

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIA DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

ESTUDO DA ATMOSFERA DE CALCINAÇÃO E DAS TEMPERATURAS DE
SINTERIZAÇÃO DE PÓS NANOMÉTRICOS DE $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPACTOS SINTERIZADOS

ELEOMAR LENA

PONTA GROSSA

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIA DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

ESTUDO DA ATMOSFERA DE CALCINAÇÃO E DAS TEMPERATURAS DE
SINTERIZAÇÃO DE PÓS NANOMÉTRICOS DE $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPACTOS SINTERIZADOS

ELEOMAR LENA

Dissertação apresentada para obtenção
do título de mestre em engenharia e
ciências de materiais a Universidade
Estadual de Ponta Grossa ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

Agência Financiadora: CAPES

PONTA GROSSA

2012

L593 Lena, Eleomar

Estudo da atmosfera de calcinação e das temperaturas de sinterização de pós nanométricos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, e seus efeitos nas propriedades elétricas de compactos sinterizados / Eleomar Lena. Ponta Grossa, 2012. 88 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

1. Zircônia estabilizada com ítria. 2. Pechini. 3. Nanoestruturada. 4. Two step sintering. 5. Espectroscopia de impedância. I. Chinelatto, Adilson Luiz. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T. T.

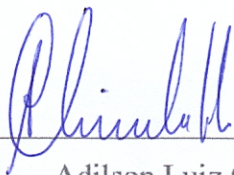
CDD:620.112.97

ELEOMAR LENA

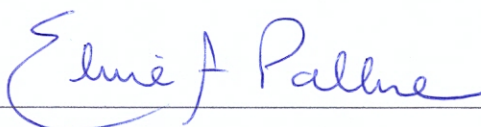
ESTUDO DA ATMOSFERA DE CALCINAÇÃO E DAS TEMPERATURAS DE
SINTERIZAÇÃO DE PÓS NANOMÉTRICOS DE $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPACTOS SINTERIZADOS

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências Agrária e de Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais, área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 03 de Agosto de 2012



Adilson Luiz Chinelatto
Doutor em Engenharia e Ciências de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone
Doutora em Engenharia e Ciências de Materiais
USP/Campus de Pirassununga



Sidnei Antonio Pianaro
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico a todos aqueles que de uma maneira ou outra me indicaram o caminho nesta jornada, em especial meus pais, os quais sempre me apóiam.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto, pela contribuição de seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

À todos os meus colegas de mestrado, pelo apoio, incentivo e dedicação na elaboração deste trabalho.

À Prof^a Adriana Scoton Antonio Chinelatto, pela amizade e colaboração de informações que auxiliaram na concretização deste estudo.

E um agradecimento muito especial à Capes pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

“O método da ciência (...) é muito mais importante do que as descobertas dela.”

Carl Sagan

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as influência de atmosferas oxidadante de calcinação nas propriedades elétricas das temperaturas de sinterização, densificação e tamanho de grão em compactos de zirconia dopada com 4,5% em moles de oxido de ítrio sintetizado por processo sol-gel seguido de calcinação a 600 °C/2h ao ar e O₂. Compactados uniaxialmente com pressões entre 150 MPa e 1,6 GPa. Sinterizados pelo processo Two Step Sintering (TSS): 155 °C/5 min e 1200, 1300 e 1400 °C, permanecendo por 2 e 10 horas. Caracterizados por difração de raios X, densidade aparente, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. As medições de densidade foram acima de 94% da densidade teórica e tamanho de grão entre 304 e 477 nm, as energias de ativação de 0,68 e 0,90 eV. A TSS foi formou na sinterização grãos submicrométricos e impediu seu crescimento excessivo durante o final de sintering. A atmosfera calcinação teve pouca influência sobre os valores de densidade e porosidade, causando mudanças no tamanho de cristalito e influenciando os valores de condutividade

Palavras chaves: Zircônia estabilizada com ítria, Pechini, nanoestruturada, *two step sintering*, Espectroscopia de Impedância

ABSTRACT

This work studied the influence of oxidizing atmospheres of calcination and sintering temperature on the electrical properties, densification and grain size of yttria doped with 4.5 mol% zirconia synthesized by a sol-gel process followed by calcination at 600 °C/2h in O₂ and air. Used for uniaxial pressing with pressures between 150 MPa and 1.6 GPa. Sintered by Two Step Sintering (TSS): 1550 °C / 5 min and 1200, 1300, 1400 °C, remaining at these temperatures for 2 and 10 hours. Characterized by X-ray diffraction, apparent density, scanning electron microscopy, impedance spectroscopy. The density measurements were above 94% of theoretical density and grain size between 304 and 477 nm, activation energies of 0.68 and 0.90 eV. The TSS was formed in sintering and grain submicrométricos prevented their excessive growth during the final sintering. The calcination atmosphere had little influence on the values of density and porosity, but caused changes in crystallite size and influenced the values of conductivity

Key words: yttria stabilized zirconia ceramic, Pechini, nanostructured, two-step sintering, Impedance Spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 3. 1 - Transformações polimórficas da zircônia	18
Figura 3. 2 – Esquema da solução sólida zircônia-ítria	23
Figura 3. 3 - Condução iônica solução sólida zircônia-ítria.....	23
Figura 3. 4 - Diagrama das fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, para baixas concentrações de Y_2O_3 , onde ss corresponde a solução sólida, M, T e C as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente.	25
Figura 3. 5 - Detalhe diagrama faixa M+T.....	26
Figura 3. 6 - Esquema de formação do polímero no processo Sol Gel.....	27
Figura 3. 7 - Esquema da formação dos aglomerados a partir do polímero formado.....	28
Figura 4. 1 - Fluxograma dos processos de calcinação.....	37
Figura 4. 2 - Análise de dilatométrica dos compactos cerâmicos a verde (ZrO_2 : 8,6 mol% MgO) $_x$ (ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3) $_{1-x}$, $x = 0,2, 0,5$ e $0,8$	40
Figura 4. 3 - Análise de dilatométrica dos compactos cerâmicos a verde (ZrO_2 : 8,6 mol% MgO) $_x$ (ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3) $_{1-x}$, $x = 0,2, 0,5$ e $0,8$	41
Figura 4. 4 - Interferência e difração em uma rede cristalina.....	43
Figura 4. 5 - Alargamento de pico e largura a meia altura DRX.....	45
Figura 4. 6 - Resposta de impedância para diferentes circuitos eletrônicos.	48
Figura 4. 7 - Representação esquemática do modelo brick layer. (a) Representação de um corpo cerâmico; (b) Separação de grão e componentes do contorno de grão; (c) Circuito equivalente, e circuito simulado.	49
Figura 4. 8 - Diagrama de impedância de uma célula, contendo um eletrólito sólido, consiste em três arcos de semicírculos.	50
Figura 4. 9 - - Representação dos circuitos equivalentes do eletrodo, grão e contorno de grão.	50
Figura 4. 10 - Variação da densidade teórica com o teor de ítria	53
Figura 5. 1 Difratoograma de raios X- métodos de calcinação	56
Figura 5. 2 - Difratoogramas de raios X dos pós obtidos, para o picos mais intenso, comparando os alargamentos deste pico para os diversos métodos obtenção dos pós.....	57
Figura 5. 3 - Comparativo entre as micrografias dos pós produzidos pelos métodos calcinados a $600^\circ C/2h$ a) sem moagem e calcinado com atmosfera com fluxo de oxigênio; b) sem moagem e calcinados com atmosfera ao ar; c) com moagem e calcinados com atmosfera com fluxo; d) com moagem e calcinados com atmosfera ao ar.	58

Figura 5. 4 - Micrografias de superfície pós calcinados com diferentes atmosferas e moagem. a) sem moagem e calcinado com atmosfera com fluxo de oxigênio; b) sem moagem e calcinados com atmosfera ao ar; c) com moagem e calcinados com atmosfera com fluxo; d) com moagem e calcinados com atmosfera ao ar.	59
Figura 5. 5 - Efeito da prensagem na região de junção das partículas (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa.....	61
Figura 5. 6 - Efeito da prensagem na região de junção das partículas (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa.....	62
Figura 5. 7 - Efeito da pressão de compactação na porosidade das amostras sinterizadas. (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa.....	63
Figura 5. 8 - Efeito da prensagem e sinterização no interior dos aglomerados (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa.....	64
Figura 5. 9 - Efeito da moagem e atmosfera de calcinação nas densidades e porosidades das pastilhas compactadas a 1,6GPa.....	65
Figura 5. 10 - Microestrutura das pastilhas sinterizadas com T ₂ de 1300 °C por 2 e 10 horas e 1400 °C por 2 horas.....	66
Figura 5. 11 - - Microestrutura das pastilhas sinterizadas com T ₂ de 1300 e 1400 °C por 2 horas.	68
Figura 5. 12 - Difratoograma de raios X da amostra sinterizada com patamar final (T ₂) 1200 °C por 2 horas.	69
Figura 5. 13 - A partir das micrografias originais (a) as imagens foram tratadas utilizando-se diversos filtros (b) para realizar a análise.....	70
Figura 5. 14 - Distribuição de frequências dos diâmetros de grãos com curva normal ajustada para T ₂ para (a) 1200 °C por 2 e 10 horas, (b) 1300 °C por 2 e 10 horas e (c) 1400 °C por 2 e 10 horas.	71
Figura 5. 15 - Espectros de impedância, Z'' versus Z', medidos 350 °C para as amostras sinterizadas a: (a) 1200 °C por 2 e 10 horas, (b) 1300 °C por 2 e 10 horas e (c) 1300 °C por 2 e 10 horas. As frequências de relaxação para o grão e contorno de grão estão indicadas.	74
Figura 5. 16 - Comportamento do tipo Arrhenius para as resistências dos grão das amostras sinterizadas com T ₂ a: (a) 1200 °C, (c) 1300 °C e (e) 1400 °C por 2 e 10 horas e para os contornos de grãos com T ₂ a: (b) 1200 °C, (d) 1300 °C e (f) 1400 °C por 2 e 10 horas	76
Figura 5. 17 - Valores do fator de bloqueio das amostras sinterizadas a 1200, 1300 e 1400 °C, calculados a partir das resistividades elétricas medidas a 350 °C, em função do tempo de sinterização.....	78

Lista de Tabelas

Tabela 3. 1 - Propriedades cristalográficas da zircônia.	19
Tabela 4. 1 - Reagentes para obtenção dos pós	36
Tabela 4. 2 - Processos Two Step Sintering encontrados na literatura para ZrO ₂ dopada com Y ₂ O ₃	39
Tabela 4. 3- Temperatura e Tempo (Processo Two Step Sintering).....	41
Tabela 4. 4 - Temperaturas e tempos de T ₂	42
Tabela 4. 5 - Nomenclatura utilizada para as amostras, identificando a atmosfera de calcinação, as temperaturas T ₁ e T ₂ e o tempo de patama da temperatura T ₂ compactadas a 1,6 GPa.	42
Tabela 5. 1- Largura a meia altura, ângulo do maior pico e tamanho de cristalito	57
Tabela 5. 2 - Valores pressão de compactação e das densidades a verde (medida geometricamente) e sinterizada (medida por Arquimedes).....	60
Tabela 5. 3 - Densidades e porosidades das pastilha compactadas a 1,6GPa	64
Tabela 5. 4 - Densidades e porosidades das pastilhas sinterizadas com T ₂ de 1200 1300 e 1400 °C por 2 e 10 horas.....	67
Tabela 5. 5 - Tamanho de grão dos referentes aos processos de calcinação e posterior sinterização.....	72
Tabela 5. 6 - Energia de ativação em função dos processos de calcinação e sinterização.....	79
Tabela 5. 7 - Dados da literatura para Tamanho médio de grão, % Y ₂ O ₃ e Energia de ativação.	79

Sumário

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	10
1- Introdução	14
2- Objetivos.....	16
2.1- Objetivo geral.....	16
2.2- Objetivos específicos.....	16
3- Revisão bibliográfica.....	17
3.1- Zircônia.....	17
3.2 Estruturas cristalina da zircônia	18
3.3- Fases da Zircônia.....	18
3.3.1- Fase monoclinica	18
3.3.2- Fase tetragonal.....	18
3.3.3- Fase cúbica	19
3.4- Estabilização	19
3.5- Classificação da Zircônia.....	20
3.5.1- Zircônia totalmente estabilizada (FSZ).....	20
3.5.2 Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)	20
3.5.3- Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP).....	21
3.5.4- Zircônia dispersa na Matriz Cerâmica	21
3.6- Sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	21
3.7- O Diagrama de fases $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$	24
3.8- Obtenção de ZrO_2 dopada com ítria	26

3.8.1- Método Pechini.....	26
3.9- Calcinação das resinas do método Pechini	28
3.10 Conformação – Compactação	29
3.11- Sinterização	29
3.11.1- Sinterização convencional.....	29
3.11.2- Two-step sintering (TSS)	31
3.12- Aplicações da ZrO ₂	32
3.12.1- Eletrólito.....	32
3.12.2- Sensor de O ₂ – “Sonda lamba”	33
3.12.3- Célula Combustível	33
4- Materiais e Métodos.....	36
4.1- Obtenção da zircônia	36
4.1.1- Obtenção dos pós.....	36
4.1.2- Tratamento térmico das resinas	38
4.1.3- Conformação dos pós.....	38
4.1.4- Curva de sinterização utilizando o método <i>Two step Sintering</i> (TSS)	39
4.2- Caracterização utilizadas	43
4.2.1- Difração de Raios X (DRX).....	43
4.2.2- Medidas de tamanho de cristalitos pelo método Scherrer	44
4.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.2.4 Espectroscopia de Impedância.....	47
4.2.5- Fator de bloqueio	51
4.2.6- Medidas de espectroscopia de impedância	51
4.2.7- Calculo da densidade	51
4.2.8- Calculo da porosidade aparente.....	53
4.2.9- Determinação de Tamanhos de Grão.....	53
5- Resultados e Discussões.....	55

5.1- Caracterização dos pós	55
5.1.1- Difração de raios X – Pós Calcinados	55
5.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura – Pós Calcinados.....	57
5.2- Efeito pressão de compactação	59
5.3- Efeitos da moagem e da atmosfera de calcinação na sinterização	64
5.4- Efeito de T_2 e da atmosfera de calcinação na sinterização	65
5.5- Caracterização das fases por difração de raios X das amostras sinterizadas ..	68
5.6- Medidas de tamanho de grão semi automática (<i>software</i> ImageJ).....	69
5.7- Espectros de impedância.....	73
5.8- Gráficos de Arrhenius para as condutividades elétricas	75
5.9- Fator de bloqueio resistivo.....	77
5.10- Energia de ativação.....	78
6- Conclusões.....	80
7- Trabalhos futuros	82
8- Referências	83

1- Introdução

A enorme variedade de aplicações para as cerâmicas baseadas em zircônia têm atraído inúmeros cientistas, devido as suas propriedades, com ênfase na sua atuação mecânica da fase tetragonal (parcialmente estabilizada) e condutividade iônica na fase cúbica (totalmente estabilizada) [1][2]. Em ambos os casos, existem relações entre a microestrutura e suas propriedades. Por exemplo, os contornos de grão influenciam significativamente a condutividade da zircônia policristalina [1]. O desenvolvimento de uma microestrutura adequada pode fornecer uma maneira para aumentar a condutividade através do controle da distribuição granulométrica, auxiliando o transporte ao longo dos contornos de grão em nanocerâmicas [3] [4].

