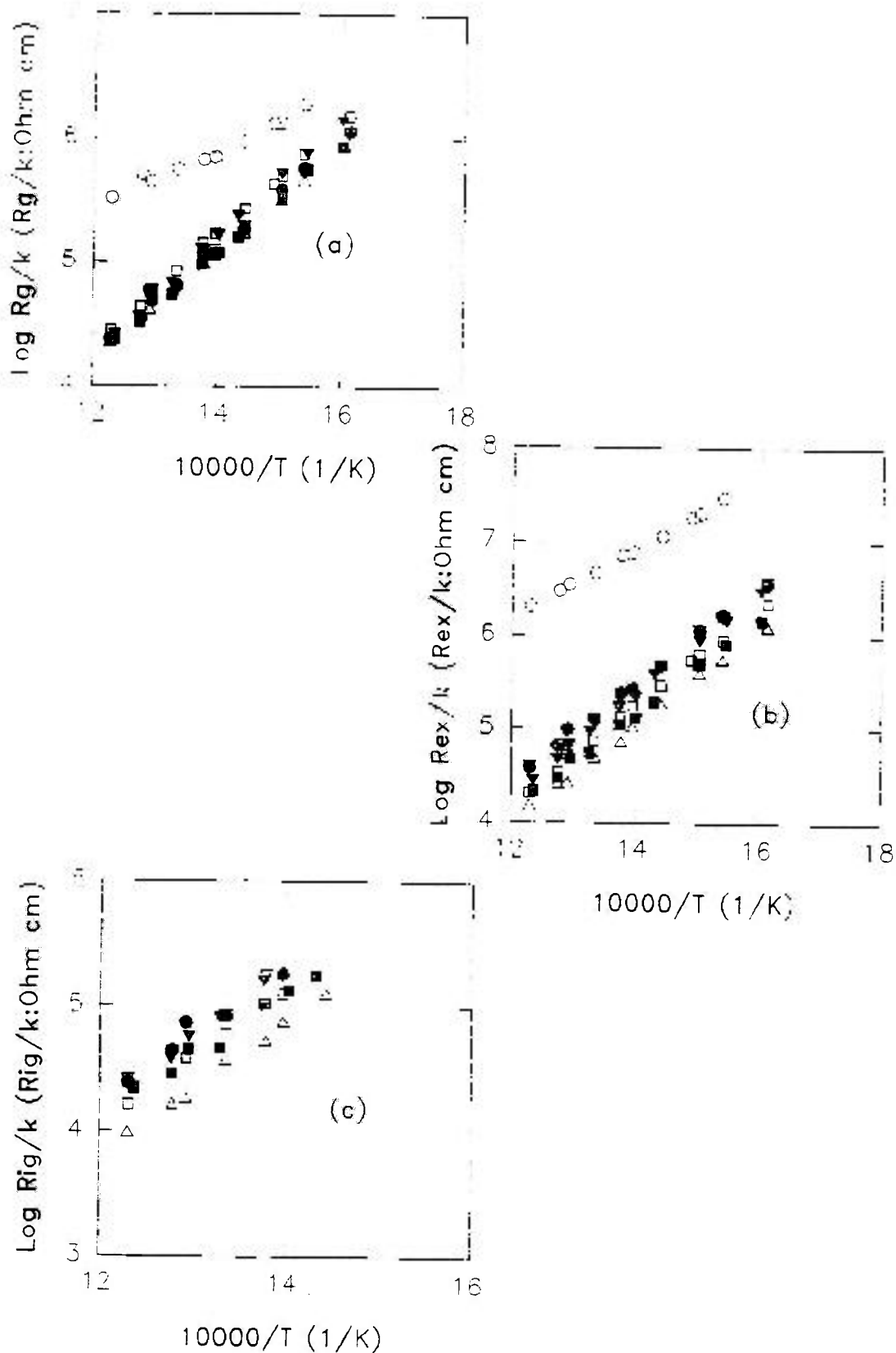


FIGURA 4.46: Resistências Específicas de Eletrólitos Sintetizados a Diferentes Temperaturas e Preparados por Coprecipitação: ○ 1400; ● 1450; ▽ 1500; ▼ 1550; □ 1600; ■ 1650 e △ 1700°C.

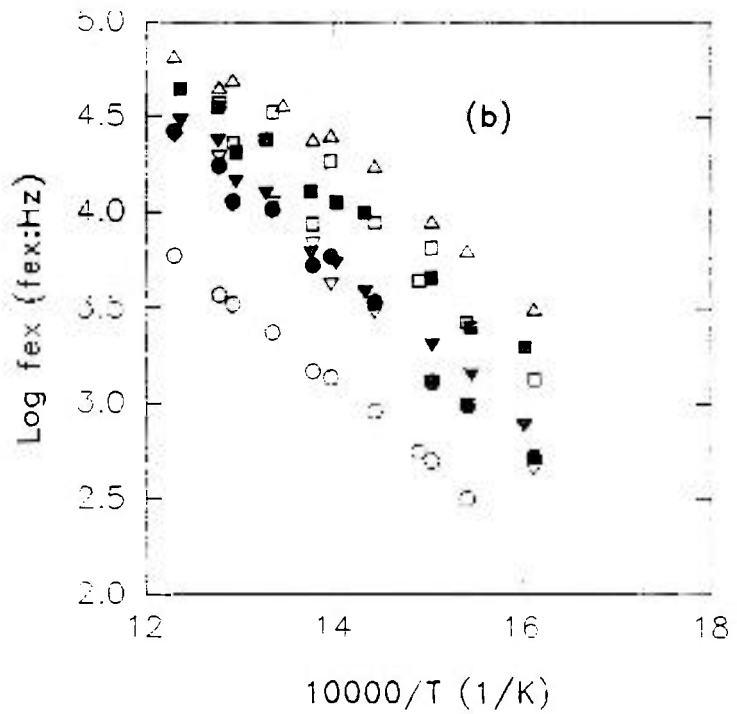
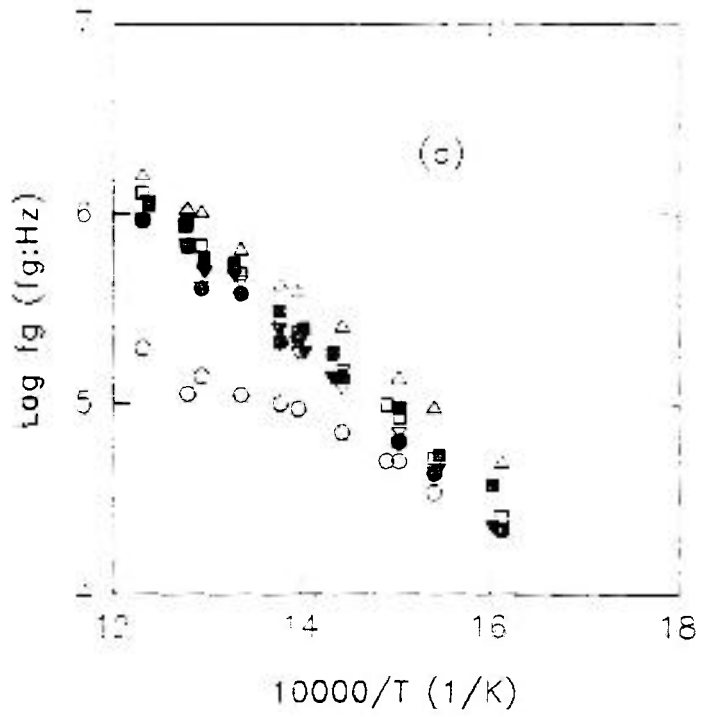


FIGURA 4.47: Espectro de Frequência Intragranular (a) e Adicional (b) para amostras sinterizadas a: \circ 1400 \bullet 1450, ∇ 1500, \blacktriangledown 1550, \square 1600, \blacksquare 1650 e \triangle 1700°C.

temperatura de sinterização pode também ter conseqüências importantes na quantidade de impurezas segregadas nos contornos de grão ou numa fase secundária, além de alterar o limite de solubilidade dos diferentes elementos constituintes.

O aumento no tempo de sinterização, por outro lado, não produz qualquer variação na composição química, sendo então responsável apenas pelo aumento no tamanho médio dos grãos. Isto é observado nos espectros de frequência (figura 4.48) dos componentes intragranular (a) e adicional (b), das amostras preparadas por mistura de pós.

As figuras 4.49 e 4.50 mostram a resistência específica de cada componente com o tempo de sinterização, em função da temperatura, para os corpos de prova preparados por mistura de pós e coprecipitação, respectivamente.

A resistência intragranular independe do tamanho médio dos grãos. Resultados análogos a este foram obtidos para soluções sólidas de $ZrO_2:Y_2O_3$ [134,135].

A resistência adicional apresenta pequenas variações com o tempo de sinterização. Dos três componentes, a resistência intergranular é a que mostra uma variação mais significativa. Com o aumento no tamanho de grão, e conseqüente redução na área intrínseca dos contornos de grão, é esperada uma diminuição da resistência intergranular. Como pode ser visto (c) a resistência intergranular neste caso diminui para tempos de sinterização de 2 horas, mas para 4 horas retoma os valores iniciais. Assim, os resultados mostram que para tempos de sinterização relativamente longos, o crescimento de grão deixa de ser o fenômeno preponderante para a resistência intergranular, nestas soluções sólidas.

4.4. ATRITO INTERNO EM CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

Neste item serão tratados alguns aspectos relacionados principalmente com a formação de pares impureza-vacância em cerâmicas à base de zircônia.

Como foi visto no capítulo 2, grande parte destes estudos se concentraram em soluções sólidas de céria ou de zircônia, dopadas com ítria. Alguns poucos estudos foram feitos em $ZrO_2:CaO$, e não se tem conhecimento, até o momento, de qualquer estudo do sistema $ZrO_2:MgO$.

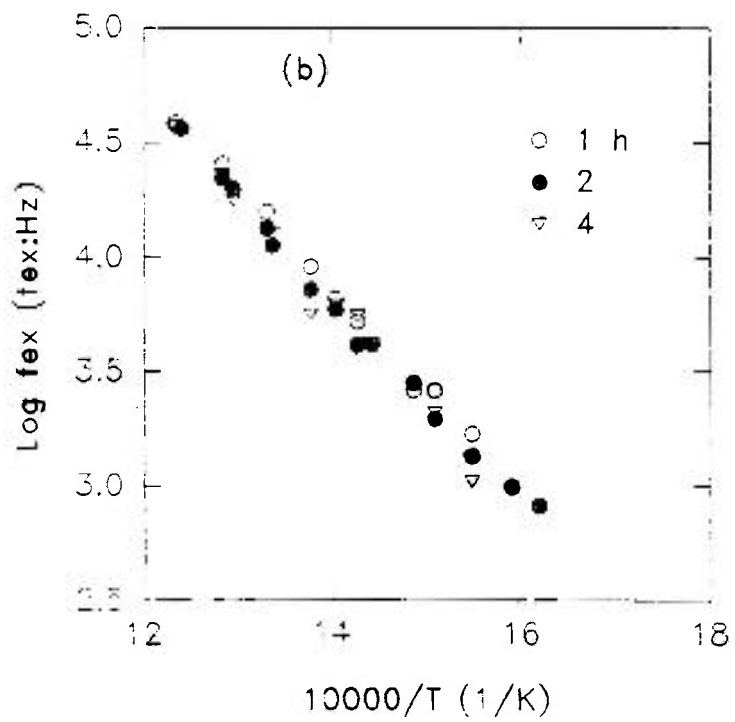
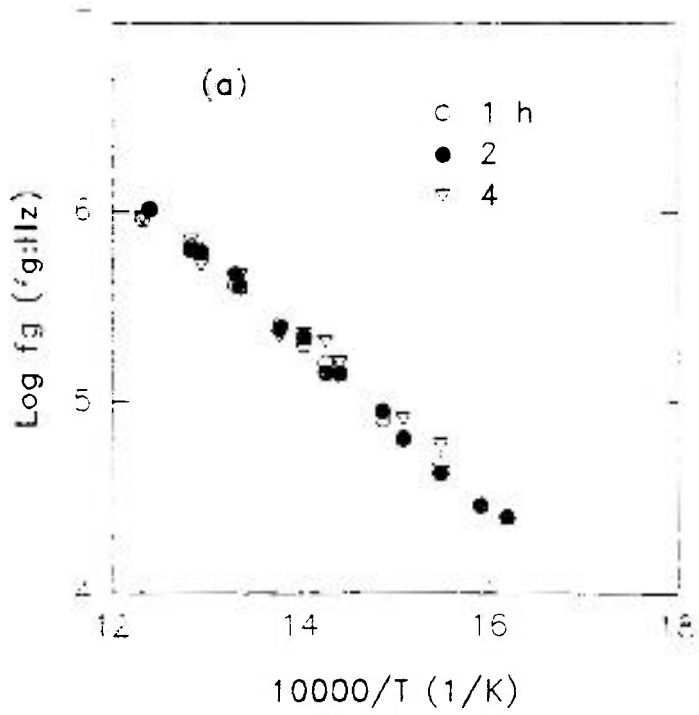


FIGURA 4.48: Espectro de Frequência Intragranular (a) e Adicional (b), para sinterizações a 1650°C.