Um controle maior dos parâmetros de síntese de pós nanométricos pode ser conseguido geralmente por rotas coloidais, tal como o processo sol gel [5] [6], também conhecido como “método Pechini” [7]. O qual permite obter um controle aprimorado dos parâmetros de síntese e das propriedades finais, como por exemplo, o grau de pureza, tamanho do grão e de aglomerados [8]. O tamanho de aglomerados e a força de coesão entre as partículas obtidas apresentam grande influência na fase de compactação dos corpos de prova, uma vez que aglomerados fracos tendem a exigir menores quantidades de energia para serem quebrados [9], favorecendo assim tanto o aumento da densidade dos corpos a verde bem como a densidade na fase de sinterização.

Contudo, existem ainda diversos fatores que diminuem o rendimento do material final obtido, como impurezas, tal com matéria orgânica não eliminada durante a fase de calinação, ou a aglomeração das partículas do pó que acabam afetando as propriedades finais desejadas. São tais fatores que incentivam os pesquisadores a buscar novas soluções para produção destes pós. Como por exemplo, explorar novas atmosferas de calcinação e desta forma, buscar eletrólitos cerâmicos mais eficientes em temperaturas relativamente baixas.

A redução da temperatura de operação de eletrólitos cerâmicos só pode ser conseguida se a resistência elétrica do eletrólito for reduzida, o que pode ocorrer de duas formas: redução da espessura do eletrólito ou utilizar como eletrólito materiais cerâmicos de elevada condução iônica. A diminuição da espessura está associada ao aumento do custo de fabricação, pois exige processos caros de obtenção. Portanto, a busca pela redução da temperatura de operação tem se concentrado na redução do tamanho dos grãos dos materiais cerâmicos condutores iônicos, uma vez que esta diminuição acarreta em maior quantidade de

contornos de grão, e estes devido à sua baixa cristalinidade podem servir com vias de difusão para os íons de oxigênio.

2- Objetivos

2.1- Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar o efeito da atmosfera de calcinação e os tempos e temperaturas de sinterização (utilizando o método *Two Step Sintering* de pós nanométricos de Zircônia dopada com 4,5% de Ítria, obtidos pelo método Pechini, e verificar seus efeitos nas propriedades elétricas.

2.2- Objetivos específicos

- Investigar a influência da atmosfera de calcinação dos pós;
- A quebra dos aglomerados ao longo da fase de compactação das pastilhas;
- Estudar a influência da temperatura e do tempo do patamar de densificação no processo TSS, na obtenção de uma microestrutura submicrométrica.
- Verificar o efeito das atmosferas de calcinação e temperatura de densificação durante a sinterização no processo TSS nas condutividades elétricas das amostras.

3- Revisão bibliográfica

3.1- Zircônia

A zircônia tem sido conhecida desde tempos antigos como uma jóia, seu nome deriva do metal, zircônio, o qual vem do árabe *Zargon* (cor dourada) que por sua vez vem da duas palavras persas *Zar* (Ouro, Dourado) e *Gun* (Cor). O dióxido de zircônia (ZrO_2) identificado pela primeira vez em 1789 [10] pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth, obtido pelo aquecimento de pedras preciosas. Este óxido foi usado por um longo tempo misturado com óxidos de terras raras em pigmento para cerâmica [11].

A zircônia é encontrada na sua forma mais natural, com uma estrutura cristalina monoclinica, em um mineral com o nome de badeleíta. Sendo frequentemente encontrada em cascalhos em minas na Austrália, Índia, África do Sul e Estados Unidos. O Brasil também possui minas de badeleíta nos estados de Goiás, São Paulo e Minas Gerais [12].

A Badeleíta típica contém ZrO_2 65-75%, 10-14% SiO_2 e 3-5% de outros materiais como U_3O_8 e ThO_2 às vezes naturalmente presentes. Comercialmente a zircônia pode ser encontrada com até 99,3% de pureza ($ZrO_2 + HfO_2$). Sua coloração varia de incolor para amarelo, verde e marrom escuro sendo translúcida, apresentando densidade típica em torno de $5,56 \text{ g/cm}^3$ [13].

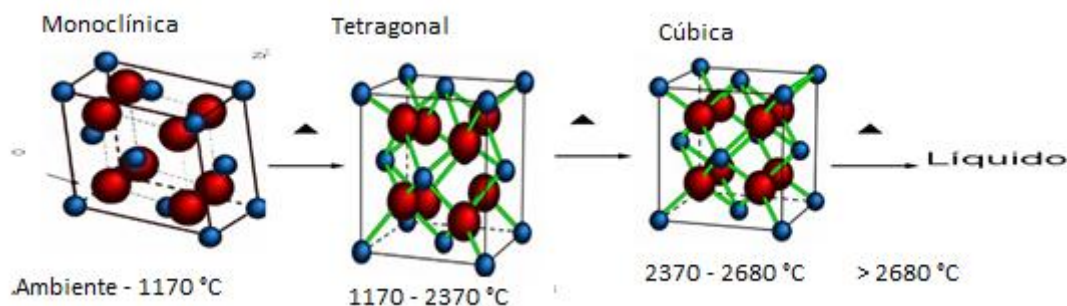
Na Engenharia, a zircônia é um material selecionado tanto para estruturas, como para recobrimentos térmicos devido às seguintes características [14] [15]:

- Elevadas propriedades mecânicas [16];
- Baixa condutividade térmica [17];
- Elevada resistência à corrosão [17];
- Estabilidade em altas temperaturas [16];
- Coeficiente de expansão térmica semelhante à das ligas de aço [16].

3.2 Estruturas cristalina da zircônia

Na sua forma pura ZrO_2 tem uma estrutura cristalina monoclinica à temperatura ambiente e transições para tetragonal e cúbica em temperaturas crescentes. Sendo que estas transformações polimórficas ocorrem em temperaturas bem definidas. A transformação da fase monoclinica para a tetragonal ocorre a 1170°C , da fase tetragonal para a fase cúbica ocorre a 2370°C , tendo o seu ponto de fusão próximo a 2680°C [18]. Conforme mostra a Figura 3. 1.

Figura 3. 1 - Transformações polimórficas da zircônia



Fonte: Adaptado de: Cerâmica estrutural de Zircônia, <http://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicas-avanzadas/zirconia> disponível em: 19/07/2012

3.3- Fases da Zircônia

3.3.1- Fase monoclinica

Esta fase é encontrada em temperaturas inferiores a 1170°C , tendo uma densidade de $5,83\text{ g/cm}^3$. Cátions (Zr^{4+}) estão localizados em planos paralelos ao eixo "z", e separadas por planos de ânions (O^{2-}). Cada íon Zr^{4+} é rodeado por sete íons de oxigênio, de tal forma que está coordenado triangularmente com íons de oxigênio de um plano e tetraedricamente com íons de oxigênio a partir de outro plano.

3.3.2- Fase tetragonal

Esta fase é encontrada em temperaturas entre 1.170 e 2.370°C , tendo uma densidade de $6,10\text{ g/cm}^3$ tem uma estrutura onde cada íon Zr^{4+} é rodeado por oito íons de oxigênio,

quatro deles em uma distância de 2.455 Å e os outros quatro em uma distância de 2.064 Å. Esta estrutura é semelhante a uma estrutura tipo fluorita distorcida.

3.3.3- Fase cúbica

Esta fase é formada a uma temperatura entre 2.370 e 2.670 ° C, tendo uma densidade de 6,09 g/cm³. Tem uma estrutura onde cada íon de Zr⁴⁺ é coordenada com oito íons de oxigênio equidistantes e por sua vez, cada íon de oxigênio é coordenado tetraedricamente com quatro íons Zr⁴⁺, semelhante a uma estrutura tipo fluorita com íons formando com este íon uma sub-rede cúbica centrada nas fase e os íons de oxigênio formando uma sub-rede cúbica simples. Um resumo das propriedades cristalográficas de cada uma das fases pode ser visto na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1 - Propriedades cristalográficas da zircônia.

Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Parametro de Rede (Å)		Densidade g/cm ³	Numero de Coordenação
Monoclinica	P2 ₁ /c	a = 5,3129		5,83	7
		b = 5,2125			
		c = 5,1471			
Tetragonal	P4 ₂ /nmc	Face Centrada	Corpo Centrado	6,10	8
		a = 5,04	a = 3,64		
		c = 5,177	c = 5,27		
Cubica	Fm 3m	a = 5,124		6,09	8

Fonte: HABIBE, A. F.; SANTOS, C.; TEIXEIRA, L. H. P.; MAEDA, L. D.; M. BARBOZA, J. R. *Propriedades Mecânicas de Cerâmicas à Base de Zircônia Sinterizadas com Biovidro como Aditivo de Sinterização*. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Novembro de 2006.

3.4- Estabilização

O uso da zircônia pura não é viável, uma vez que esta apresenta uma expansão volumétrica em sua célula unitária, quando a sua estrutura passa da fase tetragonal para a fase monoclínica, o que ocasiona trincas no material durante o ciclo térmico de resfriamento [20].

Esta variação excede os limites elásticos e só pode ser acomodada pela fratura. Como consequência, a fabricação de vários componentes de zircônia pura não é possível devido à falha espontânea durante o resfriamento. Portanto, todas as aplicações na engenharia da zircônia requerem que a estrutura seja total ou parcialmente estabilizada. O termo “estabilizado” originalmente se refere à estabilização da fase cúbica, então “parcialmente estabilizada” (*Partially Stabilized Zirconia* - PSZ) significa que existe uma mistura de fases polimórficas [21-23].

Os óxidos mais utilizados como estabilizadores são os óxidos de cálcio, de magnésio, de ítrio e de cério e levam a uma série de diferentes microestruturas em três tipos principais: *fully stabilized zirconia* (FSZ), *partially stabilized zirconia* (PSZ) e *tetragonal zirconia polycrystals* (TZP), sendo traduzida, respectivamente, para: zircônia totalmente estabilizada, zircônia parcialmente estabilizada e zircônia tetragonal policristalina [24].

3.5- Classificação da Zircônia

3.5.1- Zircônia totalmente estabilizada (FSZ)

Uma zircônia totalmente estabilizada na forma cúbica é obtida através da adição de quantidades suficientes de óxidos estabilizadores, tais como magnésia (MgO), ítria (Y_2O_3), céria (CeO_2), calcia (CaO) [25]. Sendo a zircônia na sua forma cúbica, a forma mais comumente utilizada em sensores de oxigênio e eletrólitos da célula combustível. O dopante mais comumente utilizado para sensores e eletrólitos é o Y_2O_3 o qual necessita de uma quantidade de no mínimo 8% mol para estabilizar totalmente a fase cúbica.

3.5.2 Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)

A adição de óxidos estabilizadores em quantidade inferior à necessária para a estabilização completa da fase cúbica produz uma zircônia parcialmente estabilizada [25]. Consiste de grãos tetragonais ou monoclinicos misturados a grãos cúbicos, essas cerâmicas de zircônia são geralmente obtidas com a adição de óxidos de cálcio ou de magnésio, ou com uma quantidade inferior a 8% em mol de Y_2O_3 .

3.5.3- Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)

Uma zircônia tetragonal policristalina é constituída essencialmente pela fase tetragonal com uma concentração baixa de aditivos estabilizadores. Este material é, na verdade, uma zircônia parcialmente estabilizada devido a sua baixa concentração de aditivos estabilizadores [25].

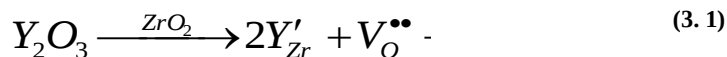
3.5.4- Zircônia dispersa na Matriz Cerâmica

Precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz cerâmica podem aumentar a tenacidade desta cerâmica, este processo é chamado de tenacificação. Podendo também ser utilizada com inibidor de crescimento de grãos, por exemplo, em matrizes de alumina.

3.6- Sistema ZrO_2 - Y_2O_3

Na maior parte das aplicações, a utilização da zircônia pura, seria inviável. Entretanto, a adição de certos aditivos dopantes como MgO, CaO, CeO, Y_2O_3 etc, formam, durante a síntese e sinterização, uma solução sólida com a zircônia que altera o comportamento de equilíbrio em relação a ZrO_2 pura, podendo portanto serem estabilizadas à temperatura ambiente as fases tetragonal e cúbica com o auxílio de tais dopantes e inibindo a transformação espontânea de fase tetragonal para a monoclinica [26].

A incorporação de Y_2O_3 na zircônia é dada pela reação, segundo a notação de Kröger-Vink [27].



Isto significa que para cada mol de dopante ítria (Y_2O_3) é criado um número correspondente de vacância de oxigênio duplamente ionizada ($V_O^{\bullet\bullet}$).

De modo que o Y_2O_3 entra em solução sólida no ZrO_2 , em que os íons de ítrio entram na rede cristalina, substituindo um íon de zircônio, formando vacâncias de oxigênio,

devido à necessidade de manter a neutralidade elétrica do sistema. A presença destas vacâncias é que acarreta a estabilização e a alta condutividade iônica desse sistema [28].

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ, do inglês, *yttria-stabilized zirconia*) é até o momento o eletrólito sólido mais largamente utilizado, difundido e aceito para aplicação em células à combustível de óxido sólido (SOFC) [29].

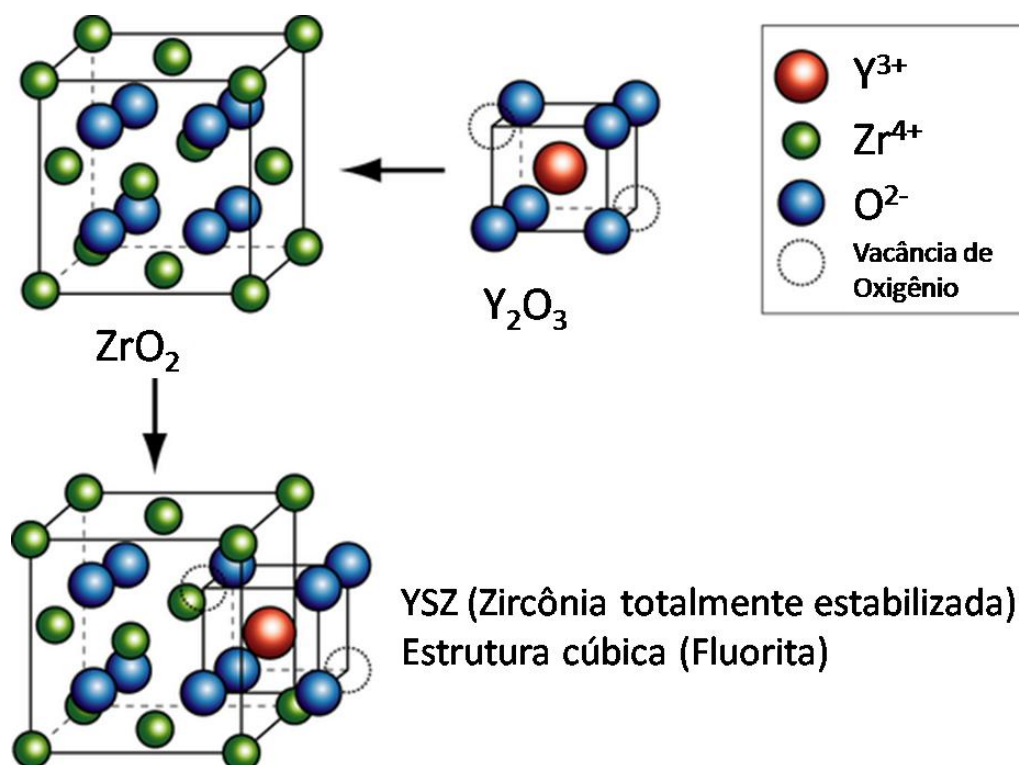
Sendo é quimicamente estável a atmosferas oxidantes e redutoras, mesmo em altas temperaturas, estabelece ligações de caráter fortemente covalente com os átomos de oxigênio e isso determina um elevado grau de orientação fazendo com o que o número de coordenação 8 seja inapropriado à temperatura ambiente em função do pequeno raio iônico do zircônio [25].

Como consequência, a sua forma estável à temperatura ambiente é a estrutura monoclinica com número de coordenação 7, enquanto na fase tetragonal o número de coordenação do zircônio é 8 em uma estrutura distorcida [30].

Por sua vez, a fase cúbica tem estrutura tipo fluorita em um arranjo regular com todas as distâncias entre os átomos de zircônio e oxigênio sejam iguais tendo o número de coordenação igual a 8. Dessa forma, a retenção da estrutura cúbica e a tetragonal, à temperatura ambiente, não é favorecida tendo em vista que a rede catiônica é tensionada e apresenta excesso de oxigênio [30].

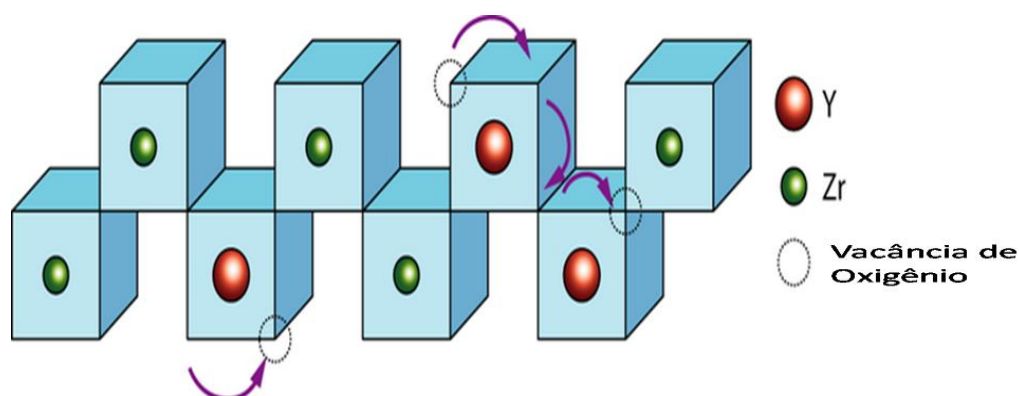
A formação de solução sólida zircônia-ítria após a sinterização tem dupla função: em um primeiro momento, estabiliza as estruturas cristalinas cúbica tipo fluorita e/ou tetragonal à temperatura ambiente, e também é responsável por formar vacâncias de oxigênio em concentrações proporcionais ao teor de óxido de ítrio; essas vacâncias são responsáveis pela alta condutividade aniônica [30,31]. Como pode ser visto na Figura 3. 2 e na Figura 3. 3.

Figura 3. 2 – Esquema da solução sólida zircônia-ítria



Fonte: Adaptado de: CHEN, C. C.; et al. Growth of zirconia and yttria-stabilized zirconia nanorod arrays assisted by phase transition. CrystEngComm 12. 3664-3669 p. 2010.

Figura 3. 3 - Condução iônica solução sólida zircônia-ítria.



Fonte: 2012 Adaptado de: CHEN, C. C.; et al. Growth of zirconia and yttria-stabilized zirconia nanorod arrays assisted by phase transition. CrystEngComm 12. 3664-3669 p. 2010.

Os eletrólitos sólidos de $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ formam uma solução sólida substitucional, por atração eletrostática de espécies de cargas opostas envolvendo a produção de uma vacância de O^{2-} para cada dois íons de Y^{+3} que entram na solução. São essas vacâncias que permitem o transporte iônico nesses materiais.

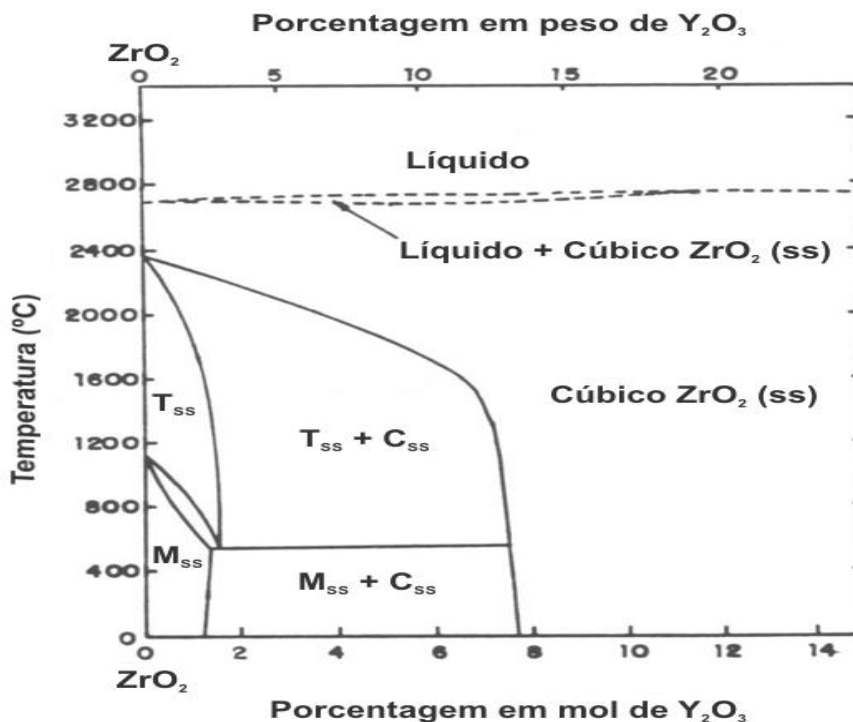
O ion Zr^{4+} é pequeno demais em relação ao ion de O^{2-} para sustentar a estrutura cubica (fluorita) em baixas temperaturas [32], para isto necessita ser parcialmente substituído por cátion um maior. A adição de óxidos dopante estabiliza as estruturas tetragonal e cúbica e promove a substituição direta de cátions hospedeiros Zr^{4+} por cátions di e trivalentes, que criam uma grande concentração de vacâncias de oxigênio pela compensação da carga [33].

Uma importante aplicação da YSZ é na chamada tecnologia de células a combustível (*solid oxide fuel cell*, SOFC), onde é usada como eletrólito, devido à sua condutividade iônica de oxigênio, estabilidade química e cristalográfica, além uma baixa condutividade eletrônica [34].

3.7- O Diagrama de fases $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

O primeiro diagrama de fase deste sistema foi apresentado por Duwez e colaboradores [35], Stubican e colaboradores [36] propuseram um diagrama que apresenta um grande campo de solução sólida cúbica. A literatura traz ainda o diagrama até 10% em mol de Y_2O_3 , proposto por Scott [37], no qual há maiores detalhes entre os campos monoclinico, tetragonal e cúbico. O diagrama que será utilizado durante este trabalho foi o proposto por Ruh [38], como pode ser visto na Figura 3. 4 que apesar de ser muito parecido com o de Scott, apresenta região de fronteira do campo de solução sólida cúbica com o campo de solução sólida tetragonal+cúbica mais definida.

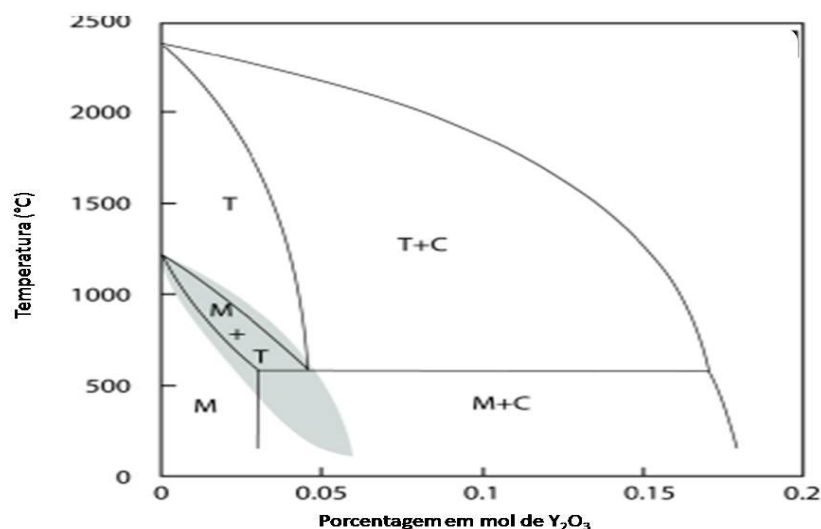
Figura 3. 4 - Diagrama das fases do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, para baixas concentrações de Y_2O_3 , onde ss corresponde a solução sólida, M, T e C as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente.



Fonte: RUH, R.; MAZDIYASNI, K. S.; VALENTINE, P. G.; BIELSTEI, H. O. Phase Relations in the System $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ at Y_2O_3 Contents. The American Ceramic Society. 67 [9]: C-190-C192, 1984

Na Figura 3. 5 observa-se uma região com a presença de solução sólida cúbica acima de 8% em mol de Y_2O_3 , uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, entre 2 e 7% em mol de Y_2O_3 , a qual só é estável acima de $\sim 550^\circ\text{C}$, uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, com traços de solução sólida monoclinica, entre 2 e 5% em mol de Y_2O_3 , e como já constatado em trabalhos neste grupo de pesquisa [28] a composição de 4,5% apresenta a fase tetragonal. E abaixo de 2% em mol de Y_2O_3 a presença de solução sólida monoclinica ou solução sólida monoclinica com pequenas quantidades de solução sólida tetragonal.