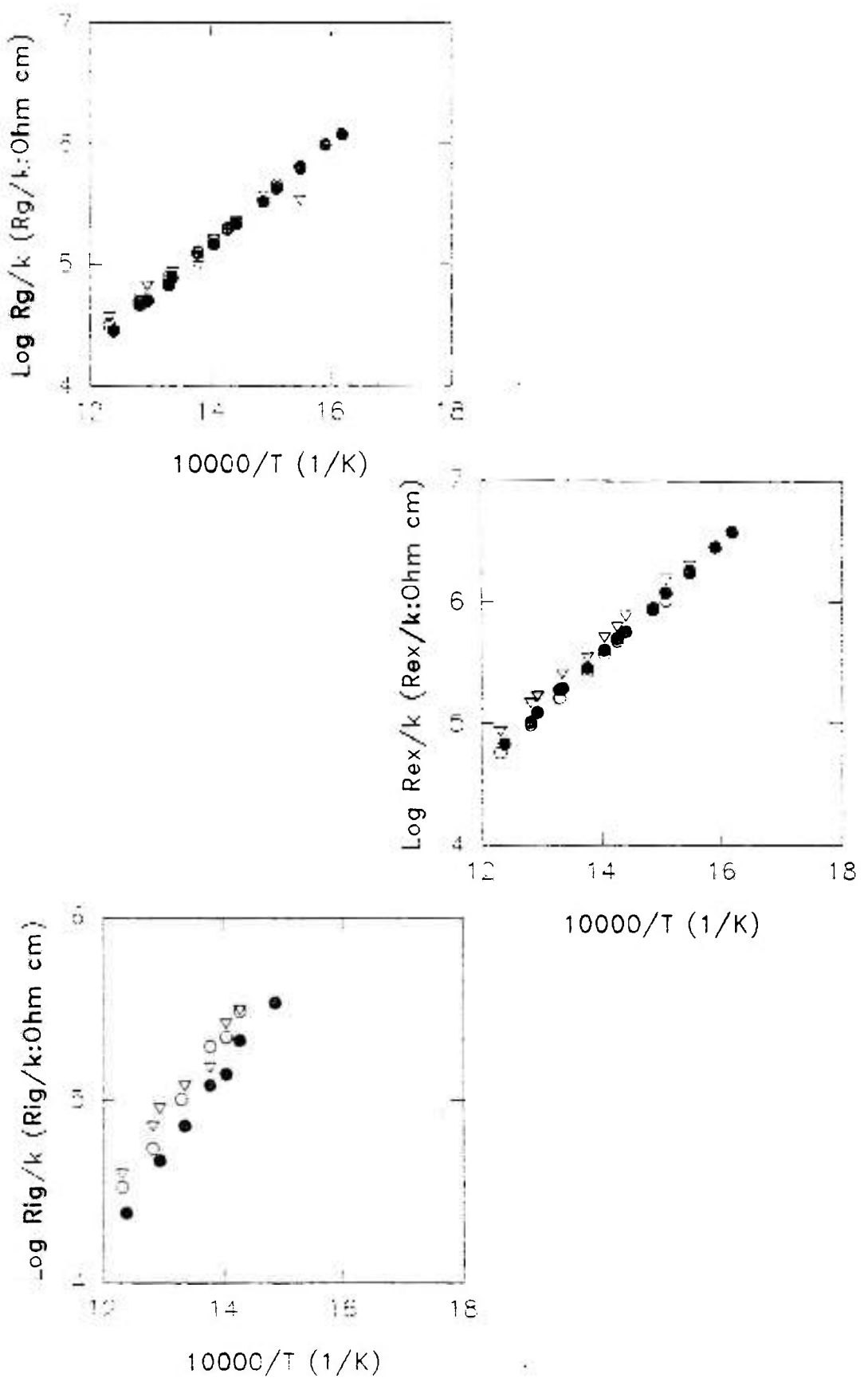


FIGURA 4.49: Resistências Específicas de Eletrólitos Sólidos Sinterizados a 1650°C por: ○ 1; ● 2 e ▽ 4 h. Preparados por Mistura de Pós.

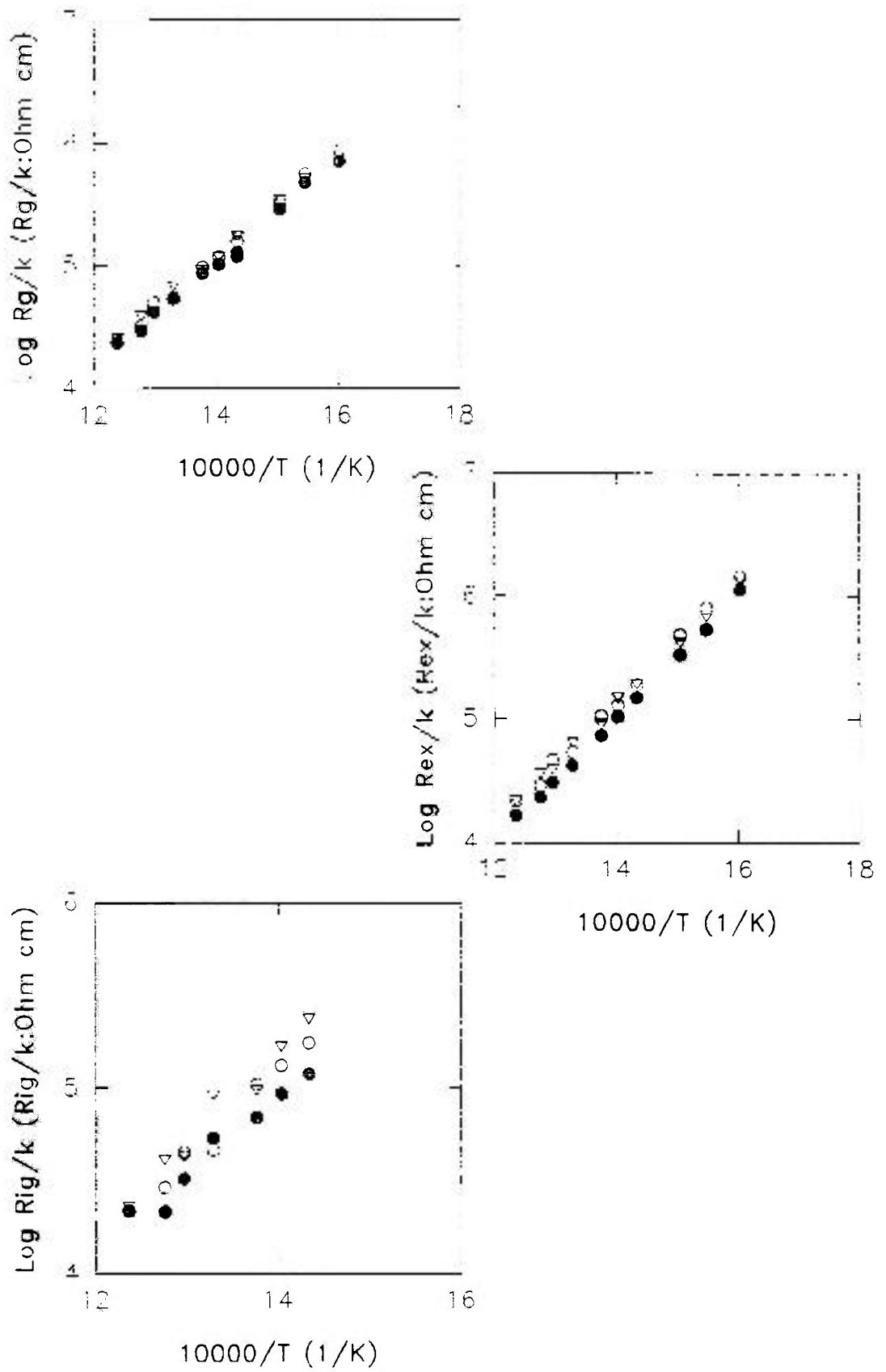


FIGURA 4.50: Resistências Específicas de Eletrólitos Sólidos Sinterizados a 1650°C por: ○ 1; ● 2 e ▽ 4 h. Preparados por Coprecipitação.

4.4.1 A Relaxação do Par $(Y_{Zr'}-V\ddot{O})^*$ em Cerâmicas de $ZrO_2: Y_2O_3$

Os espectros de atrito interno e de frequência, em função da temperatura, de um corpo de prova contendo 3% de Y_2O_3 (HSY-3) são mostrados na figura 4.51. O pico situado a 100 °C e seu respectivo defeito de módulo, observado na curva de frequência, já foram observados por diversos pesquisadores, tanto para amostras parcialmente estabilizadas [94] quanto na zircônia tetragonal policristalina [96], tendo sido atribuídos inequivocamente à reorientação do par $(Y_{Zr'}-V\ddot{O})^*$. Os valores da temperatura e da amplitude do máximo concordam com os resultados obtidos nestes estudos anteriores.

Utilizando-se a energia de ativação calculada por estes autores, obtém-se uma largura à meia-altura 2,8 vezes a de um pico de Debye, resultado também encontrado por eles, e que foi atribuído à interação entre os defeitos dipolares, em decorrência da concentração relativamente elevada do estabilizante.

A concentração de defeitos a partir da qual a solução sólida não pode ser considerada diluída é uma questão difícil de definir. Kilner e Steele [3], ao formular o modelo que relaciona as características da condutividade iônica com a presença de defeitos dipolares, propõem que este limiar de concentração seja correspondente a 8% em mol do dopante. Nowick [90], entretanto, mostrou que em soluções sólidas de $CeO_2: Y_2O_3$, o pico de atrito interno inerente à reorientação do dipolo elástico $(Ce_{Zr'}-V\ddot{O})^*$, mantém o comportamento típico de Debye somente até 1% em mol de Y_2O_3 .

Considerando que os eletrólitos sólidos à base de zircônia contêm normalmente altas concentrações do estabilizante, o alargamento do pico de atrito interno é um aspecto freqüentemente verificado.

Este resultado, obtido com a amostra elaborada com um material de partida, que segundo o fabricante foi preparado por coprecipitação, não foi reproduzido com o corpo de prova preparado a partir da mistura de pós. Neste caso, a região de temperatura acima da ambiente não apresenta qualquer pico de atrito interno. Isto significa que o dipolo $(Y_{Zr'}-V\ddot{O})^*$ pode não ter sido formado, ou a sua concentração ser inferior ao limite de detecção da técnica. Há também a possibilidade do defeito ter assumido uma configuração desfavorável, do ponto de vista da simetria.

Ao invés do pico de relaxação anelástica devido à reorientação dipolar, observa-se nestas amostras um pico de atrito interno localizado na região de temperatura abaixo da ambiente, em torno de -50 °C. Na figura 4.52 é mostrado um exemplo típico para o corpo de prova contendo 2,8% de Y_2O_3 . As curvas a e

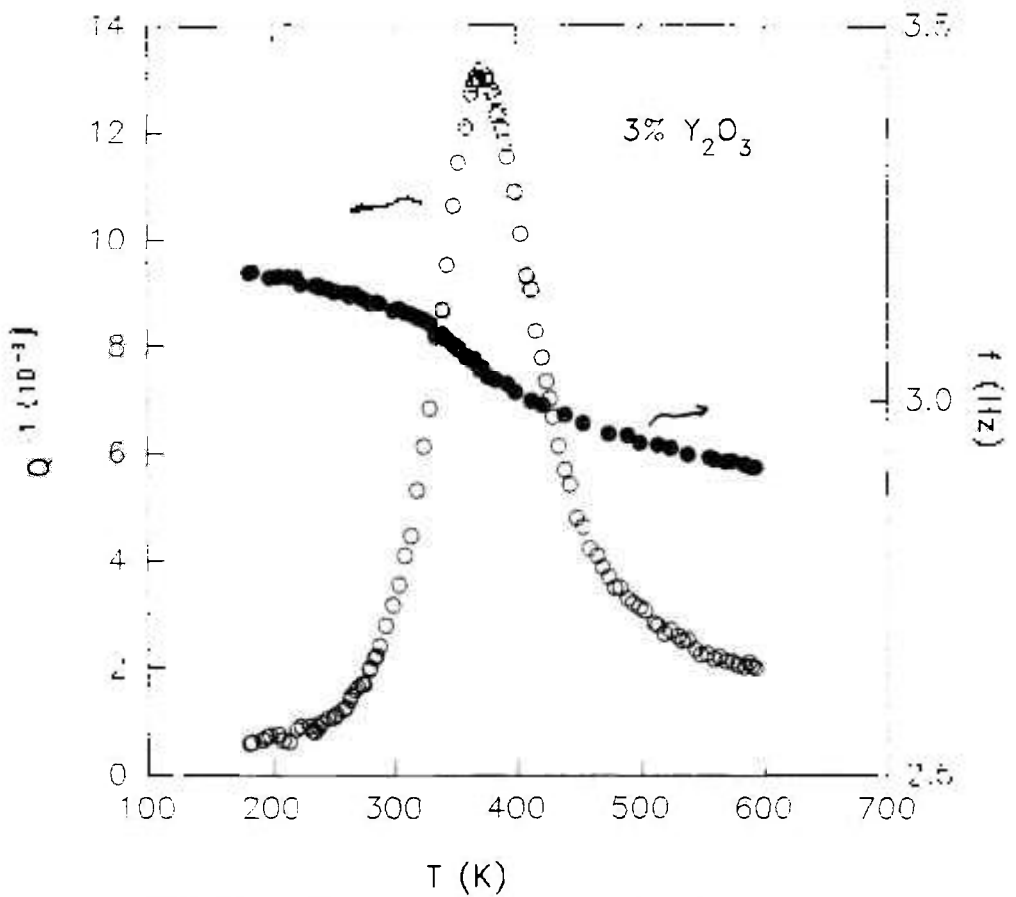


FIGURA 4.51: Espectros de Atrito Interno e Frequência da Zircônia-Ítria preparada por Coprecipitação.

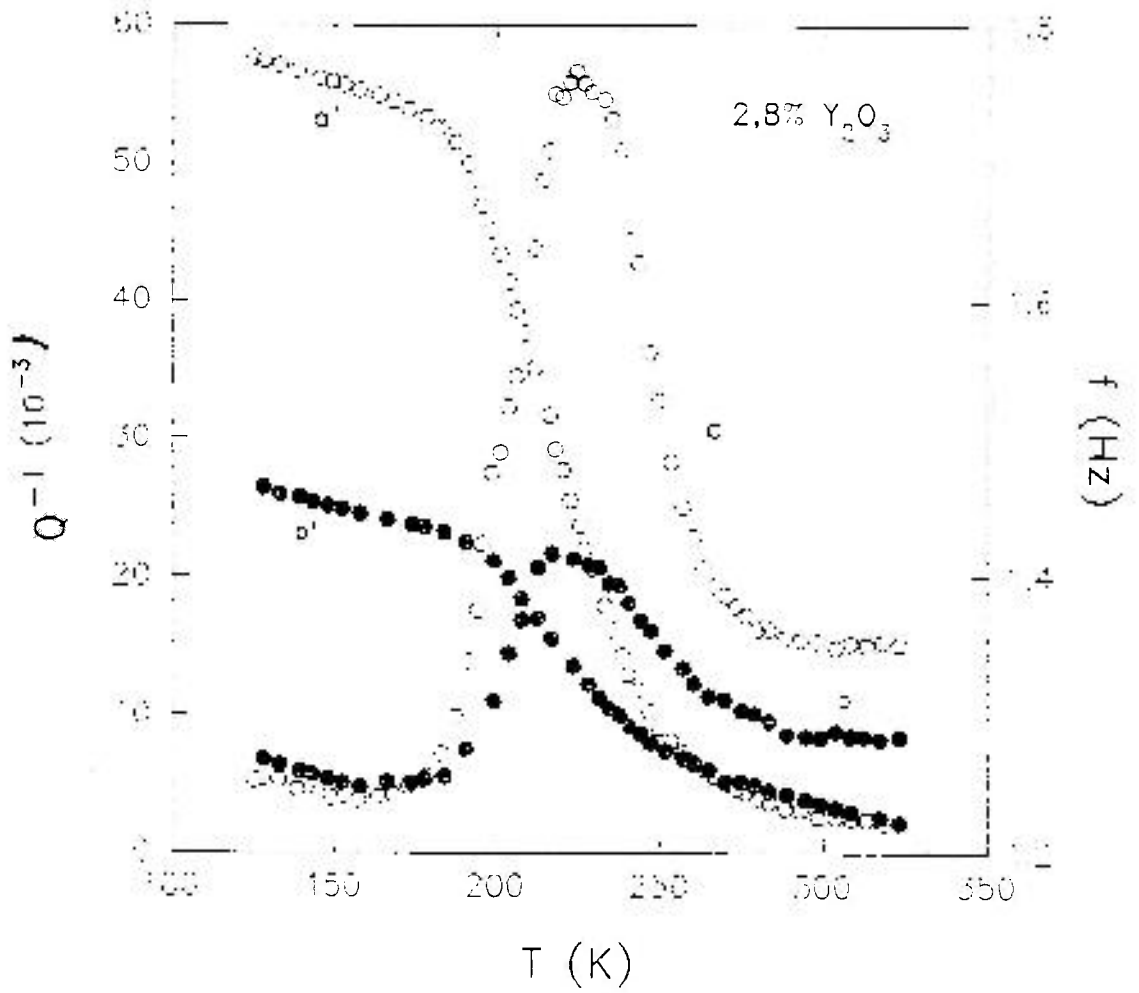


FIGURA 4.52: Espectros de Atrito Interno e de Frequência da amostra preparada por mistura de pós.

a' correspondem ao espectro original, e as curvas b e b' aos espectros obtidos após a amostra ter sido linearmente aquecida até 300 °C. A diminuição no atrito interno e a correspondente variação na frequência refletem uma modificação do sistema (estrutura, defeito).

Como o objetivo primordial deste trabalho de pesquisa consiste no estudo de defeitos dipolares em eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia, não houve uma preocupação em caracterizar melhor este pico de atrito interno, neste sistema.

4.4.2 Atrito Interno em Eletrólitos Sólidos de $ZrO_2:MgO$

Os espectros de atrito interno e de frequência da amostra de $ZrO_2: 8.1\% MgO$, preparada por coprecipitação, são mostrados na figura 4.53. Como pode ser visto, há um conjunto formado por pelo menos dois picos de atrito interno (a e a'), na região de temperatura próxima de -50 °C. Analogamente ao que ocorre em soluções sólidas de $ZrO_2: Y_2O_3$, preparadas por mistura de pós (figura 4.52), há uma alteração significativa do espectro, após o aquecimento linear do corpo de prova até 300 °C (b e b'). Estes picos de baixas temperaturas também foram observados nos corpos de prova preparados por mistura de pós, com concentrações de até ~8% de MgO, como será mostrado mais adiante. Para concentrações mais elevadas, suas amplitudes máximas são consideravelmente reduzidas, e o espectro caracteriza-se por um outro pico de atrito interno localizado acima da temperatura ambiente.

Antes de continuar a análise dos resultados experimentais convém mencionar que, após a realização destes ensaios, alguns corpos de prova foram submetidos à determinação do teor de magnésio, pela técnica destrutiva de ativação neutrônica. Os resultados obtidos para as concentrações, assim como os valores previstos estão na tabela 4.10. O espectro de atrito interno, desde -170 até 300 °C, foi analisado para estas composições.

Na região de temperatura abaixo da ambiente, os resultados de Q^{-1} são mostrados na figura 4.54. O conjunto, citado anteriormente, é observado em todos os corpos de prova, diferindo apenas por sua amplitude máxima.

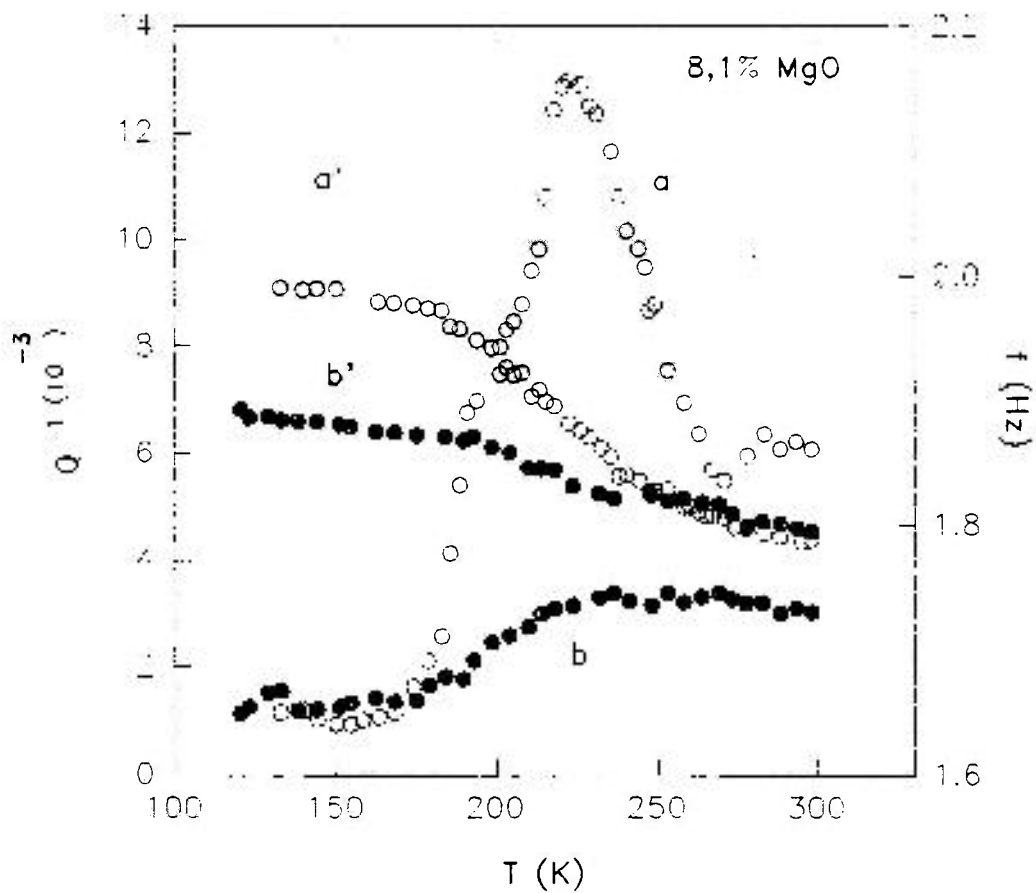


FIGURA 4.53: Espectros de Atrito interno e de Frequência da Amostra preparada por Coprecipitação.