Figura 3. 5 - Detalhe diagrama faixa M+T



Fonte: DUWEZ, P.; ODELL, F. Quantitative Analysis of Cubic and Monoclinic Zirconia by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society* 32. 1949. 180-185 p.

3.8- Obtenção de ZrO₂ dopada com ítria

Os pós de zircônia dopada com ítria geralmente são sintetizados por meio de mistura de óxidos, podendo também ser obtido por meio do método dos percussores poliméricos, também conhecido por método Sol-Gel. Este processo consiste em uma metodologia que se inicia com precursores moleculares, no qual as partículas cristalinas são obtidas via reações de polimerização baseada na hidrólise e condensação destes precursores moleculares e em baixas temperaturas [39]. A decomposição do precursor ocorre levando à formação de partículas, geralmente de um sólido intermediário, formando um sol, ou seja, partículas sólidas dispersas em um meio líquido. Em seguida ocorre a formação de uma rede tridimensional destas mesmas partículas que aprisionam água em seu interior formando assim um gel. A partir deste ponto o gel é seco e decomposto para a formação do pó cerâmico via processo de calcinação.

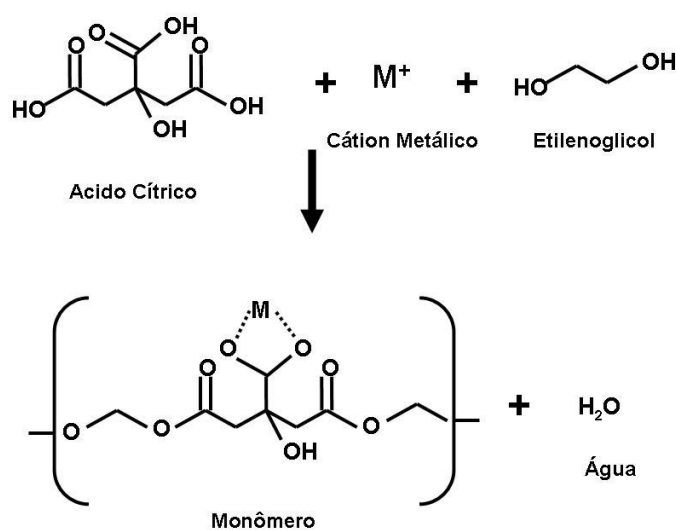
3.8.1- Método Pechini

O método Pechini é um método de síntese química onde há a formação de um quelato de cátions misturados (dissolvido na forma de sais numa solução aquosa ou não-aquosa) através de ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. A solução do sal no ácido é

misturada com um álcool poli-hidroxílico, geralmente etilenoglicol, sob aquecimento (de 70 °C a 100 °C), até que seja atingida a solubilidade completa de todos os componentes gerando uma solução translúcida [40]. Um esquema da formação do monômero neste método pode ser visto na Figura 3. 6.

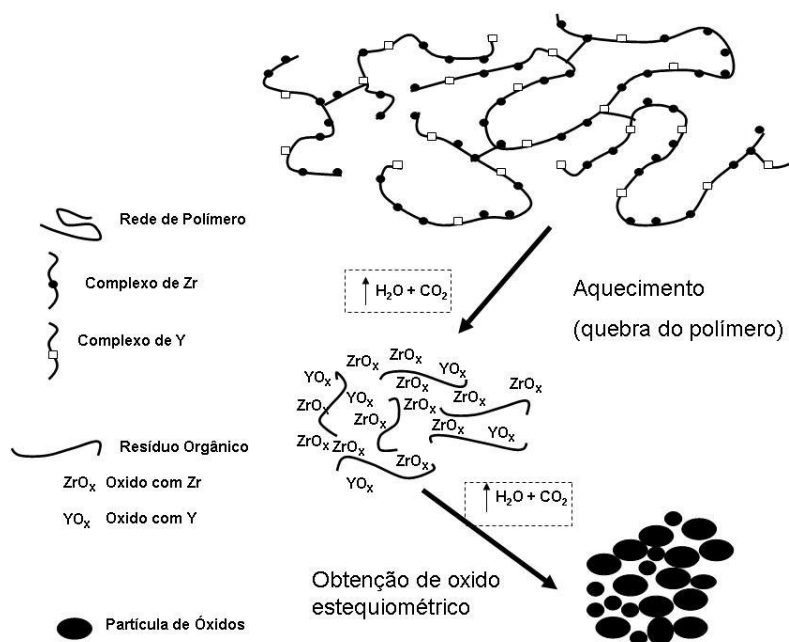
Durante um aquecimento posterior, geralmente acima de 120 °C, o álcool esterifica as moléculas do ácido carboxílico gerando água a qual é removida por evaporação devido à temperatura. Tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, assim, ocorre a formação de uma resina polimérica com os cátions quelados, distribuídos ao longo da estrutura molecular da resina. A grande vantagem deste procedimento é permitir uma distribuição atômica dos cátions por toda a estrutura do polímero, garantindo grande homogeneidade no pó que será obtido [41] O esquema deste método pode ser visto na Figura 3. 7.

Figura 3. 6 - Esquema de formação do polímero no processo Sol Gel.



Fonte: O autor

Figura 3. 7 - Esquema da formação dos aglomerados a partir do polímero formado



Fonte: O autor

A queima desta resina em ar atmosférico (ou outros gases) provoca um colapso no polímero e a carbonização por volta de 400 °C eliminando a porção orgânica do polímero, restando apenas na porção dos cátions os quais reagem com o oxigênio, como pode ser visto na Figura 3. 7. O produto desta queima é oxidado para formar os cristalitos dos óxidos com os cátions misturados neste processo [41]. O processo seguinte a este é a calcinação.

3.9- Calcinação das resinas do método Pechini

É nesta etapa que ocorre a eliminação das partes orgânicas, onde estas se decompõem e geram os óxidos a partir das partes inorgânicas.

Durante o processo de calcinação, ocorre a redução de poros causados por um processo de união das partículas devido à energia térmica. O aumento do tamanho das partículas é sempre acompanhado com o aumento da temperatura de calcinação, entretanto calcinações a temperaturas mais elevadas por tempos maiores podem produzir amostras melhores cristalizadas [42].

Atmosferas ricas em oxigênio são usadas na calcinação para assegurar a eliminação dos orgânicos e aumentar a formação da fase cristalina desejada a temperaturas mais baixas [41].

3.10 Conformação – Compactação

Uma das grandes dificuldades da utilização de pós ultra-finos é a alta susceptibilidade destes para a formação de aglomerados e o efeito destes nas propriedades finais dos produtos cerâmicos. Vários processos vêm sendo estudados com o intuito de diminuir a formação de agregados ou aglomerados fortes tendo-se em vista que a presença destes leva à produção de corpos a verde com densidade heterogênea, prejudicando a sua densificação e gerando produtos com baixa resistência mecânica.

Uma das etapas de processamento de cerâmicas que vem contribuindo para a quebra dos aglomerados é a etapa de compactação, pois nesta etapa, os pós são prensados com o objetivo de obter compactos fragmentação dos aglomerados podendo assim aumentar as superfícies de contato, diminuir o tamanho destes, provocando uma mistura mais íntima entre estes, podendo também auxiliar em outras etapas como por exemplo na sinterização.

Algumas propriedades são importantes para a compactação como a dureza que afeta o consumo de energia necessária para a quebra dos aglomerados. Umidade a qual tende a aglutinar favorecendo a formação de agregados. Resistência ao esmagamento a qual aumenta a energia necessária para a quebra deste é quase que diretamente proporcional à resistência do material ao esmagamento. Friabilidade é a tendência a fraturar-se durante a compactação. Em geral, um material cristalino quebrará ao longo de planos bem definidos e a potência necessária para o esmagamento aumentará à medida que o tamanho da partícula diminui. Tendência para escorregamento (fluidez) esta característica é, em geral, um reflexo do valor do coeficiente de atrito da superfície do material. Se o coeficiente de atrito for baixo, o esmagamento pode ser mais difícil.

3.11- Sinterização

3.11.1- Sinterização convencional

Pode-se descrever a sinterização como um processo complexo no qual, pós cristalinos ou não, compactados, são tratados termicamente, em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material, por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um único sólido coerente [43,44].

As reações que ocorrem na sinterização no estado sólido são termicamente ativadas e algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida; outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura e somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes [43].

Em geral as reações no estado sólido envolvem três processos subsequentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas (íons) para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato e o transporte dos produtos das reações para fora dos lugares onde ocorre a reação, ou seja, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos das reações. Por esse motivo, em geral, a difusão é o único processo que determina as reações e suas velocidades [43].

Assumindo que durante as reações químicas no estado sólido os íons se difundem pelo cristal, seu movimento está conectado com o movimento das vacâncias, que são substituídas pelos íons móveis. Os saltos dos íons de uma posição da rede para a próxima é dependente de certa quantidade de energia que é requerida para que a barreira de energia seja vencida, esta energia é chamada de energia de ativação. O número de íons (vacâncias) que podem vencer a barreira aumenta exponencialmente quando a temperatura aumenta facilitando as reações no estado sólido [43].

A temperatura é sem dúvida o principal parâmetro que controla o curso dessas reações, mas a altura da barreira de energia, ou seja, a magnitude da energia de ativação é também afetada pela pureza, estequiometria e estrutura do material, valência dos íons que se difundem e suas dimensões, etc. O fluxo dos componentes reativos pode ser afetado, pela área de superfície específica, tamanho do cristal, homogeneidade do sistema, densidade, etc. [45].

Na produção de cerâmicas à base de zircônia o processo de sinterização mais importante é, sem dúvida, a difusão dos íons e das vacâncias geradas na sua síntese. Nesse processo de sinterização, todos os constituintes do pó compactado permanecem sólidos durante todo o processo de sinterização [46].

Apesar do fato de que a grande diferença entre os coeficientes de difusão do zircônio e do oxigênio sugerem a difusão na rede como mecanismo de sinterização nos materiais à base de zircônia, alguns autores têm sugerido mecanismos diferentes deste, como por exemplo, difusão por contorno de grão [18].

3.11.2- Two-step sintering (TSS)

A sinterização de pós nanométricos e submicrométricos apresenta muitos desafios adicionais em relação ao sinterização de pós regular devido à alta reatividade das partículas que leva à aglomeração destas, e devido ao crescimento de grãos que leva a perda definitiva do tamanho nanométrico [1]. Os esforços mais recentes tem sido muito proveitosos para a superação de alguns destes problemas (controle do tamanho de grão), melhorias nos métodos de síntese e compactação gerando um melhor consolidação pós nanométricos. A questão crítica é saber se a sinterização de materiais nanocristalinos envolve os mesmos mecanismos que as convencionais ou se algum novo fenômeno começa a surgir.

Termodinamicamente, pós nanoparticulados são instáveis devido a grande superfície, pois adotam energias de superfície diferente do que os pós regulares, com muito mais átomos seguindo um arranjo atômico diferente na superfície tendo aparência facetada devido as suas energias de superfície serem anisotrópica [47].

A difusão de superfície deverá ser rápida, nos estágios iniciais da sinterização. Nessas etapas, as energias de ativação são menores para facilitar a difusão convencional, como têm sido relatados para Y-TZP, Al_2O_3 e TiO_2 [48,49]. A energia de ativação para a sinterização é menor do que o valor para a difusão no volume e difusão de superfície [50,51]. Depois da formação do pescoço, as partículas adjacentes giram para atingir um limite mínimo de energia do grão. A partir deste ponto, a contribuição da difusão de superfície para nanosinterização não é clara. Alguns mecanismos de sinterização foram sugeridos afim de tentar explicar como esta ocorre, tais como o movimento de discordância e a rotação de grãos.

O TSS tem sido aplicado para a sinterização de óxidos cerâmicos nos quais se deseja atingir a densidade total sem crescimento de grãos na fase final de sinterização e sem perda de densificação [52]. O processo de sinterização TSS consiste em aquecer um corpo cerâmico até uma temperatura de pico (T_1) para atingir uma densidade intermédia e, em seguida, a temperatura é reduzida a uma temperatura permanente (T_2), a qual auxilia para que a densidade total seja alcançada. Para ter sucesso do TSS, uma densidade relativa suficientemente alta (70% ou mais) deve ser atingida em T_1 [53]. Uma vez que esta densidade crítica é atingida, uma temperatura mais baixa, T_2 , usada como patamar isotérmico durante tempo suficiente para atingir a densidade total. Durante a última etapa da sinterização ocorrer o crescimento de grão em materiais, estabelecendo as propriedades finais, como resistência mecânica, densidade, condutividade iônica e elétrica e outros [54].

A sinterização TSS tem sido aplicada em muitos materiais com o objetivo principal de evitar o crescimento de grão na fase final de sinterização. As aplicações mais típicas deste método são em materiais que necessitam de alta densidade e tamanho de grão pequeno, por exemplo electrólitos de célula de combustível de óxido sólido (SOFC), tal como cerâmica com base em ZrO_2 e CeO_2 [55,56]. Nestes casos, os pesquisadores estão obtendo densidade relativa superior a 97% e os grãos de tamanho em nível sub-micrométrico.

A densificação sem crescimento de grãos depende da supressão da migração do contorno de grão, mantendo a difusão do contorno de grão ativa. O TSS pode ser utilizado para alcançar uma densidade relativa de 98% através da exploração desta “janela cinética” que separa a difusão que ocorre nos contornos de grão da migração entre os contornos grãos. Quando as condições de sinterização encontram-se abaixo da “janela cinética”, as densidades obtidas geralmente ficam abaixo de 96% mesmo se a densidade inicial alcançada após T_1 for de 70%, uma vez que o crescimento de grãos podem ainda ser reprimido, mas densificação máxima não será atingida. Acima da “janela cinética”, crescimento de grão é provável que ocorra [56]. Fornecendo assim apenas a energia necessária para a densificação sem que haja o crescimento dos grãos.