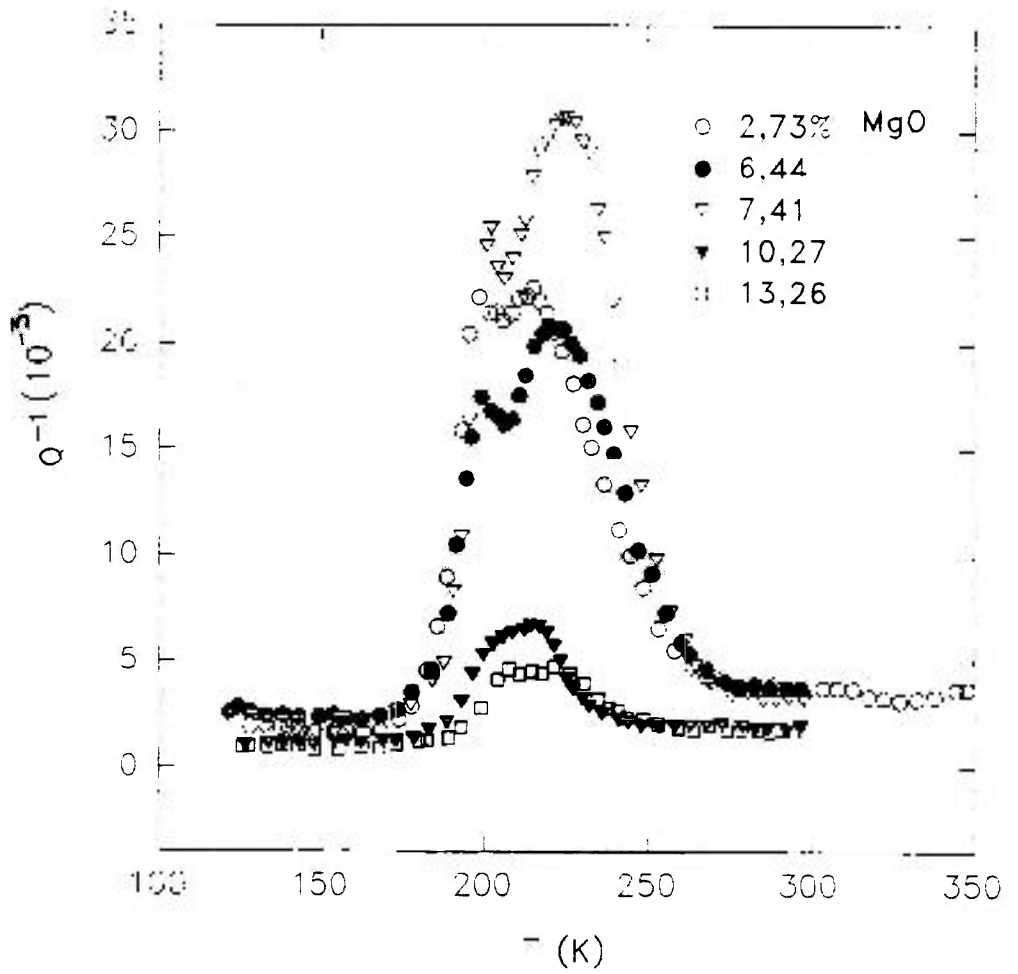


FIGURA 4.54: Espectro de Atrito Interno na região de baixa temperatura.

PREVISTO (% EM MOL)	MEDIDO (% EM MOL)
3,0	2,73
6,0	6,44
7,9	7,41
8,1	7,74
11,5	10,27
15,0	13,26

TABELA 4.10 : Valores Previstos e Medidos para a Concentração de MgO.

Nos perfis de difração de raios X para composições próximas ou superiores a 7,74% de MgO não são mais detectadas as principais reflexões correspondentes à fase monoclinica. Por outro lado a amostra contendo 13,26% de magnésia contém apenas a fase cúbica. Na figura 4.55 é mostrada a variação da amplitude máxima do pico mais proeminente em função da concentração de MgO. Como pode ser visto, o defeito (ou defeitos) responsável pelos picos de atrito interno, nesta região de temperatura, não parece ter uma relação simples com o tipo de polimorfo predominante.

Na tentativa de separar os picos de baixa temperatura foram feitas medidas de atrito interno em frequências diferentes. Na figura 4.56 são mostrados os resultados obtidos variando-se a frequência por um fator ~2. Como pode ser visto, as temperaturas relativas às amplitudes máximas são praticamente independentes da frequência.

A estabilidade térmica relativamente baixa destes picos de atrito interno é exemplificada na figura 4.57, onde além do espectro original é mostrada uma série destes, registrados após aquecimentos lineares a temperaturas sucessivamente mais elevadas, desde 100 até 300 °C. Este resultado concorda com os das figuras 4.52 e 4.53, para os corpos de prova de ZrO₂: Y₂O₃ e ZrO₂: MgO, preparados por mistura de pós e coprecipitação, respectivamente. Isto mostra que o mesmo tipo de defeito (ou defeitos) é responsável por estes picos de atrito interno, e portanto, independe do tipo de estabilizante.

Esta baixa estabilidade térmica sugere que a energia de ativação do processo seja também relativamente pequena. Admitindo tratar-se de defeitos puntiformes, foi feita uma estimativa desta utilizando a expressão 2.60, e atribuindo o valor $\tau_{0a} = 10^{-14}$ s, típico para um processo de relaxação envolvendo defeitos puntiformes. Usando os valores de frequência e da

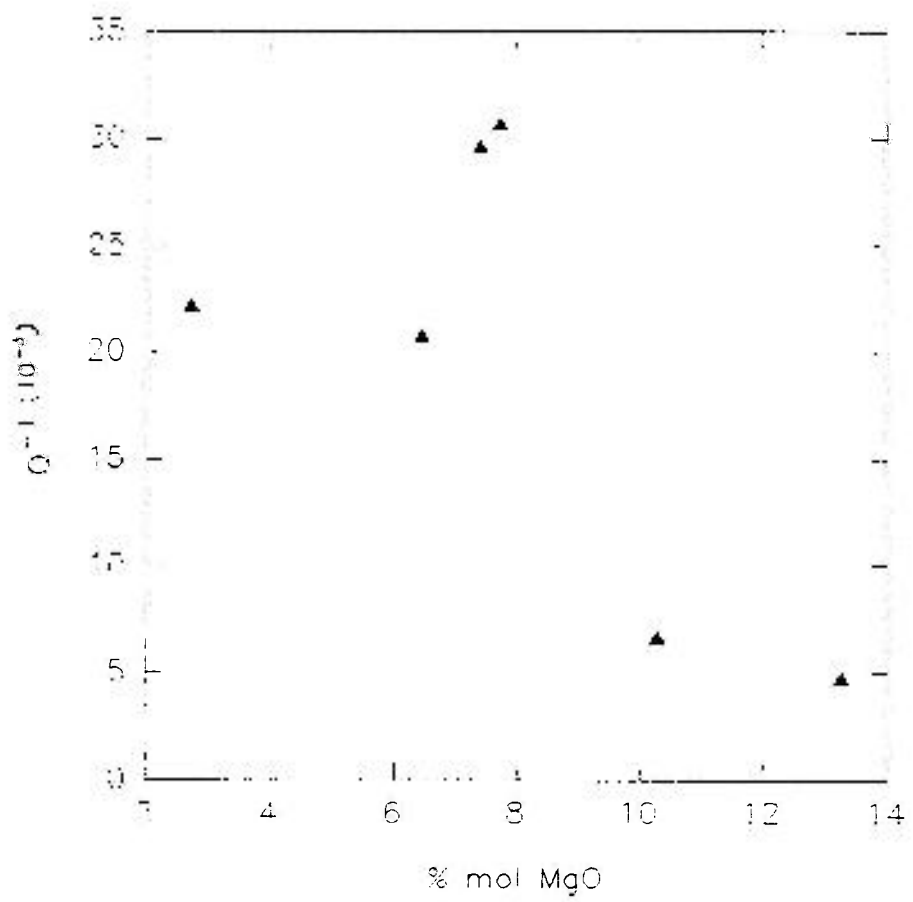


FIGURA 4.55: Altura do Pico de Atrito Interno em função da Concentração de MgO.

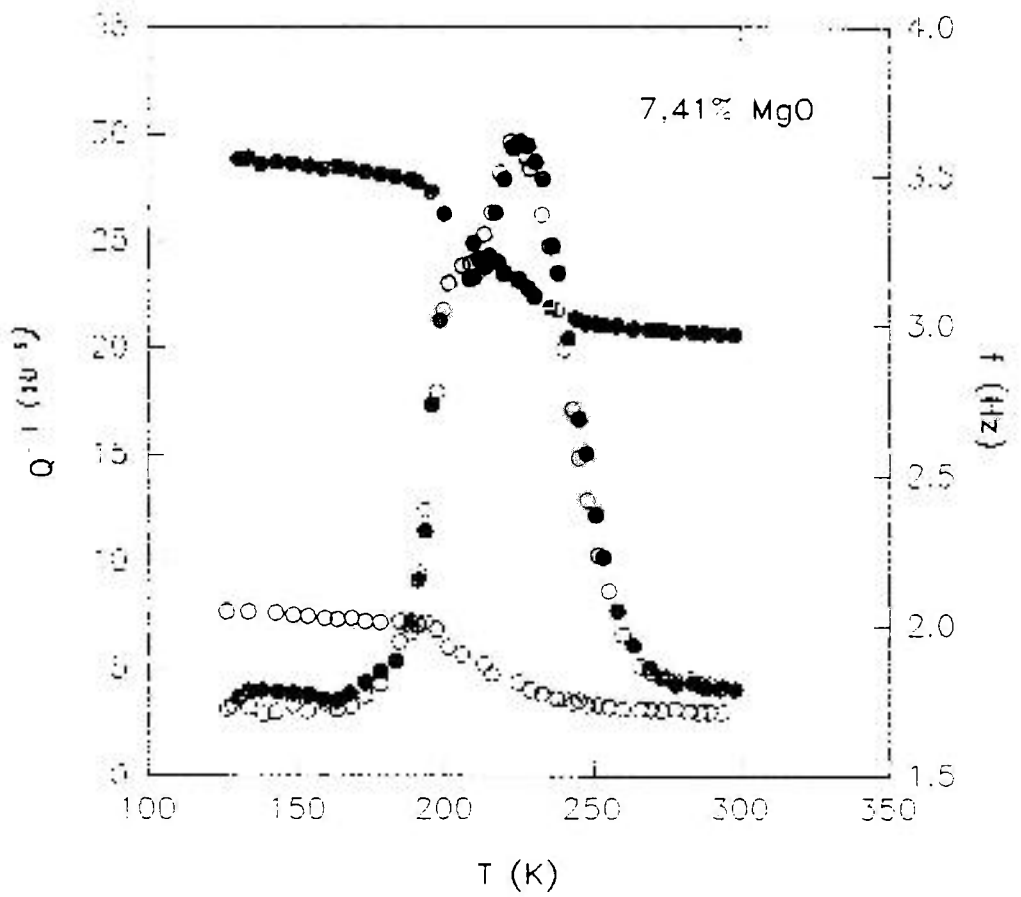


FIGURA 4.56: Espectros de Atrito Interno e de Frequência variando a Frequência de Solicitação.

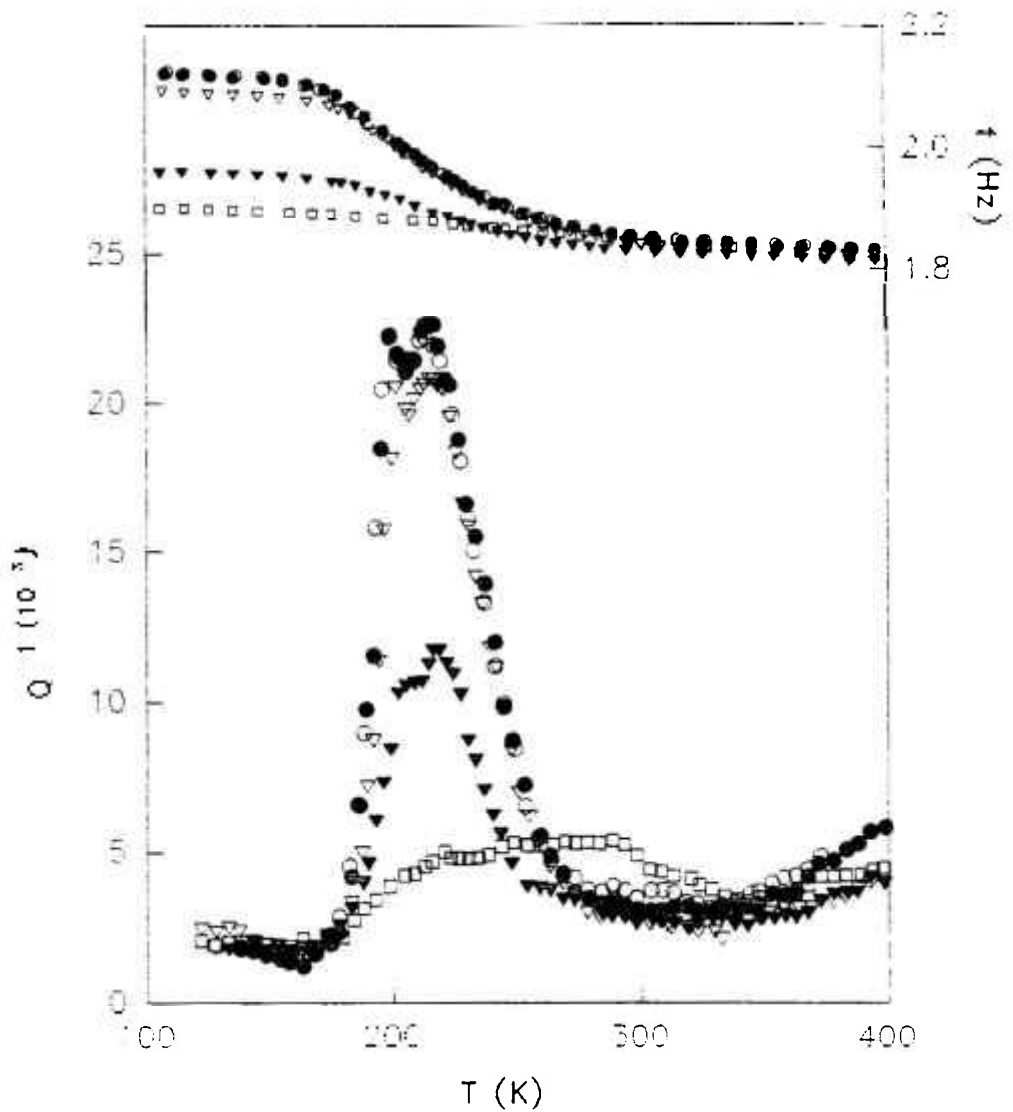


FIGURA 4.57: Espectros de Atrito Interno e de Frequência da amostra contendo 2,73% de MgO. ○ original; ● após 100; ▼ 200; ▼ 250 e □ 300 °C.

temperatura de máximo do pico obtém-se $E = 0,57$ eV. Este valor é muito inferior ao da energia de ligação do dipolo (1,19 eV), em posição de primeiro vizinho, sendo também pouco menor que a energia de migração da vacância de oxigênio (0,6-0,7 eV).

Considerando todos estes resultados fica excluída a possibilidade destes picos de baixas temperaturas serem devidos à relaxação do par $(MgZr''-V\ddot{O})^{\times}$.

A localização deste conjunto de picos de atrito interno numa região de temperatura relativamente baixa, também exclui a possibilidade de relacioná-lo com contornos de grão ou macla, ou mesmo com a transformação de fase martensítica, pois estes fenômenos ocorrem em temperaturas mais elevadas [82].

Outros fenômenos que podem dar origem a picos de atrito interno, mas na região de baixa temperatura são: defeitos eletrônicos em óxidos contendo metais de transição e o efeito Jahn-Teller. Em ambos os casos as energias de ativação são consideravelmente pequenas ($<0,2$ eV) [82].

Considerando não somente a energia de ativação mas também o fato deste conjunto independe do tipo (tamanho e valência) do estabilizante, é mais provável que esteja relacionado com um defeito estrutural.

A figura 4.58 mostra o espectro de atrito interno na região de temperatura acima da ambiente, para corpos de prova com concentrações de magnésia superiores a 7%. Como pode ser visto, há um pico de atrito interno observável somente para concentrações superiores a ~10% de MgO.

Com o objetivo de precisar a forma deste foi feita a subtração do fundo de atrito interno. Para isto admitiu-se para o fundo três formas diferentes: linear, quadrática e exponencial. Esta última foi a que forneceu o melhor coeficiente de correlação (0,996). A figura 4.59 mostra os espectros de atrito interno após a subtração do fundo, permitindo a avaliação da largura à meia-altura, que corresponde a 2,5-2,8 vezes a de um pico de Debye.

Assumindo, novamente, um tempo de relaxação típico igual a 10^{-14} s, a energia de ativação estimada é de 1,17 eV, compatível com a reorientação do par na fase cúbica.

O fato deste fenômeno não ser observado para concentrações inferiores a ~10% de MgO, não é facilmente explicado, principalmente considerando uma energia de ligação relativamente elevada (1,19 eV). Entretanto este resultado concorda com os da condutividade elétrica do item 4.3, onde foi mostrado que o aumento na concentração de magnésia produz uma redução na mobilidade dos portadores de carga, com conseqüente aumento da energia de ativação do processo de condução, provavelmente devido à formação de dipolos.

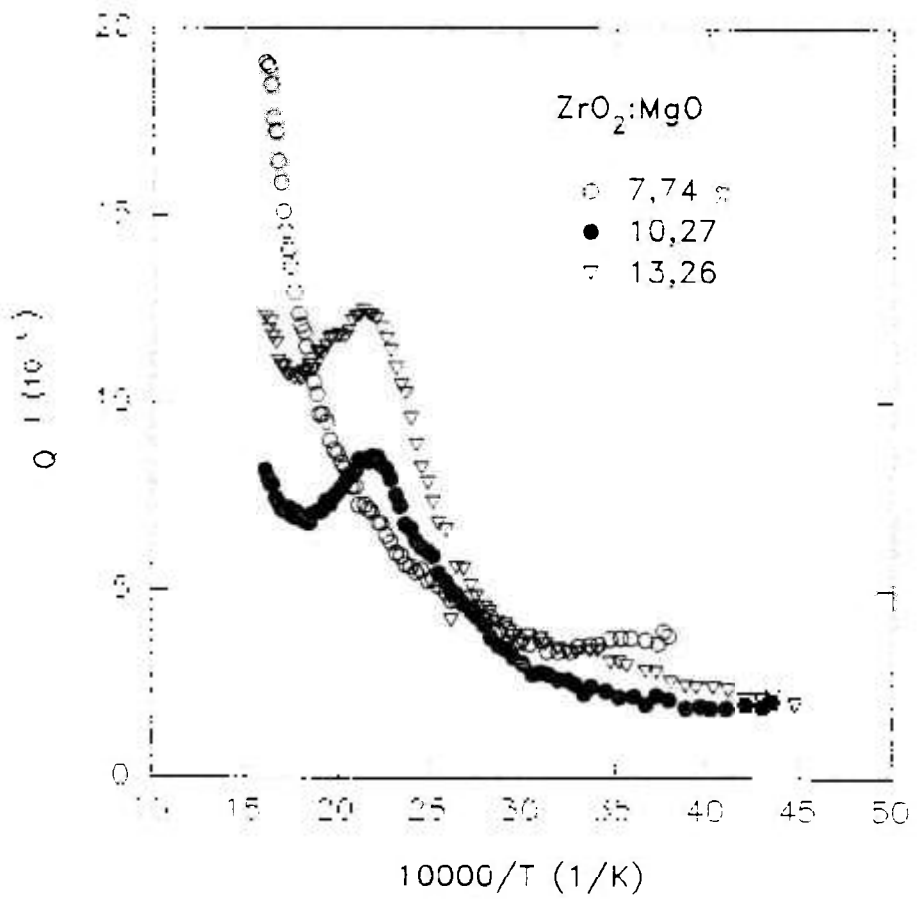


FIGURA 4.58: Espectros de Atrito Interno na região de temperatura acima da ambiente.

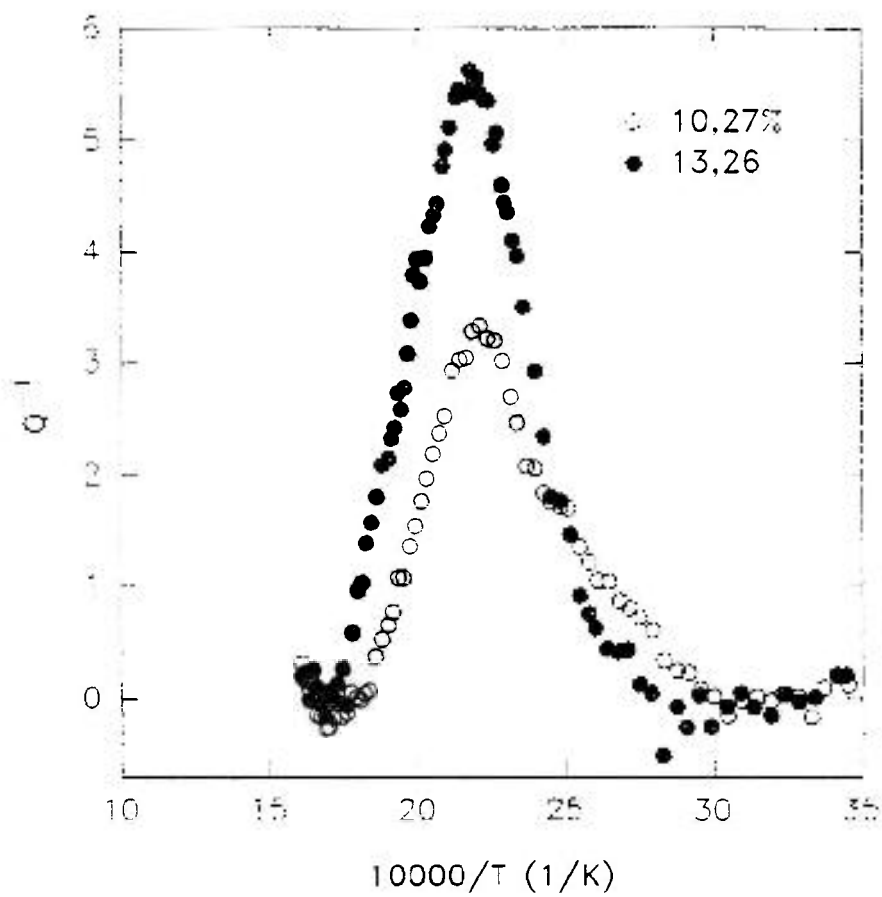


FIGURA 4.59: Espectros de Atrito Interno após subtração do fundo, para as Soluções Sólidas com maior Concentração de Magnésia.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho de pesquisa são:

1. o espectro de impedância complexa de eletrólitos sólidos de zircônia totalmente estabilizada com magnésia pode facilmente ser resolvido nos componentes intragranular e intergranular;
2. o efeito da porosidade, nestas cerâmicas, não se manifesta da mesma forma que em outras soluções sólidas à base de zircônia, com a ocorrência de um semicírculo característico no espectro de impedância complexa;
3. em cerâmicas totalmente estabilizadas, mesmo sendo elaboradas a partir de material com alto teor de pureza, cerca de 1/3 dos portadores de carga são bloqueados nos contornos de grão, em temperaturas inferiores a ≈ 500 °C;
4. as energias de ativação dos componentes intragranular e intergranular da condutividade são, respectivamente, 1,35 e 1,45 eV, em concordância com os valores obtidos por técnicas de medida *dc*;
5. em cerâmicas parcialmente estabilizadas, observa-se um semicírculo adicional, no espectro de impedância complexa, que foi relacionado com a presença da fase monoclinica;
6. a baixa condutividade iônica na fase monoclinica permite tratá-la como um elemento bloqueador, quando a sua concentração for minoritária. Neste caso, o bloqueio exercido por este polimorfo é muito superior ao da fase intergranular;
7. em soluções sólidas parcialmente estabilizadas o bloqueio exercido pela fase intergranular é desprezível, tanto para amostras preparadas por mistura de pós quanto por coprecipitação;
8. apesar da microestrutura resultante, em cerâmicas preparadas por mistura de pós, ser mais heterogênea do que quando se utilizam pós preparados por processamento químico, os espectros de impedância apresentam o mesmo grau de dificuldade para a separação dos vários semicírculos. Portanto, a fase monoclinica pode ser considerada como o elemento microestrutural que maior influência exerce, na condutividade iônica desta solução sólida;
9. o aumento na concentração de magnésia produz, simultaneamente, um aumento na densidade de portadores de carga e uma redução na sua

mobilidade; devido à formação de defeitos dipolares do tipo $(\text{MgZr}''-\text{V}\ddot{\text{O}})^{\times}$, detectados por atrito interno, somente em amostras com altos teores de fase cúbica;