3.12- Aplicações da ZrO_2

3.12.1- Eletrólito

Os eletrólitos cerâmicos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. Idealmente, um eletrólito cerâmico é um bom condutor aniônico e um isolante eletrônico. Os eletrólitos sólidos são usados em dispositivos eletroquímicos, nas quais os reagentes químicos nos dois eletrodos são gasosos ou líquidos. Eles desempenham algumas funções vitais, tais como separar os reagentes, bloquear toda corrente eletrônica para que esta não flua intensamente, sendo assim forçada a fluir em um circuito externo, e por fim, promover a condução de portadores de carga iônicos, fornecendo uma corrente iônica interna que deve balancear a corrente eletrônica do circuito externo [57].

A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível do tipo SOFC deve ser exclusivamente aniônica, sendo o portador de carga um íon associado com o oxidante (O_2). Deste modo, a escolha se reduz praticamente a eletrólitos sólidos capazes de conduzir ânions O^{2-} [58].

As propriedades que esses materiais devem necessariamente apresentar alta condutividade iônica, baixo número de transferência eletrônica, estabilidade de fase desde a temperatura ambiente, expansão térmica compatível com a dos demais componentes da célula, compatibilidade química com os materiais dos eletrodos, com o oxigênio e com material combustível, impermeabilidade aos gases, ser mecanicamente resistente à fratura. A estas necessidades tecnológicas deve-se somar o requisito econômico, ou seja, os custos dos materiais de partida e de fabricação devem ser economicamente viáveis [59].

3.12.2- Sensor de O₂ – “Sonda lambda”

Uma de suas aplicações da zircônia estabilizada mais importante é em sensores de oxigênio, para a otimização da relação ar-combustível em caldeiras ou em motores a combustão, e na detecção de teores de oxigênio em gases. Um exemplo é o controle da atmosfera de sinterização de óxidos combustíveis nucleares, o qual é um requisito importante para se obter combustíveis à base de óxido de urânio na estequiometria correta [60].

Os sensores de oxigênio se baseiam na relação gerada pela diferença na pressão parcial de oxigênio (pO₂) nos dois lados da célula que compõem o sensor. Conhecendo-se a pressão parcial de referência e medindo-se a força eletromotriz determina-se a pressão parcial de oxigênio desconhecida, segundo a equação 3. 2 [61].

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'' O_2}{p' O_2} \quad (3. 2)$$

onde

E é a força eletromotriz

R = 8,314 J/mol.K;

T é a temperatura absoluta;

F = 9,649.10⁴ C/mol;

p'O₂ e p''O₂ são as pressões parciais nos lados da célula do sensor.

3.12.3- Célula Combustível

Geralmente os diversos tipos de células são classificados a partir do eletrólito utilizado. Com isso, cada um possui distintas características quanto aos materiais empregados,

temperatura de funcionamento, especificações de pureza dos reagentes e, conseqüentemente, características singulares quanto à eficiência, durabilidade e custo.

Óxidos cerâmicos dopados que apresentam um aumento da concentração das vacâncias de oxigênio, como o caso da zircônia estabilizada com ítria (provocado pela substituição do Zr^{4+} pelo Y^{3+} na dopagem) são os materiais mais comumente usados em eletrólitos sólidos de células a combustível de óxido sólido (SOFC) [58].

Células a combustível são dispositivos de conversão de energia que transformam continuamente a energia química de um combustível e um oxidante em energia elétrica. Este processo de conversão de energia é realizado por meio de uma reação eletroquímica em que os reagentes são consumidos, e calor pode ser liberado ou consumido. As células de combustível continuam a gerar eletricidade, enquanto o combustível e o oxidante estão disponíveis. Os combustíveis mais comumente utilizados são: o hidrogênio puro, hidrocarbonetos, álcoois e os oxidantes convencionais mais utilizados são: oxigênio puro e ar, reações as quais geram a água e calor como produtos desta reação [58].

De uma forma simplificada uma célula de combustível funciona como uma bateria, porém uma bateria tem uma quantidade limitada de energia ao passo que uma célula a combustível continua a gerar energia enquanto houver combustível e oxidante.

Uma célula de combustível consiste de um eletrodo negativo (ânodo), um eletrodo positivo (cátodo) e um eletrólito. Para que o oxidante O_2 possa ser transportado através do eletrólito, há necessidade deste se tornar um íon O^{2-} , para tal, cada átomo de oxigênio recebe dois elétrons, os quais retira do cátodo. Após ser transportado pelo interior do eletrólito o íon O^{2-} atinge o ânodo onde encontra o gás combustível (neste caso hidrogênio) é transportado para a interface ânodo-eletrólito, assim o hidrogênio é oxidado no ânodo, liberando elétrons segundo as seguintes reações:



E no cátodo o O_2 é reduzido pelos dois elétrons.



E a reação que ocorre na interface ânodo-eletrólito é:



A reação global produz água e calor (exotérmica)



As células a combustível a óxido sólido são uma tecnologia promissora para soluções ambientais devido da sua alta eficiência de conversão em energia elétrica e larga gama de combustíveis potenciais [58], porém ainda caras, juntamente ao preço do hidrogênio.

Segundo Brook [62] para a fabricação de membranas tipo células a combustível a condutividade deve ser maior que $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ com densidade maior que 92% da teórica.

4- Materiais e Métodos

4.1- Obtenção da zircônia

4.1.1- Obtenção dos pós

Para a preparação dos pós cerâmicos de zircônia dopada com 4,5% de ítria foi adotada a rota dos precursores poliméricos conhecido como método de Pechini, através da mistura de Nitrato de Ítrio e Oxicloreto de Zircônio, sendo estes os fornecedores dos cátions metálicos. Como agente quelante utilizou-se o Ácido Cítrico e Etileno glicol como esterificante.

Os materiais utilizados como matérias primas para a preparação dos compósitos cerâmicos de zircônia ítria estão indicados na Tabela 4. 1.

Tabela 4. 1 - Reagentes para obtenção dos pós

Reagente	Marca	Pureza (%)	Fórmula
Ácido cítrico anidro	SYNTH	99,5	$C_6H_8O_7$
Etileno glicol	REAGEN	99	$C_2H_2(OH)_2$
Nitrato de ítrio (VI) hidratado	RIEDEL	99,9	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Oxicloreto de zircônio octahidratado	VETEC	99,5	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

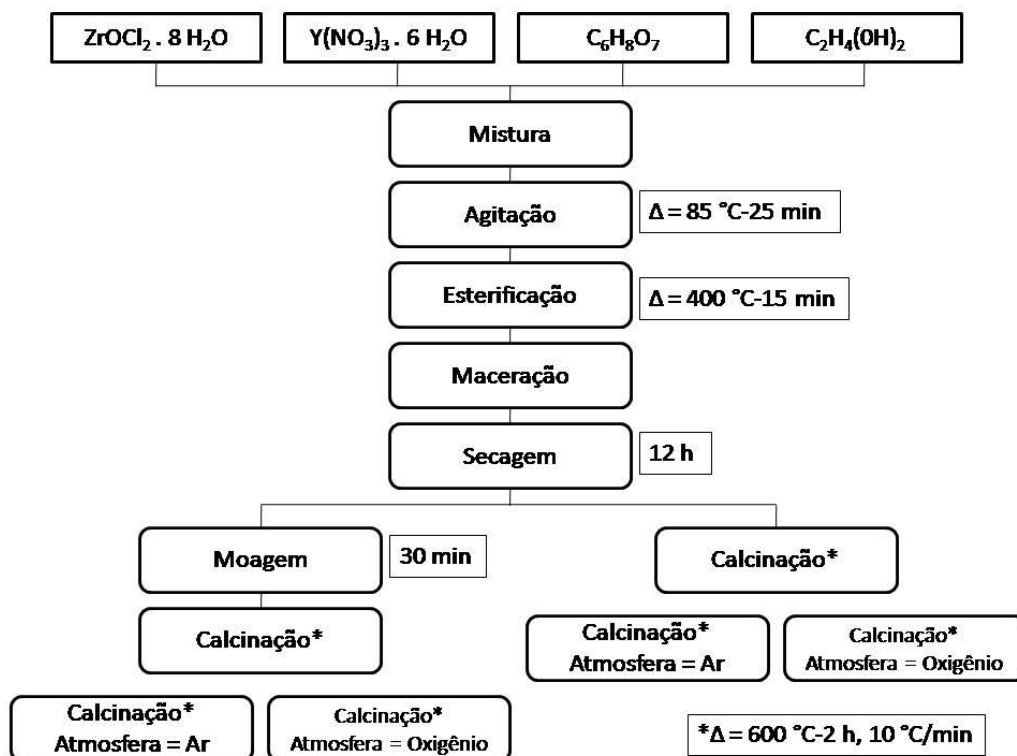
Fonte: O autor

Todos os componentes foram misturados em um béquer nas seguintes proporções:

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	31,54 % em massa;
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	1,61 % em massa;
$C_2H_4(OH)_2$	41,27 % em massa;
$C_6H_8O_7$	25,56 % em massa.

As etapas que constituem o processo de obtenção dos pós são apresentadas no fluxograma da Figura 4. 1.

Figura 4. 1 - Fluxograma dos processos de calcinação.



Fonte: O autor

Após a mistura o gel, foi deixado sob agitação com o auxílio de agitador magnético para que ocorresse a homogeneização do mesmo com a temperatura crescente, a partir da temperatura ambiente, até aproximadamente 85 °C, na qual permaneceu por 25 minutos, quando se torna viscoso, logo após foi colocado no forno do tipo mufla a 400 °C por 15 minutos. Neste momento o gel perde água e esterifica, ocorrendo uma ampliação em seu volume devido à formação de uma espuma.

O gel expandido foi retirado do forno ainda a 400 °C colocado em uma estufa a 110 °C por 12 horas a fim de remover a água formada durante o processo de síntese. Após a eliminação da água o gel apresenta o aspecto de uma resina a com características quebradiças. As resinas foram então maceradas com almofariz e pistilo cerâmico.

As resinas maceradas foram divididas em quatro grupos a fim de se estudar os efeitos da moagem e da atmosfera de calcinação. As resinas formaram os seguintes grupos:

- 1- Resina macerada, calcinada a atmosfera ambiente;
- 2- Resina macerada, calcinada a atmosfera de oxigênio;
- 3- Resina macerada e moída em moinho helicoidal, calcinada a atmosfera ambiente;

- 4- Resina macerada e moída em moinho helicoidal, calcinada a atmosfera de oxigênio.

4.1.2- Tratamento térmico das resinas

Após a obtenção das resinas, foram realizadas as calcinações, com a finalidade eliminar a parte orgânica do gel, através da quebra de suas cadeias poliméricas pela carbonização desta porção e mantendo aquela contendo os cátions de Zircônio e do Ítrio juntamente com a oxidação destes cátions e formando a Zircônia-Ítria.

Os tratamentos térmicos foram realizados em fornos elétricos com controle eletrônico de temperatura. A remoção da matéria orgânica ocorreu durante a calcinação das resinas.

Para a curva de calcinação foi utilizada a seguinte sequência: a partir da temperatura ambiente a temperatura foi elevada até 600 °C com a taxa de aquecimento de 10 °C/min. A resina permaneceu nesta temperatura por 120 minutos, sendo resfriada até a temperatura ambiente no interior do forno que foi desligado.

Dos quatro grupos citados acima (resinas) dois deles se diferenciam pela atmosfera de calcinação. Para o grupo que foi calcinado tendo como atmosfera o ar foi utilizado um forno do tipo mufla EDG 3P-S 1800 usando cadinhos de alumina. E o para o grupo calcinado em atmosfera de oxigênio o forno utilizado foi um forno tubular da marca Carbofite, no qual foi introduzido um tubo de quartzo que serviu de câmara de calcinação. Nesta câmara foi criado um fluxo de oxigênio o qual permaneceu durante todo o tempo de calcinação.

O fluxo de oxigênio foi utilizado para se estudar sua influência na remoção da fase orgânica e seu efeito nas propriedades dos pós gerados após a calcinação.

4.1.3- Conformação dos pós

Para a prensagem utilizou-se um molde cilíndrico com diâmetro interno de 6,0 mm. Para se controlar as pressões de prensagem utilizou-se a máquina de ensaios de mecânicos SHIMADZU AG-I 300kN no modo de compactação, sendo ajustada para atingir a tensão especificada, cessar a carga e retornar a posição de início. Como velocidade de compactação usou-se 1 mm/min, utilizando os seguintes valores para as pressões uniaxiais de

compactação: 150, 256, 363, 469, 575, 681, 788, 894, 1000 e 1600 (MPa). O ácido oléico foi usado como lubrificante durante a prensagem.

4.1.4- Curva de sinterização utilizando o método *Two step Sintering* (TSS)

Como curva de sinterização empregou-se o método conhecido como *Two Step Sintering*. Neste método utiliza-se dois patamares de temperaturas, o primeiro chamado de T_1 , é utilizado para fornecer energia por um curto período de tempo para que ocorra a difusão dos íons, iniciando a densificação, então, a temperatura é reduzida a um nível chamado de T_2 . Com a diminuição da temperatura, no patamar T_2 , a energia disponível é reduzida inibindo o crescimento de grão na fase final de sinterização.

De acordo com Chen e Wang [52] o sucesso do TSS está fortemente ligado a escolha das temperaturas T_1 e T_2 . Neste estudo a determinação de T_1 e T_2 foi feita a partir de dados da literatura conforme mostra a tabela 4.2 são apresentados valores utilizados na literatura para T_1 e T_2 com as respectivas densidades relativas e tamanhos de grãos obtidos.