- 10.a linearidade observada entre os valores das energias de ativação e fatores pré-exponenciais mostra que, com o aumento da concentração de MgO, não há formação de fase secundária, em quantidade apreciável;
- 11.as energias de ativação para a condução, de amostras parcialmente estabilizadas, são inferiores à totalmente estabilizada, apesar de não ter sido observado nenhum máximo, na condutividade isotérmica, no campo de fases t + c, ou mesmo próximo do contorno entre os campos t + c/c;
- 12.o aumento da temperatura ou do tempo de sinterização não produz variações significativas na condutividade iônica intragranular. O componente intergranular é o mais susceptível às condições de sinterização;
- 13.tempos relativamente longos de sinterização provocam um aumento na resistência intergranular, apesar da redução na área intrínseca dos contornos de grão;
- 14.em materiais relativamente puros, a sinterização a 1700 °C produz uma cerâmica com contornos de grão isentos de qualquer fase secundária;
- 15.o pico de atrito interno detectado acima da temperatura ambiente, em soluções sólidas de ZrO_2 : MgO possui uma energia de ativação, estimada de 1,17 eV, compatível com a reorientação do par na fase cúbica;
- 16.a formação de complexos impureza-vacância, observados por atrito interno, torna-se significativa somente para concentrações $\geq 10\%$ de magnésia;
- 17.em cerâmicas parcialmente estabilizadas, preparadas por mistura de pós, observa-se também um pico de atrito interno não relacionado com defeitos puntiformes ou eletrônicos;
- 18.a energia de ativação para o processo de condução na zircônia nominalmente pura, entre 600 e 1100 °C é igual a 1,22 eV, e entre 1100 e 1360 °C é igual a 0,94 eV;
- 19.a diferença de temperatura devida à histerese térmica, da zircônia nominalmente pura, provocada pela transformação de fase monoclinica \leftrightarrow tetragonal, é de 170 °C. Isto mostra que a técnica de medida de impedância complexa pode contribuir em estudos *in situ* de fenômenos que provocam uma alteração na resistência dos materiais.

ANEXO 1

DESCRIÇÃO DO BLOQUEIO NOS CONTORNOS DE GRÃO

Em eletrólitos sólidos à base de zircônia verificam-se duas situações, dependendo fundamentalmente das características físicas e químicas dos materiais de partida, das condições empregadas no processamento, e do tipo e concentração do cation estabilizante. A primeira ocorre, por exemplo em $ZrO_2:Gd_2O_3$, onde a energia de ativação para a condução intragranular é consideravelmente inferior à intergranular, ou seja, $E_g < E_{ig}$. Neste caso, geralmente, os contornos de grão são envolvidos por uma fase secundária constituída por impurezas como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e outras, e a condutividade é muito menor que a da matriz. O modelo que melhor explica a condução nesta situação é o chamado *brick layer model*, descrito no anexo 2. A segunda, observada por exemplo em soluções sólidas cúbicas de $ZrO_2:Y_2O_3$, mostra que as energias de ativação são comparáveis, quando não idênticas. Este fato conduziu Bauerle a sugerir que o contorno de grão apresenta regiões com um bom contato intergranular, denominadas *easy paths*.

Na figura A1 estão representados os esquemas utilizados por Bauerle para explicar o bloqueio aos íons oxigênio, na região dos contornos de grão, considerando a situação real (fig. A1.a) e a ideal (fig. A1.b), respectivamente.

Nestes esquemas estão simbolizados dois grãos de zircônia em contato, com resistência r_1 . As interfaces AA' e BB' (na figura A1.b) são parte, do contorno de grão, não ideal do ponto de vista da condutividade elétrica.

Modelo de Bauerle^[75]

Neste modelo a parte não ideal é atribuída à precipitação de impurezas nos contornos de grão.

A resistência do eletrólito no interior dos grãos é r_1 , enquanto que na região de contato entre os grãos é r_2 . A fase segregada apresenta uma

capacitância geométrica c_2 . Para este conjunto que pode ser representado por um circuito em série, como o da figura A1.c, tem-se:

$$r_1 = R'_1 \quad (A1)$$

$$r_2 = R'_2 - R'_1 \quad (A2)$$

$$c_2 = \frac{1}{\omega_2(R'_2 - R'_1)} \quad (A3)$$

De acordo com a figura 2.10 tem-se que $R'_1 = Z_1$ e $R'_2 = Z_2$.

Este modelo tem sido bastante utilizado para explicar o bloqueio exercido por impurezas segregadas nos contornos de grão. Entretanto em alguns casos não foram observadas quaisquer fases precipitadas ao longo dos contornos de grão e, ainda assim, o semicírculo intergranular foi detectado.

Outra crítica a este modelo é que o efeito de condução ao longo dos contornos de grão não é considerado [76].

Modelo de Schouler [79]

Este modelo, também conhecido como modelo em paralelo, admite que o transporte de oxigênio se efetua tendo-se:

- os íons O^{2-} que atravessam o contorno de grão sem qualquer bloqueio, com uma resistência R_1 , e
- os íons O^{2-} que são bloqueados nos contornos de grão, sendo caracterizados por um circuito R_2C_2 em série.

Estes dois tipos de condução ocorrem em paralelo (figura A1.d), e os parâmetros característicos são dados por:

$$R_1 = R'_2 \quad (A4)$$

$$R_2 = \frac{R'_1 R'_2}{R'_2 - R'_1} \quad (A5)$$

$$C_2 = \frac{R'_2 - R'_1}{\omega_2 R'_1 R'_2} \quad (A6)$$

De acordo com este modelo, a fase intermediária segregada é pouco permeável aos íons O^{2-} mas, por outro lado, o contato entre os dois grãos não apresenta resistência de contato adicional, desde que não exista fase segregada.

Os dois modelos explicam os valores praticamente equivalentes para as energias de ativação de ambos os semicírculos. Entretanto é comum se fazer uma escolha entre os modelos. Um parâmetro para esta seleção é a extensão da fase segregada nos contornos de grão. Se a fase segregada se estender por quase todo o contorno, e o contato intergranular ocorrer em pontos isolados, é mais adequado utilizar o modelo em série. Se, no entanto, a distribuição da fase segregada for discreta, fica difícil imaginar uma resistência adicional, e é preferível visualizar a situação em termos de um bloqueio parcial da carga iônica. Outro modo de se fazer esta seleção é por meio do estudo dos parâmetros característicos de cada modelo. No modelo em série este parâmetro é a resistência dos contornos de grão (r_2), enquanto que no modelo em paralelo, pode-se calcular a fração de portadores de carga que são bloqueados nos contornos de grão (α_R), denominado fator de bloqueio:

$$\alpha_R = \frac{R'_{2} - R'_{1}}{R'_{2}} \quad (A7)$$

A variação de r_2 e de α_R com a temperatura, porosidade e tamanho de grão, pode mostrar o tipo de modelo que mais se adapta ao eletrólito sólido em estudo.

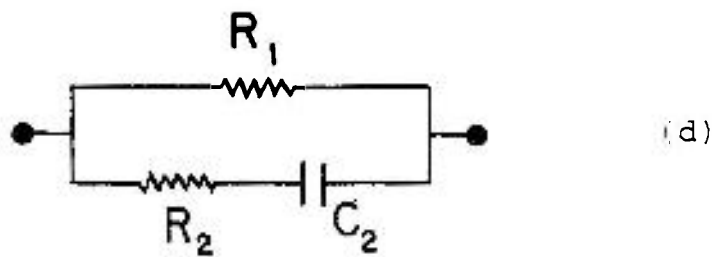
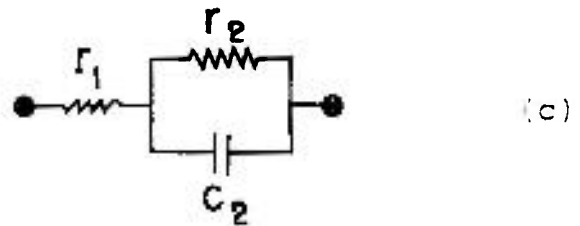
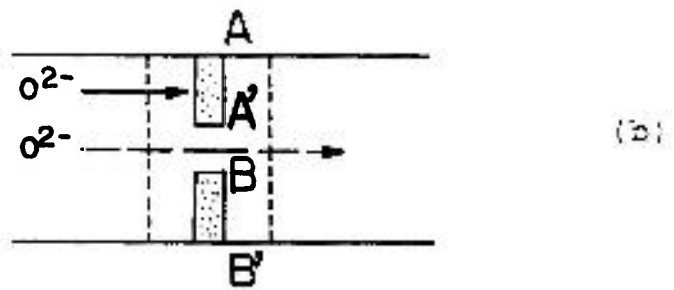


FIGURA A1: Representação Micrográfica da Interface entre dois Grãos. (a) situação real, (b) situação ideal. Circuitos Elétricos Equivalentes nos Modelos Série (c) e Paralelo (d).

ANEXO 2

RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS MEDIDOS E INTRÍNSECOS DA CONDUTIVIDADE INTERGRANULAR

Em termos da condutividade (ou resistividade) de um eletrólito sólido pode-se imaginar duas situações: a condutividade intragranular predomina sobre a intergranular, isto é, $\sigma_g > \sigma_{ig}$ ou, a situação inversa $\sigma_g < \sigma_{ig}$. Nas soluções sólidas à base de zircônia a primeira situação é normalmente encontrada, e significa que a condução ocorre preferencialmente através dos grãos e dos contornos de grão.

A partir da resistência medida, usualmente calcula-se a condutividade por:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad (\text{A8})$$

ρ é a resistividade, L a espessura da amostra e A é a área do eletrodo.

Em medidas de impedância complexa é comum a análise dos componentes intra e intergranular isoladamente. Para a condutividade intragranular a equação (A8) é normalmente utilizada. Às vezes esta mesma expressão é usada incluindo-se apenas uma correção para a densidade do corpo de prova [136]:

$$R_g = \rho_g \frac{L}{A} \frac{d}{d_{th}} \quad (\text{A9})$$

onde d e d_{th} são as densidades medida e teórica, respectivamente.

A condutividade intergranular, numa primeira aproximação, também pode ser calculada pela equação (A8), admitindo-se um valor normalizado para a espessura e a área de contato intergranular. Quando se faz necessária uma análise mais detalhada da condutividade intergranular, é comum procurar obter um relacionamento entre os parâmetros medidos e os intrínsecos.

Aparentemente Chu e Seitz [119] foram os primeiros a formular um modelo para isto. Este é fundamentado na hipótese da existência de um

empacotamento cúbico de grãos esféricos. Como resultado obtiveram que a resistência intergranular pode ser expressa como:

$$R_{ig} = \rho_{ig} \frac{L_{ig}}{A_{ig}} \frac{L}{A} \alpha_{ig} D \quad (A10)$$

onde R_{ig} é o valor medido da resistência, ρ_{ig} a resistividade intergranular, L_{ig} a espessura intrínseca dos contornos de grão, A_{ig} a área efetiva de contato intergranular, D o diâmetro médio dos grãos, e α_{ig} um fator geométrico relacionado com o empacotamento dos grãos.