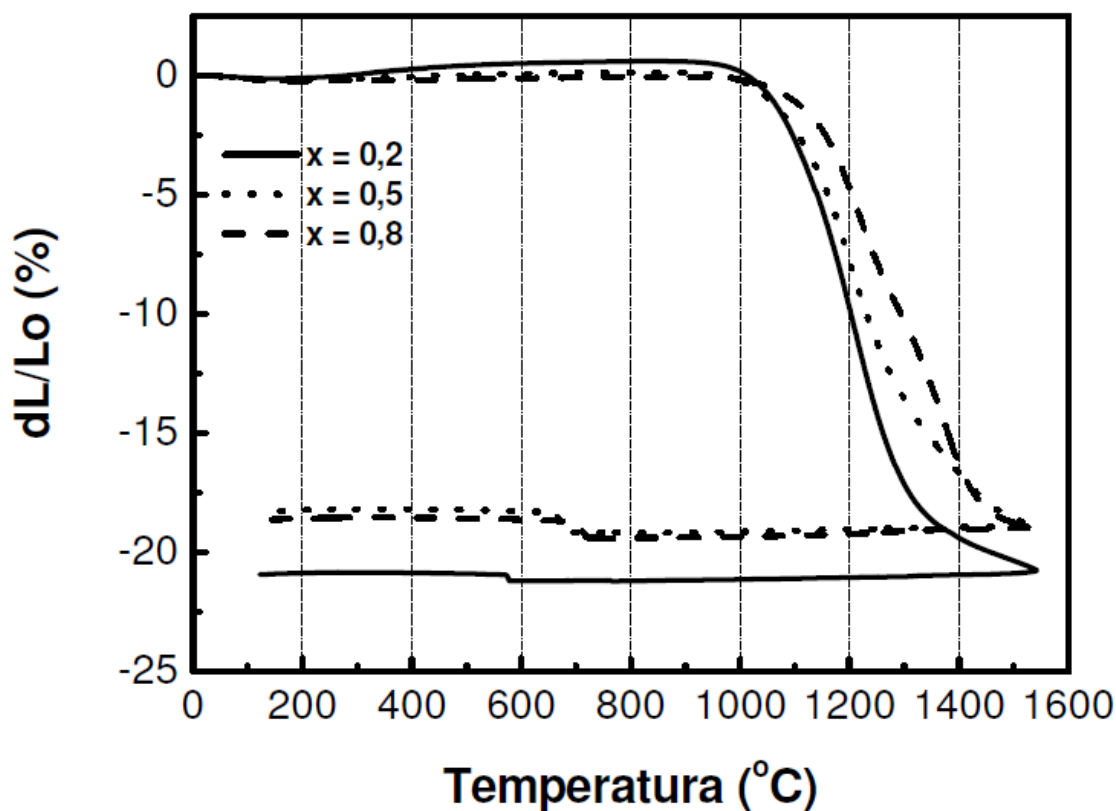
Tabela 4. 2 - Processos Two Step Sintering encontrados na literatura para ZrO₂ dopada com Y₂O₃

Temperatura $T_1 - T_2$ (°C)	Densidade relativa	Tamanho médio de grão (μm)	Ref
1400 - 1200	0,90	$1,4 \pm 0,1$	[63]
1367 - 1300	0,87	$0,7 \pm 0,1$	[64]
1500 - 1300	0,92	$2,8 \pm 1,9$	[65]
1600 - 1150	0,97	$9,6 \pm 1,6$	[63]
1300 - 1150	0,79	$10,0 \pm 0,6$	[56]

Fonte: O autor

De acordo Caproni [66] em seus estudos como mostra Figura 4. 2 onde pode ser visualizado a retração linear em função da temperatura dos compactos cerâmicos (ZrO₂: 8,6 mol% MgO)_x (ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃)_{1-x}, $x = 0,2, 0,5$ e $0,8$. A temperatura de início da densificação é de aproximadamente 1000 °C, não sendo completada a densificação até a temperatura de 1550 °C. Indicando que esta pode ser a janela cinética na qual ocorra maior movimento do contorno de grão. Assim, a temperatura T_1 foi definida em 1550 °C

Figura 4. 2 - Análise de dilatometria dos compactos cerâmicos a verde $(\text{ZrO}_2: 8,6 \text{ mol\% MgO})_x (\text{ZrO}_2: 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)_{1-x}$, $x = 0,2, 0,5$ e $0,8$



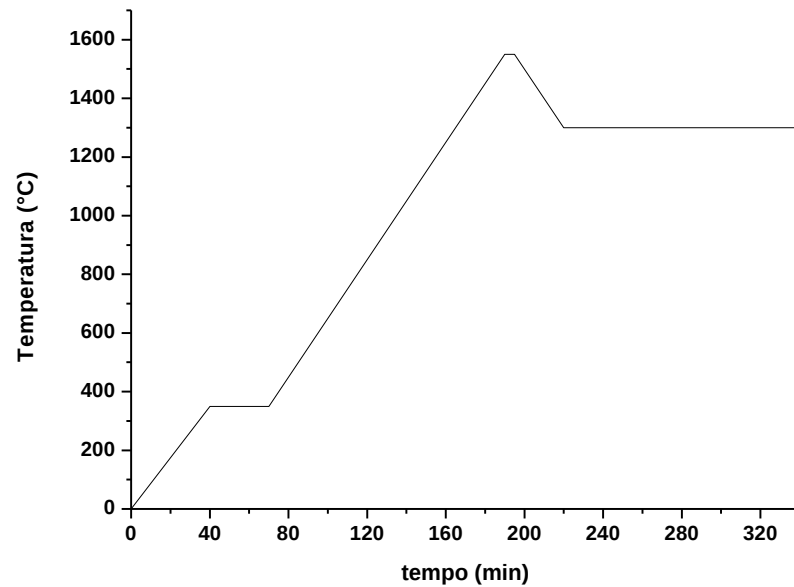
Fonte: CAPRONI, E. Eletrólitos Sólidos Cerâmicos à Base De Óxido De Zircônio Para a Detecção De Oxigênio São Paulo 2007 Tese de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear.

No que diz respeito à determinação de T_2 a literatura relata que deve ser limitada dentro de um intervalo chamado "janela cinética", sendo que neste, o contorno de grão ou a difusão do volume continuam enquanto que o movimento do contorno de grão é diminuído. A escolha de T_2 é muito importante porque o crescimento dos grãos pode continuar em T_2 caso esta seja elevada, se for muito baixa, a densificação fica reprimida devido à supressão da difusão atômica resultando em uma densificação incompleta.

Neste trabalho a temperatura T_2 foi definida como 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C. Investigando nestas temperaturas suas associações com as taxas grão crescimento de acordo as evoluções microestruturais observadas.

Após prensagem os compactos foram sinterizados em forno elétrico LINDBERG BLUE modelo BF51524C. A curva de aquecimento relativa ao processo *Two Step Sintering* pode ser vista na Figura 4. 3 Tabela 4. 3. Nesta curva foi utilizado um patamar a 350°C por 40 minutos a fim de se eliminar o ácido oléico utilizado durante a prensagem.

Figura 4. 3 - Análise de dilatometria dos compactos cerâmicos a verde (ZrO₂: 8,6 mol% MgO)_x (ZrO₂: 3 mol% Y₂O₃)_{1-x}, x = 0,2, 0,5 e 0,8.



Fonte: O autor

Tabela 4. 3- Temperatura e Tempo (Processo Two Step Sintering)

Temperatura (° C)	Tempo (min.)
350	40
1550	5
1200, 1300 e 1400	120, 600

Fonte: O autor

Todas as curvas seguem a mesma sequência inicial. São aquecidas desde a temperatura ambiente até 350 °C com taxa de aquecimento de 8 °C/min, com permanência de 40 minutos. Após este patamar as amostras são novamente aquecidas com taxa de aquecimento de 8 °C/min até a temperatura de 1550 °C (T_1) na qual permaneceram por 5 minutos. Para o patamar T_2 foram utilizados as temperaturas e tempos apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4 - Temperaturas e tempos de T₂

Temperatura T ₂ (°C)	Permanência
1200	2 hrs
	10 hrs
1300	2 hrs
	10 hrs
1400	2 hrs
	10 hrs

Fonte: O autor

As temperaturas de sinterização utilizadas neste trabalho com método de *Two Step Sintering* seguem 6 curvas onde foram estudas apenas o efeito da temperatura final de sinterização (T₂) e o tempo de permanência nesta temperatura. Foram estudados, também, os efeitos das atmosferas de calcinação, gerando um total de 12 grupos de amostras. Tabela 4. 5 mostra a nomenclatura utilizada para as amostras, identificando a atmosfera de calcinação, as temperaturas T₁ e T₂ e o tempo de patama da temperatura T₂.

Tabela 4. 5 - Nomenclatura utilizada para as amostras, identificando a atmosfera de calcinação, as temperaturas T₁ e T₂ e o tempo de patama da temperatura T₂ compactadas a 1,6 GPa.

Amostra	Calcinação	T ₁ (°C)/tempo (min)	T2 (°C)	tempo (h)
122F	oxigênio	1500 / 5	1200	2
132F	oxigênio	1500 / 5	1300	2
142F	oxigênio	1500 / 5	1400	2
122N	Ao ar	1500 / 5	1200	2
132N	Ao ar	1500 / 5	1300	2
142N	Ao ar	1500 / 5	1400	2
1210F	oxigênio	1500 / 5	1200	10
1310F	oxigênio	1500 / 5	1300	10
1410F	oxigênio	1500 / 5	1400	10
1210N	Ao ar	1500 / 5	1200	10
1310N	Ao ar	1500 / 5	1300	10
1410N	Ao ar	1500 / 5	1400	10

Fonte: O autor

4.2- Caracterização utilizadas

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização.

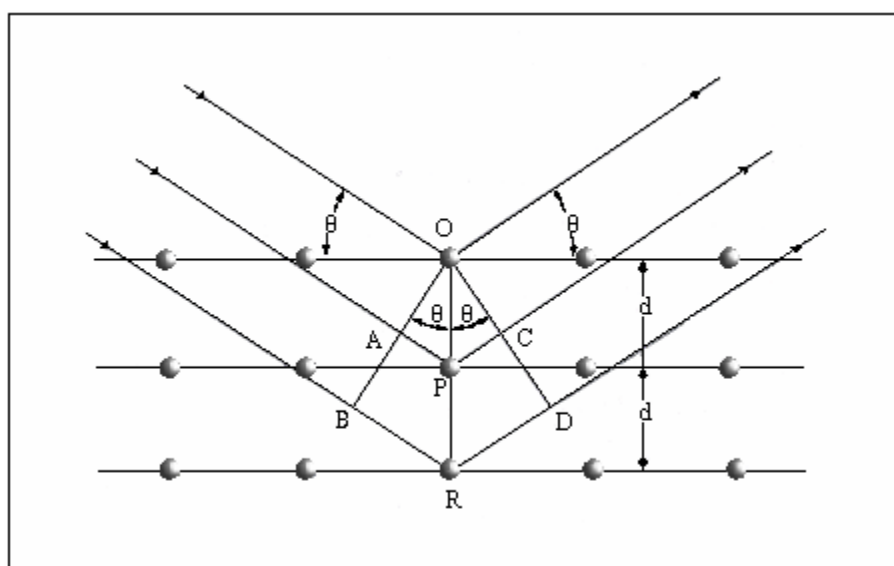
4.2.1- Difração de Raios X (DRX)

Uma radiação eletromagnética ao passar por uma série de obstáculos ordenados de maneira regular, cuja distância entre eles seja aproximadamente igual ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode sofrer difração [67].

Assim, se o espaçamento entre as camadas de átomos sobre o qual incide um feixe de raios x, for aproximadamente igual ao seu comprimento de onda, os átomos irão atuar como centros espalhadores e ocorrerá difração.

Uma vez que muitos planos paralelos estão envolvidos, a difração de raios X, somente acontecerá interferência construtiva entre os feixes de raios x emitidos pelos planos consecutivos quando a diferença de percurso entre os raios incidentes e refletidos for um número inteiro de comprimento de onda, (λ), conforme representada Figura 4. 4 [68]. Como resultado destas interferências das dispersões provocadas pelos átomos situados na rede do cristal, pode-se então observar um padrão de difração característico para cada estrutura cristalina.

Figura 4. 4 - Interferência e difração em uma rede cristalina



Fonte: MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 2ª Edition. Oxford University Press. 378 p. 1997

A condição necessária, para que ocorra a interação construtiva entre dois feixes incidentes em planos diferentes, será dada pela lei de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Onde d é a distância entre dois planos paralelos da rede cristalina e θ é o ângulo de difração dos raios x e λ é o comprimento de onda (no caso do $\text{CuK}\alpha$ seu valor é de 1.54052 Å, sendo este o utilizado neste trabalho).

Neste trabalho a técnica de difração de raios X foi utilizada para analisar as fases formadas para os pós após a calcinação e para as pastilhas após sinterização. O difratômetro empregado foi da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{K}\alpha(\text{Cu}) = 1,54060$ Å, operando no modo contínuo com tensão de 40kV e corrente de 40mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2°/min, variando 2θ de 20° a 80°.

4.2.2- Medidas de tamanho de cristalitos pelo método Scherrer

Em seu estudo Scherrer [69] foi o primeiro a observar que o tamanho do cristal, desde que este seja da ordem de 0,1µm influencia no alargamento dos picos, uma vez que os planos existentes no cristal ao satisfazer a Lei de Bragg, não conseguem anular todo o feixe de raios X, fazendo com que os ângulos próximos aos cuja condição atenda a Lei de Bragg também seja difratados, alargando os picos do difratograma.

Este espalhamento pode ser calculado segundo a equação de Scherrer

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (4.2)$$

Onde:

t = Tamanho do cristal;

k = Constante;

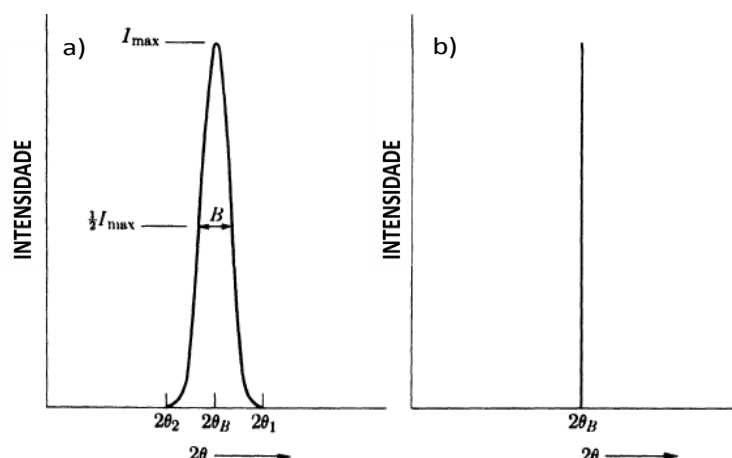
λ = Comprimento de onda;

B = Alargamento do pico difratado medido na metade intensidade máxima deste;

θ_B = Ângulo de Bragg.

O alargamento no pico difratado pode ser observado na Figura 4. 5 a) em comparação a b).

Figura 4. 5 - Alargamento de pico e largura a meia altura DRX



Fonte: CULLITY, B.D., Elements of X-RAY DIFFRACTION, sec. edition, Addison-Wesley, Massachusetts, 1978

Scherrer considera constante k como sendo igual a 0,9 [70] mas esta pode variar de 0,5 a 2,0, dependendo do tamanho do cristal, que depende da distribuição, forma e simetria do cristal junto ao ajuste da largura integral utilizada.

Diversos fatores podem contribuir para o alargamento dos picos de difração. Entre eles estão a divergência dos feixes causada por condições experimentais do equipamento tais como: penetração na amostra, foco imperfeito, sobreposição de picos de radiação α_1 e α_2 e a não uniformidade dos tamanhos das partículas. Uma correção na largura do pico na equação de Scherrer, leva em conta o fator instrumental, e é apresentada na equação 4.3

$$B = \sqrt{(\text{FWHM})_a^2 + (\text{FWHM})_p^2} \quad (4.3)$$

Onde:

$(\text{FWHM})_a$ = Largura a meia altura do pico de difração da amostra;

$(\text{FWHM})_p$ = Largura a meia altura do pico de difração do padrão.

Utilizando-se um padrão com rede cristalina livre de tensões e de tamanho de grão bem superior ao da amostra observada pode-se, então, corrigir essas aberrações. Para isto, o pico de difração padrão deve ser obtido sob as mesmas condições instrumentais em que foi realizado o ensaio da amostra.

Neste trabalho para a determinação da FWHM da amostra e do padrão foi utilizado o arquivo gerado pelo difratômetro XRD-6000, empregando análise de picos simples e aproximações de Lorentz. Os espectros de difração de raios X foram obtidos variando 2θ de 29 a 31,5°, com passos de 0,03° com permanência de 2 segundos a cada passo. Foi utilizado como padrão um silício em pó, com tamanho médio de partículas de 1 μm .

4.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica possibilita o estudo da microestrutura, topografia de superfície composição química e morfologia de materiais, fornecendo imagens com altas ampliações e alta resolução. Esta técnica utiliza um feixe focalizado de elétrons de alta energia para gerar uma variedade de sinais, os quais derivam das interações elétron-amostra revelando informações sobre a superfície das amostras.

Os elétrons são gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo entre 0,3keV a 30keV. Este feixe passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que os focaliza sobre uma amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura deste feixe sobre a amostra. O feixe de elétrons varre uma área da amostra enquanto detectores capturam os elétrons que deixam a amostra. A partir dos sinais coletados pelos detectores de elétrons é possível formar uma imagem da área que foi varrida pelo feixe de elétrons. Quanto menor a área varrida maior será o aumento gerado quando a imagem for projetada na tela de um computador [71].

Para este trabalho foi utilizado o microscópio Shimadzu SSX-550, para as caracterizações dos pós e dos compactos sinterizados. As pastilhas foram lixadas com lixas d'água com granulometria de 240, 400, 600 e 1200. Posteriormente polidas em politrizes com panos de polimento utilizando alumina como abrasivo com tamanho de grãos de 1 e 0,5 μm . Para revelar os grãos, as pastilhas polidas foram atacadas termicamente por temperaturas que variaram entre 1175, 1275 e 1375 °C por 15 minutos, dependendo da temperatura T_2 utilizada para sinterizar a amostras. As pastilhas sinterizadas foram então recobertas por uma camada de ouro.

4.2.4 Espectroscopia de Impedância

A partir do trabalho de Bauerle [72] a espectroscopia de impedância tem se tornado uma grande ferramenta de pesquisa e desenvolvimento de materiais, pois seus resultados podem ser facilmente relacionados e com variáveis tais como, microestrutura, propriedades dielétricas, influência da composição na condutividade de sólidos, etc.

Em suas medidas a espectroscopia de impedância possibilita a separação das diferentes contribuições individuais dos constituintes do material quando estes têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequências. Sendo um método de caracterização das propriedades elétricas e suas interfaces em materiais. A espectroscopia de impedância pode ser empregada para avaliar a dinâmica da mobilidade dos portadores no grão ou das regiões interfaciais de materiais sólidos ou líquidos. Uma vez que as propriedades físico-químicas (cristalografia, composição) de uma interface, especialmente, as propriedades elétricas, variam bruscamente com heterogeneidades e geram polarizações, reduzindo a condutividade elétrica geral do sistema [73].

Ao se aplicar uma tensão em modo alternada o material irá se polarizar devido à formação de dipolos elétricos. Estes dipolos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação do campo elétrico, assim, estes dipolos ficam defasados em relação a orientação do campo elétrico alternado. Este efeito é chamado de relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade dielétrica complexa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i \varepsilon''(\omega) \quad (4.4)$$

A Espectroscopia de Impedância é a técnica utilizada para caracterização dessa grandeza. Nela a amostra é submetida a um potencial externo alternado, respondendo à excitação com uma corrente.

$$V(t) = V_{max} \cdot e^{(i\omega t)} \quad (4.5)$$

$$I(t) = I_{max} \cdot e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (4.6)$$

Onde φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância do material pode então ser definida como a razão:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (4.7)$$

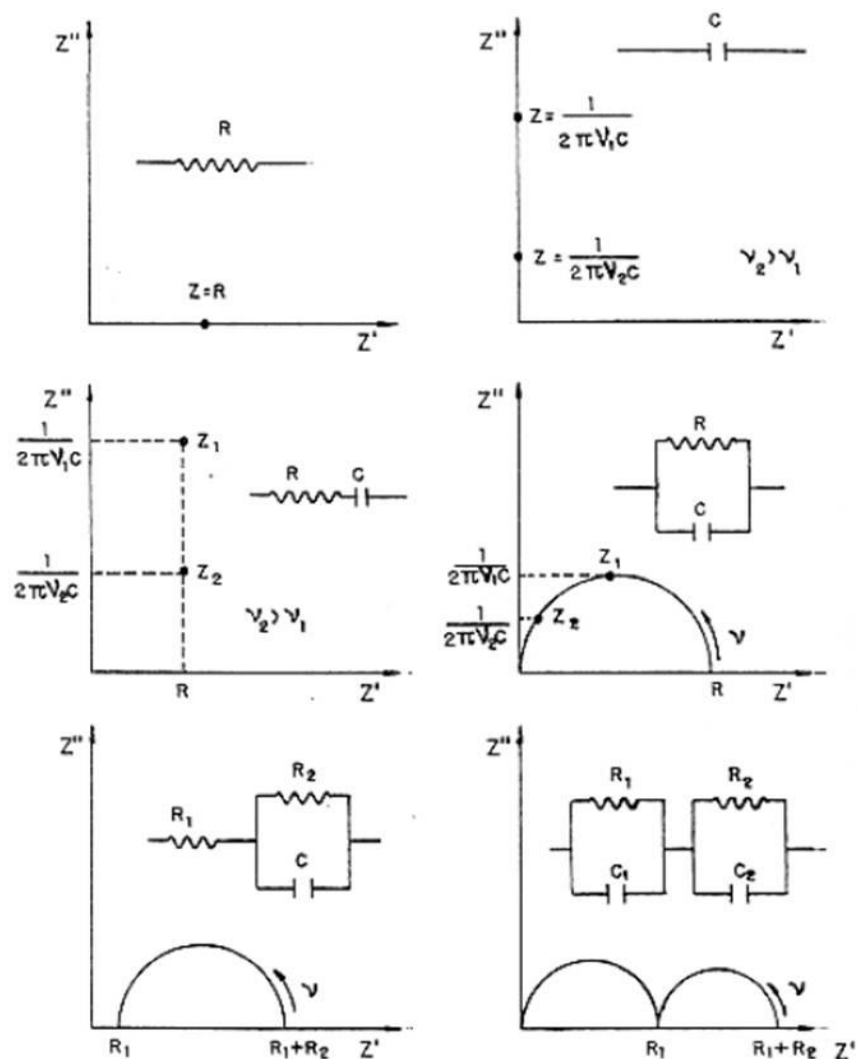
Onde: * indica que são números complexos.

Então, a impedância pode ser representada como um vetor no plano complexo, com uma parte real e uma parte complexa.

Como a impedância de um material sólido é dependente da frequência da tensão aplicada, a partir de um conjunto de medidas de Z^* tomadas em um intervalo de frequências ω , podem ser medidas as propriedades elétricas do material. Esta caracterização elétrica explora a dependência entre a resposta do sistema e a frequência do estímulo aplicado.

A resposta das amostras cerâmicas pode ser representada por circuitos equivalentes que podem combinar resistores (R), capacitores (C) e indutores (I). Figura 4. 6 são apresentados circuitos elétricos equivalentes que representam as respostas encontradas para os valores de Impedância, quando a frequência da tensão aplicada é variada.

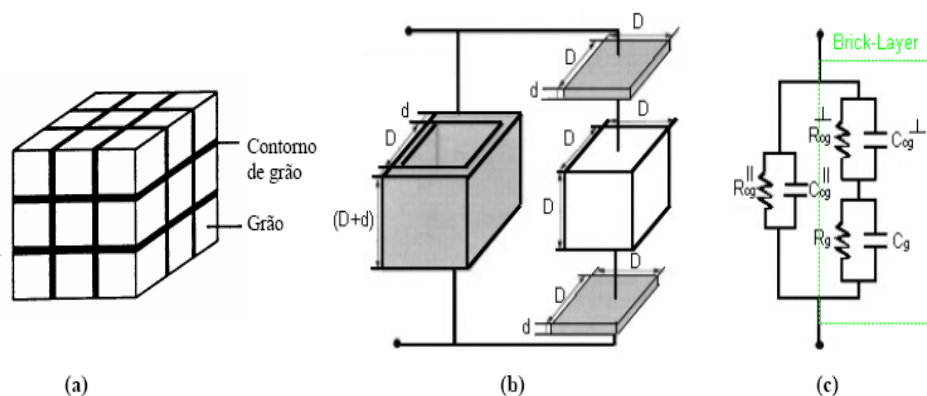
Figura 4. 6 - Resposta de impedância para diferentes circuitos eletricos.



Fonte: ANTUNES, F. C. Condutividade elétrica da solução sólida céria-zircônia dopada com ítrio e gadolínio. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 145. 2009.

O modelo brick layer é bastante utilizado para representar o comportamento elétrico de cerâmicas. A Figura 4. 7 mostra o modelo brick layer o qual se aproxima da microestrutura de um corpo cerâmico, com o conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos. A fim de facilitar a compreensão da resposta elétrica das microestruturas das amostras cerâmicas, estas respostas podem ser representadas por circuitos equivalentes, os quais combinam resistores (R), capacitores (C) e indutores (I). Em sistemas microcristalinos, a contribuição referente aos contornos de grãos paralelos ao campo aplicado é desprezada devido a sua alta resistividade.