O estudo de soluções sólidas de $ZrO_2:Gd_2O_3$ levou van Dijk e Burggraaf [120] a proporem o chamado *brick layer model*, que assume a existência de um contorno de grão contínuo e uniforme, separando os grãos individuais. A espessura dos contornos de grão é δ_{ig} , e os grãos são tratados como se possuíssem a forma de um cubo de aresta d_g . Neste modelo, a condutividade intrínseca, também chamada microscópica, pode ser calculada a partir da condutividade específica (ou macroscópica) por:

$$\sigma_g^{mic} = \sigma_g^{mac} \frac{\delta_{ig}}{d_g} \quad (A11)$$

Kuwabara [137] sugere o cálculo da condutividade intergranular intrínseca por meio da seguinte expressão:

$$\sigma_g = n \frac{\delta_{ig}}{R_{ig} A} = \frac{L}{A} \frac{\delta_{ig}}{R_{ig} D} \quad (A12)$$

onde n representa o número de contornos de grão por unidade de comprimento.

A capacitância intrínseca dos contornos de grão é, geralmente, calculada por [135]:

$$C_{ig} = \epsilon_0 \epsilon_{ig} \frac{L}{A} \frac{d_g}{\delta_{ig}} \quad (A13)$$

onde ϵ_{ig} é a constante dielétrica da fase intergranular.

Nenhum destes modelos leva em conta a eventual porosidade da amostra.

ANEXO 3

GENERALIZAÇÃO DO MODELO PARALELO DE BLOQUEIO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA

Recentemente Dessemond [114] propôs a generalização do modelo de bloqueio da condutividade iônica, inicialmente formulado por Schouler (anexo 1), a fim de explicar os resultados de condutividade de eletrólitos sólidos de $ZrO_2: Y_2O_3$, contendo defeitos microestruturais, como poros e trincas. Esta generalização é baseada na hipótese destes defeitos serem capazes de exercer também um bloqueio à migração do oxigênio. Deste modo, cada conjunto de defeitos microestruturais pode ser descrito, em termos de propriedades elétricas, por um novo ramo paralelo $\Sigma_{bl}-C_{bl}$, onde $\Sigma_{bl} = 1/R_{bl}$, é a condutância bloqueante, que representa os portadores de carga bloqueados, e C_{bl} é a capacitância bloqueante.

O circuito paralelo total, representado na figura A2 contém n pares $\Sigma-C$, um para cada tipo de defeito.

Como o fator de bloqueio exprime a fração de íons bloqueados por um determinado tipo de defeito, foi definido um fator de bloqueio parcial do tipo:

$$\alpha_{bli} = \frac{\Sigma_{bli}}{\Sigma_g} \quad (A14)$$

sendo Σ_g a condutância intragranular e com $\sum_{i=1}^n \alpha_{bli} \leq 1$.

O mesmo raciocínio foi feito para os fatores capacitivos e de frequência:

$$\alpha_{bli} = \frac{C_{bli}}{C_g} \quad (A15)$$

e

$$\alpha_{Rbi} = \frac{F_{obi}}{f_s} \quad (A16)$$

No caso do eletrólito em estudo conter um elemento de bloqueio adicional, além dos contornos de grão, em termos da impedância (figura A3) tem-se:

$$\alpha_{Rbi} = \frac{R_{bi}}{R_g + R_{bi}} \quad (A17)$$

e

$$\alpha_{Rig} = \frac{R_g R_{bi}}{(R_g + R_{bi} + R_{ig})(R_g + R_{bi})} \quad (A18)$$

Também, com o objetivo de caracterizar melhor o elemento bloqueador, Dessemond propôs que a condutância bloqueante, representando uma parte do condutor elétrico seja, numa primeira aproximação, proporcional à área total da superfície bloqueante, S_{bl} . A capacitância bloqueante é inversamente proporcional à abertura (e_{bl}) média do elemento bloqueador. Assim, a razão entre estes dois parâmetros exprime a abertura do bloqueador:

$$\frac{\sum_{bi}}{C_{bi}} \propto e_{bi} \quad (A19)$$

Partindo da equação fundamental, em impedância ou admitância:

$$2\pi f_o RC = 1 \text{ ou } 2\pi F_o \frac{C}{\sum} = 1 \quad (A20)$$

pode facilmente ser mostrado que:

$$\frac{F_{obi}}{f_{o\varphi}} = \frac{\alpha_{Rbi}}{\alpha_{bi}} = \alpha_{Rbi} \quad (A21)$$

e portanto

$$\alpha_F \propto e_{bl} \quad (A22)$$

A constante de proporcionalidade foi calculada a partir da medida de α_F e de observações microscópicas, que permitiram calcular a abertura do elemento bloqueador em um bicristal, resultando:

$$\alpha_F = 9,32 \times 10^{-2} (\mu\text{m}^{-1}) e_{bl} (\mu\text{m}) \quad (A23)$$

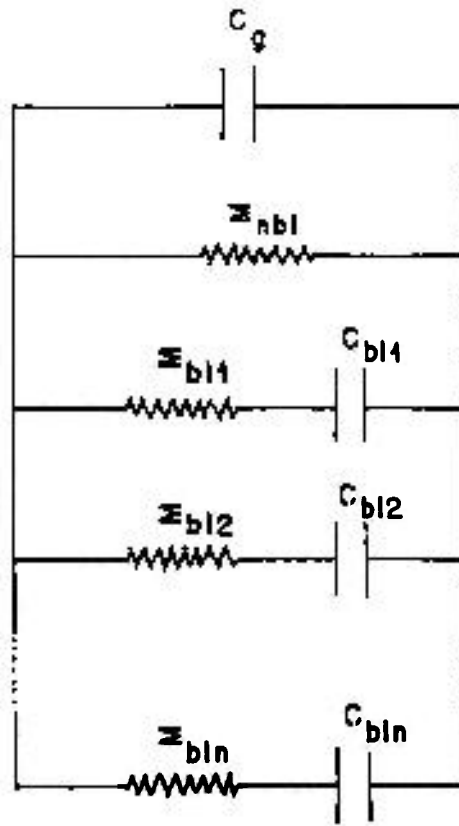


FIGURA A2: Circuito Elétrico Equivalente, de acordo com o Modelo Paralelo, de um Sistema contendo n Defeitos Microestruturais.

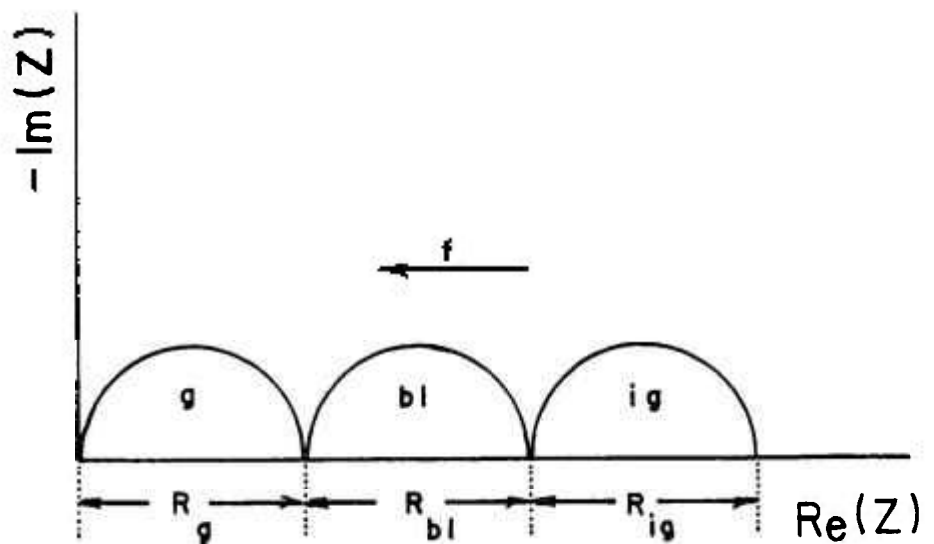


FIGURA A3: Diagrama Esquemático Ideal da Impedância de um Sistema contendo três componentes relativos ao Eletrólito.

REFERÊNCIAS

1. Ver por exemplo: Science and Technology of Zirconia I in *Adv. Ceram.* v.3, ed. A. H. Heuer e L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981; Science and Technology of Zirconia II in *Adv. Ceram.* v.12, ed. N. Claussen, M. Rühle, e A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1984.
2. J. F. BAUMARD, P. PAPET e P. ABELARD, in *Adv. Ceram.* v.24B, ed. S. Somiya, N. Yamamoto e H. Yanagida, The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 1988, p.779.
3. J. A. KILNER e B. C. H. STEELE, in *Nonstoichiometric Oxides*, ed. O. T. Sorensen. Academic Press, 1981, p.233.
4. E. P. BUTLER e N. BONANOS, *Mater. Sci.& Eng.* **71** (1976) 49.
5. J. F. BAUMARD e P. ABELARD, in *Adv. Ceram.*, v.12, ed. N. Claussen, M. Rühle e A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc, Columbus, Ohio, 1984, p.555.
6. R. H. J. HANNINK e R. C. GARVIE, *J. Mater.Sci.* **17** (1982) 2637.
7. R. C. GARVIE in *High Temperature Oxides Part II*, ed. A. M. Alper, Academic Press, New York, 1970, p.117.
8. D. K. SMITH e H. W. NEWKIRK, *Acta Cryst.* **18** (1965) 983.
9. J. D. McCULLOUGH e K. N. TRUEBLOOD, *Acta Cryst.* **12** (1969) 983.
10. J. ADAM e M. D. ROGERS, *Acta Cryst.* **12** (1959) 951.
11. G. TEUFER, *Acta Cryst.* **15** (1962) 1187.
12. D. K. SMITH e C. F. CLINE, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** (1962) 249.
13. R. C. GARVIE, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 1238.
14. J. LIVAGE, K. DOI e C. MAZIÈRE, *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1969) 249.
15. G. L. CLARK e D. H. REYNOLDS, *Ind. & Eng. Chem.* **29** (1937) 711.
16. T. MITSUHASHI, M. ICHIHARA e U. TATSUKE, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 97.

17. H. NISHIZAWA, T. TANI e K. MATSUOKA, *J. Mater. Sci.***19** (1984) 2921.
18. E. C. SUBBARAO, in *Adv. Ceram.*, v.3, ed. A. H. Heuer e L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981, p.1.
19. G. M. WOLTEN, *J. Am. Ceram. Soc.***46** (1963) 418.
20. L. L. FEHRENBACHER e L. A. JACOBSON, *J. Am. Ceram. Soc.***48** (1965) 157.
21. E. C. SUBBARAO, H. S. MAITI e K. K. SRIVASTAVA, *Phys. Status Solidi(a)* **21** (1974) 9.
22. G. K. BANSAL e A. H. HEUER, *Acta Metall.***20** (1972) 1281.
23. G. K. BANSAL e A. H. HEUER, *Acta Metall.***22** (1974) 409.
24. R. P. INGEL, P. A. WILLGING, B. A. BENDER e T. W. COYLE, in *Adv. Ceram.*, v.24B, ed. S. Somiya, N. Yamamoto e H. Yanagida, The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 1988, p.459.
25. E. D. WHITNEY, *Trans. Faraday Soc.***61** (1965) 1991.
26. M. LI, e Z. CHI, in *Adv. Ceram.*, v.24A, ed. S. Somiya, N. Yamamoto e H. Yanagida, The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 1988, p.243.
27. P. DUWEZ, F. ODELL e F. H. BROWN, JR., *J. Am. Ceram. Soc.***35** (1952) 107.
28. R. S. ROTH, *J. Am. Ceram. Soc.***35** (1952) 196.
29. R. STEVENS, *An Introduction to Zirconia*, 2nd ed. Magnesium Electron Ltd., U.K., 1986.
30. R. C. GARVIE e P. S. NICHOLSON, *J. Am. Ceram. Soc.***55** (1972) 152.
31. R. C. GARVIE, R. H. HANNINK e R. T. PASCOE, *Nature* **258** (1975) 703.
32. *Solid Electrolytes*, ed. P. Hagenmuller e W. van Gool, Academic Press, New York, 1978.
33. D. F. SHRIVER e G. C. FARRINGTON, *Chem. Eng. News* **63** (1985) 42.
34. J. B. GOODENOUGH, *Proc. R. Soc. Lond.* **A393** (1984) 215.

35. G. FISHER, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986) 622.
36. H. L. TULLER e P. K. MOON, *Mater. Sci. & Eng.* **B1** (1988) 171.
37. J. N. PRATT, *Metall. Trans.* **A21** (1990) 1223.
38. C. F. GRAIN, *J. Am. Ceram. Soc.* **50** (1967) 1223.
39. P. DURAN, J. M. RODRIGUEZ e P. RECIO, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 467.
40. J. M. SIM e V. S. STUBICAN, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 521.
41. V. S. STUBICAN e J. R. HELLMANN, *in Adv. Ceram.*, v.3, ed. A. H. Heuer e L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981, p.25.
42. D. VIECHNICKI e V. S. STUBICAN, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 292.
43. S. C. FARMER, A. H. HEUER e R. H. J. HANNINK, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 431.
44. *Oxide Ceramics*, ed. E. Ryshkewitch, Academic Press, New York, 1960.
45. S. C. FARMER, T. E. MITCHELL e A. H. HEUER *in Adv. Ceram.*, v.12, ed. N. Claussen, M. Rühle e A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1984, p.152.
46. M. V. SWAIN, *J. Mater. Sci. Lett.* **2** (1983) 279.
47. A. H. HEUER *in Adv. Ceram.*, v.3, ed. A. H. Heuer e L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc, Columbus, Ohio, 1981, p.98.
48. R. H. J. HANNINK, *J. Mater. Sci.* **13** (1978) 2487.
49. D. L. PORTER e A. H. HEUER, *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (1979) 298.
50. R. H. J. HANNINK, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 457.
51. R. CHAIM e D. G. BRANDON, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 2934.
52. H. J. ROSSELL e R. H. J. HANNINK *in Adv. Ceram.*, v.12, ed. N. Claussen, M. Rühle e A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1984, p.139.

53. A. H. HEUER e M. RÜHLE *in* Adv. Ceram., v.12, ed. N. Claussen, M. Rühle e A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1984, p.1.
54. B. C. MUDDLE e R. H. J. HANNINK *in* Adv.Ceram., v.24A, ed. S. Somiya, N. Yamamoto e H. Yanagida, The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 1988, p.89.
55. V. S. STUBIÇAN *in* Adv.Ceram., v.24A, ed.S. Somiya, N. Yamamoto, e H. Yanagida, The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 1988, p.71.
56. Nonstoichiometry, Diffusion, and Ionic Conductivity in Binary Metal Oxides, ed.P. Kofstad, Wiley Interscience, New York, 1972.
57. F. A. KRÖGER e H. J. VINK *in* Solid State Physics, v.3, ed. F. Seitz e D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956, p.307.
58. A. S. NOWICK, MRS Bull 16 (1991) 28.
59. K. ANDO, Y. OISHI, H. KOIZUMI e Y. SAKKA, J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985) 176.
60. M. RÜHLE e W. MADER *in* Basic Properties of Binary Oxides, ed. A. D. Rodriguez, J. Castaing e R. Marques, Universidad de Sevilla, 1984, p.297.
61. J. H. WESTBROOK *in* Science of Ceramics, v.3, ed. G. H.Stewart, Academic Press, 1967, p.263.
62. K. YAMADA, M. MURASE e M. IWASE, J. Appl. Electrochem. 16(1986) 712.
63. S. AN, T. ZHOU, W. WU e Q. LIN, Solid State Ionics 40/41 (1990) 750.
64. Z. WANG, S. SONG, J. XIE e Q.ZHONG, Solid State Ionics 28/30 (1988) 508.
65. R. MUCCILLO, Cerâmica 33 (1987) 149.
66. J. A. KILNER e R. J. BROOK, Solid State Ionics 6 (1982) 237.
67. Y. SAKKA, Y. OISHI e K. ANDO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55 (1982) 420.
68. T. H. ETSSELL e S. N. FLENGAS, Chem. Rev. 70 (1970) 339.

69. P. H. BOTTELBERGHS *in* Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications, ed. P. Hagemmuller e W. van Gool, Academic Press, New York, 1978, p.160.
70. R. M. DELL e A. HOOPER *in* Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications, ed. P. Hagemmuller e W. van Gool, Academic Press, New York, 1978, p.300.
71. C. H. CHOUDHARY, H. S. MAITI e E. C. SUBBARAO *in* Solid Electrolytes and their Applications, ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, New York, 1980, p.1.
72. T. L. WEN, X. F. LI, C. KUO e W. WEPPNER, *Solid State Ionics* **18/19** (1986) 715.
73. F. W. POULSEN, J. B. B. SORENSEN, K. G.-AHARI, G. G. KNAB e M. HARTMANOVA, *Solid State Ionics* **40/41** (1990) 947.
74. T. L. WEN, Z. Y. LU e X. F. LI, *Solid State Ionics* **28/30** (1988)947.
75. J. E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Sol.* **30** (1969) 2657.
76. *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, ed. J. R. McDonald, Wiley Interscience, New York, 1987.
77. T. G. STRATTON, D. REED e H. L. TULLER, *in* Adv. Ceram., v.1, ed. L. M. Levinson, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981, p.114.
78. N. BONANOS, R. K. SLOTWINSKI, B. C. H. STEELE e E. P. BUTLER, *J. Mater. Sci.* **10** (1984) 786.
79. E. SCHOULER, Tese, Grenoble, França, 1979.
80. H. BERNARD, Tese, Grenoble, França, 1980.
81. *Elasticité et Anelasticité des Metaux*, ed. C. Zener, Dunoud, 1955.
82. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, ed. A. S. Nowick e B. S. Berry, Academic Press, New York, 1972.
83. *La Diffusion dans les Solides*, ed. Y. Adda e J. Philibert, Universitaires, Paris, 1966.
84. J. WOIRGARD, P. MAZOT e A. RIVIÈRE, *J. Phys.* **42** C5 (1981) 1135.
85. J. B. WACHTMAN, *Phys. Rev.* **131** (1963) 517.

86. A. S. NOWICK e W. R. HELLER, *Adv. Phys.* **14** (1965) 101.
87. J. B. WACHTMAN, JR. e W. C. CORWIN, *J. Res. Natl. Bur. St.* **69A** (1965) 457.
88. P. MAZOT, M. HALBWACHS e J. WOIRGARD, *J. Phys.* **44** C9 (1983) 433.
89. S. PELAUD, P. MAZOT e J. WOIRGARD, *J. Phys.* **51** (1990) 1979.
90. M. P. ANDERSON e A. S. NOWICK, *J. Phys.* **42** C5 (1981) 823.
91. D. Y. WANG e A. S. NOWICK, *Solid State Ionics* **5** (1981) 551.
92. M. SHIMADA, K. MATSUSHITA, S. KURATANI, T. OKAMOTO, M. KOIZUME, K. TSUKUMA e T. TSUKIDATE, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) C23.
93. K. MATSUSHITA, T. OKAMOTO e M. SHIMADA, *J. Phys.* **46** C10 (1985) 549.
94. M. WELLER e H. SCHUBERT, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 573.
95. K. NISHIYAMA, M. YAMANAKA, M. OMORI e S. UMEKAWA, *J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990) 526.
96. M. WELLER e H. SCHUBERT, *Intern. Conf. on Advanced Materials, ICAM - 91, Strasbourg, França, 1991.*
97. M. WELLER, H. SCHUBERT e P. KOUNTOUROS *in Science and Technology of Zirconia V, Melbourn Victoria, Austrália, 1992.*
98. M. OZAWA, T. HATANAKA e H. HASEGAWA, *J. Mater. Sci. Lett.* **10** (1991) 774.
99. M. OZAWA, T. HATANAKA e H. HASEGAWA, *J. Am. Ceram. Soc. Jpn.* **99** (1991) 643.
100. M. KLEITZ, H. BERNARD, E. FERNANDEZ e E. SCHOULER, *in Adv. Ceram., v.3*, ed. A. H. Heuer e L. W. Hobbs, *The Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1981*, p.310.
101. M. LÉVY, *comunicação particular.*

102. M. KLEITZ e J. H. KENNEDY *in* Fast Ion Transport in Solids, ed. P. Vashista, J. N. Mundy e G. K. Shenoy, North-Holland, 1979, p. 185.
103. N. BONANOS e E. P. BUTLER, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 561.
104. T. K. GUPTA, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 921.
105. N. BONANOS, R. K. SLOTWINSKI, B. C. H. STEELE e E. P. BUTLER, *J. Mater. Sci. Lett.* **3** (1984) 245.
106. S. IKEDA, O. SAKURAI, K. UEMATSU, N. MIZUTANI e M. KATO, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 4593.
107. H. L. TULLER *in* Nonstoichiometric Oxides, ed. O. T. Sorensen, Academic Press, New York, 1981, p. 271.
108. H. TSUBAKINO, M. HAMAMOTO e R. NOZATO, *J. Mater. Sci. Lett.* **8** (1989) 295.
109. H. TSUBAKINO, M. HAMAMOTO e R. NOZATO, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 5521.
110. A. H. HEUER, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 689.
111. P. R. KRISHNAMOORTHY, P. RAMASWAMY e B. H. NARAYANA, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 1016.
112. A. D. BRAILSFORD e D. K. HOHNKE, *Solid State Ionics* **11** (1983) 133.
113. J. GUINET, *tese de doutorado, Grenoble, França, 1991.*
114. L. DESSEMOND, *tese de doutorado, Grenoble, França, 1992.*
115. B. CALÈS e P. ABELARD, *J. Phys.* **41** C6 (1980) 462.
116. T. M. GUR, I. D. RAISTRICK e R. A. HUGGINS, *Mater. Sci. & Eng.* **46** (1980) 53.
117. S. KUMAR e E. C. SUBBARAO, *Solid State Ionics* **5** (1981) 543.
118. T. STRATTON, A. McHALE, D. BUTTON e H. L. TULLER *in* Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems, ed. J. Pask e A. Evans, Plenum Press, New York, 1981, p. 71.
119. S. H. CHU e M. A. SEITZ, *J. Sol. State Chem.* **23** (1978) 197.

120. T. van DIJK e A. J. BURGGRAAF, *Phys. Status Solidi (a)* **63** (1981) 229.
121. W. D. KINGERY, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 1.
122. W. D. KINGERY, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 74.
123. A.-K. TJERNHUND, L. HERMANSSON, R. CARLSSON e K.-O. AXELSSON, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 129.
124. S. AN, X. WU, W. WU e Q. LIU, *Solid State Ionics* **57** (1992) 31.
125. M. M. NASRALLAH e D. L. DOUGLASS, *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 255.
126. M. KLEITZ, comunicação particular.
127. A. N. CORMACK e S. C. PARKER, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 3220.
128. M. GUILLOU, J. MILLET, M. ASQUIEDGE, N. BUSSON, M. JACQUIN e S. PALOUS, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **265** (1966) 616.
129. V. BUTLER, C. R. A. CATLOW e B. E. F. FENDER, *Solid State Ionics* **5** (1981) 539.
130. C. LEACH, *J. Mater. Sci. Lett.* **11** (1992) 306.
131. L. DESSEMOND e M. KLEITZ, *J. Eur. Ceram. Soc.* **9** (1992) 35.
132. S. P. S. BADWAL e J. DRENNAN, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 88.
133. A. E. HUGHES e S. P. S. BADWAL, *Solid State Ionics* **46** (1990) 265.
134. A. I. IOFFE, M. V. INOZEMTSEV, A. S. LIPIKIN, M. V. PERFILEV e S. V. KARPACHOV, *Phys. Status Solidi (a)* **30** (1975) 87.
135. S. P. S. BADWAL e J. DRENNAN, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3231.
136. M. A. SEITZ e W. ORLOW *in* Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, *Adv. Ceram.* v.1, ed. L. M. Levinson, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981, p. 124.
137. M. KUWABARA, T. MURAKAMI, M. ASHIZUKA, Y. KUBOTA e T. TSUKIDATE, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 467.