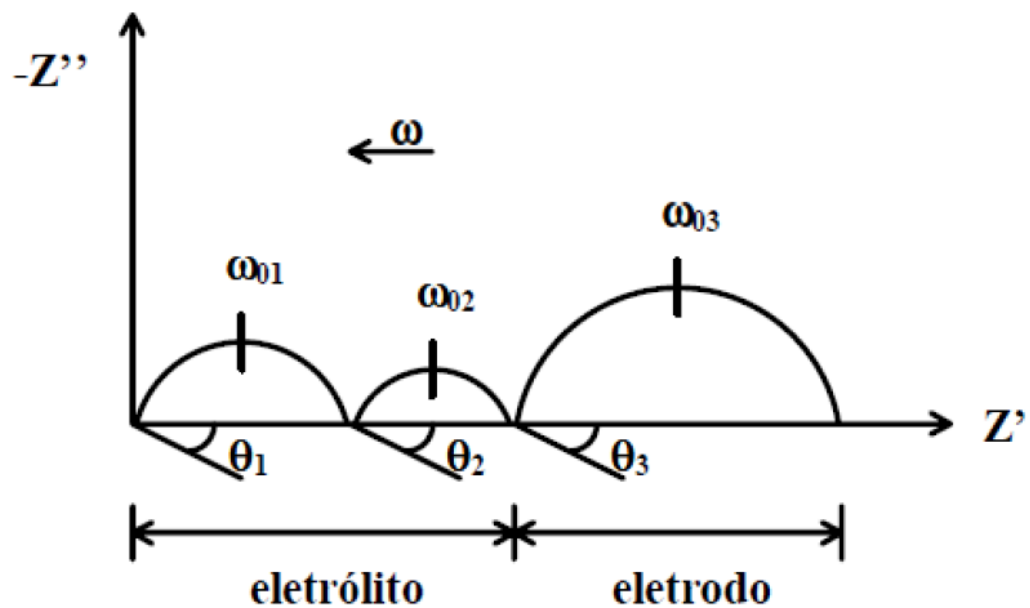
Figura 4. 7 - Representação esquemática do modelo brick layer. (a) Representação de um corpo cerâmico; (b) Separação de grão e componentes do contorno de grão; (c) Circuito equivalente, e circuito simulado.



Fonte: Adaptado de: Cerâmica estrutural de Zircônia, <http://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicas-avanzadas/zirconia> disponível em: 19/07/2012

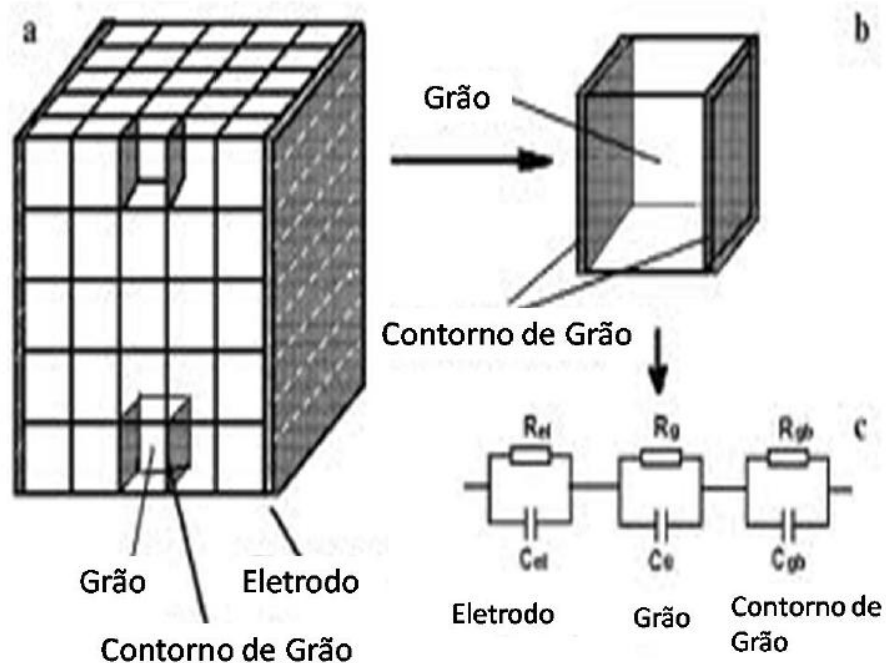
Uma análise prática do diagrama da Figura 4. 8 pode-se notar três semicírculos cada um deles relacionado com uma interface em partículas do elemento experimentado. O arco das frequências menores está relacionado com a interface eletrodo-eletrólito, também chamado de eletrodo de polarização. O arco de semicírculo de frequências intermediárias está relacionado com os componentes microestruturais dos contornos de grão e o arco de semicírculo de frequências maiores está relacionado com as características elétricas e dielétricas do interior dos grãos, como pode ser observado na Figura 4. 9

Figura 4. 8 - Diagrama de impedância de uma célula, contendo um eletrólito sólido, consiste em três arcos de semicírculos.



Fonte: NUNES. L. M. Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃ Dissertação. Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, São Carlos. 110 P. 2009

Figura 4. 9 - - Representação dos circuitos equivalentes do eletrodo, grão e contorno de grão.



Fonte: NUNES. L. M. Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃ Dissertação. Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, São Carlos. 110 P. 2009

4.2.5- Fator de bloqueio

Um fator importante para caracterizar o efeito da microestrutura na condutividade do material é o fator de bloqueio. Este fator mostra o aumento ou diminuição de regiões não condutoras ou de baixa condutividade para os portadores de carga como, como os contornos de grão, segundas fases isolantes e outros defeitos microestruturais como poros ou trincas [74].

A imobilização de uma fração dos portadores de carga causa um aumento da resistência elétrica total da amostra. Quantificando a porção de portadores bloqueados em relação ao número de portadores móveis. O fator de bloqueio (α_R) resistivo é dado por:

$$\alpha_R = \frac{R_{cg}}{R_g + R_{cg}} \quad (4.8)$$

Onde:

R_{cg} Resistência do contorno de grão

R_g Resistência do grão.

4.2.6- Medidas de espectroscopia de impedância

Para as medidas elétricas dos corpos cerâmicos, suas faces paralelas foram pintadas com platina coloidal (DEMETRON 308A), sendo a cura da solução feita a 1100 °C/30 min. As medidas foram feitas em câmara porta-amostra inserida em forno resistivo, em atmosfera ambiente. A temperatura foi monitorada com termopar tipo K. O equipamento usado foi o analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, sendo as medidas feitas na faixa de frequências 5 Hz – 13 MHz com tensão de 500 mV, com a temperatura variando de 175 a 600 °C com intervalos de 25 °C.

Contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade elétrica total foram obtidas através do ajuste do espectro de impedância analisado por um programa computacional.

4.2.7- Calculo da densidade

As propriedades elétricas estão diretamente relacionadas com a porosidade, uma vez que os poros no interior de uma cerâmica atuam como pequenos capacitores com dielétricos de ar.

Neste trabalho são utilizadas 4 tipos de densidades para caracterizar os corpos cerâmicos: a densidade a verde, a densidade teórica, a densidade aparente total e a porcentagem da densidade real.

A densidade a verde é calculada por meio da densidade geométrica, a qual é a razão entre a massa do corpo pelo volume geométrico. O volume geométrico das pastilhas é dado pelo volume de um cilindro.

A densidade teórica é a densidade da célula unitária da estrutura cristalina do material, a qual é calculada pela razão da massa dos átomos, que contribuem em cada célula, pelo volume da cela unitária.

A densidade aparente total, a qual é razão entre toda a massa da amostra por todo o volume desta, sendo medida pelo empuxo usando o método de Arquimedes [75]. A medida é feita com a relação entre o peso de um corpo submerso em um líquido, a densidade deste líquido e o respectivo peso deste corpo em atmosfera livre.

$$\rho_{aparente} = \frac{M_s \cdot \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (4.9)$$

ρ = densidade (g/cm³);

M_s = massa da amostra seca (g);

M_u = massa da amostra úmida (g);

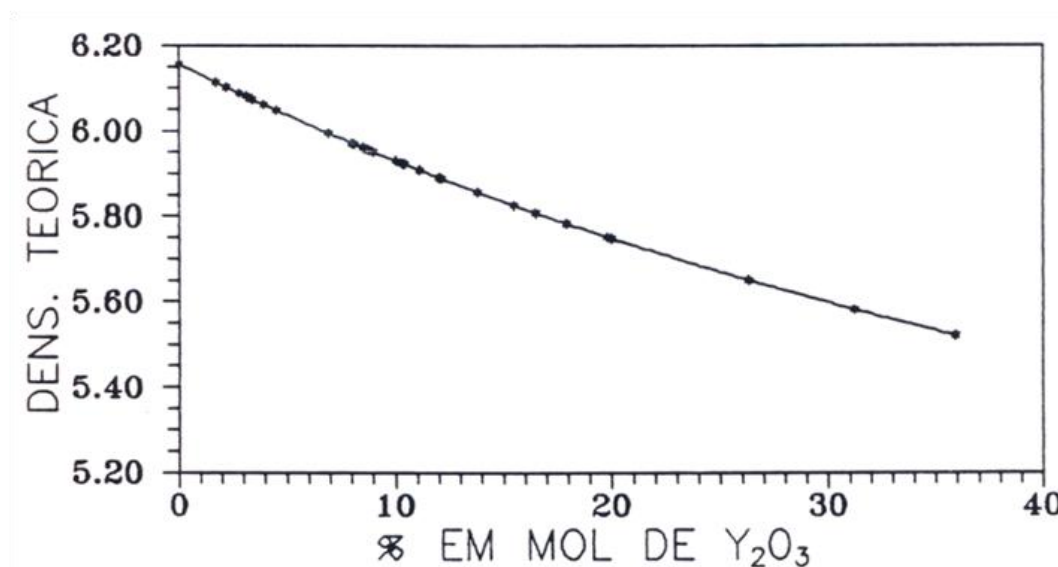
M_i = massa da amostra imersa (g).

A porcentagem da densidade teórica, que efetivamente fornece é a razão da densidade aparente total pela densidade teórica, que é matematicamente expressa por:

$$\rho_{\% \text{ da teórica}} = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} \quad (4.10)$$

Os valores de densidade teórica foram extraídos das fichas ICDD (International Crystallography Diffraction Data). Para o teor de 4,5% em mol de itria foi adotado o valor 6,06 g/cm³, valor também utilizado por Ingel [76] e posteriormente por [28] como ilustrado na Figura 4. 10.

Figura 4. 10 - Variação da densidade teórica com o teor de ítria



Fonte: ANTUNES, F. C. Condutividade elétrica da solução sólida céria-zircônia dopada com ítrio e gadolínio. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos, 2009. 145 p.

4.2.8- Cálculo da porosidade aparente

A partir dos mesmos valores da massa medidas para o cálculo da densidade aparente, pode-se calcular a porosidade aparente utilizando a equação:

$$P_{aparente} = \left[\frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \right] \cdot 100 \quad (4.11)$$

Onde:

$P_{aparente}$ = Porosidade aparente (g/cm³).

4.2.9- Determinação de Tamanhos de Grão

Neste trabalho as análises das imagens foram feitas de forma semi-automática através do software Image J, seguindo os padrões descritos na norma ASTM E 1382-97 para análise de imagens.

Nos casos de análise de imagens através de softwares, a precisão relativa dos resultados depende da representatividade das amostras e da preparação das mesmas (técnica de ataque utilizada e polimento utilizado, por exemplo), visto que tais características influem na revelação dos grãos. Um fator importante durante a análise de imagens é a realização de

etapas de pré-processamento, tal como filtragens, para que sua intervenção não influencie tendenciosamente nas análises realizadas.

A partir da análise automática de imagens de grãos puderam ser determinados os histogramas de frequência (número de ocorrências versus classes limites).

Um fator importante está na representatividade da amostra, ou seja, o número de amostras e campos de observação deve ser suficiente para que a análise seja representativa.

5- Resultados e Discussões

A primeira etapa deste trabalho teve como propósito obter as soluções sólidas de ZrO_2 dopadas com 4,5% Y_2O_3 . Para este fim, foram preparadas amostras, na forma de pó, através do método de Pechini seguida de tratamentos térmicos (calcinação) a 600 °C por 2 h. Essas amostras, na forma de pó, foram analisadas por difratometria de raios X com o intuito de observar e identificar as fases presentes nas mesmas.

5.1- Caracterização dos pós

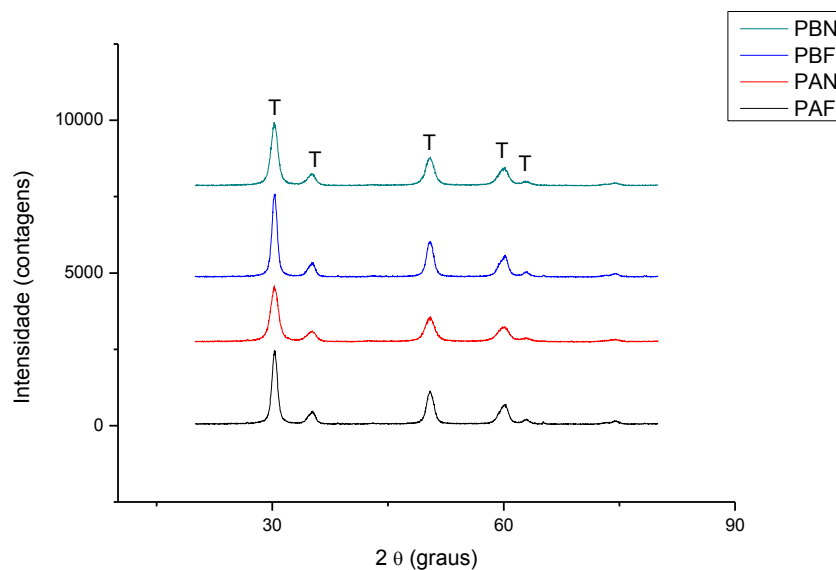
As amostras foram nomeadas de acordo com a atmosfera de calcinação e processo de moagem antes da calcinação, com os seguintes nomes:

PAN	Sem moagem com atmosfera ao ar;
PAF	Sem moagem com atmosfera oxigênio;
PBN	Com moagem com atmosfera ao ar;
PBF	Com moagem com atmosfera oxigênio.

5.1.1- Difração de raios X – Pós Calcinados

A caracterização cristalográfica das amostras calcinadas foi feita através de difratometria de raios X a temperatura ambiente. Os difratogramas podem ser vistos na Figura 5. 1. Os resultados indicam que todos os pós cristalizaram com estrutura tetragonal.

Figura 5. 1 Difratoograma de raios X- métodos de calcinação

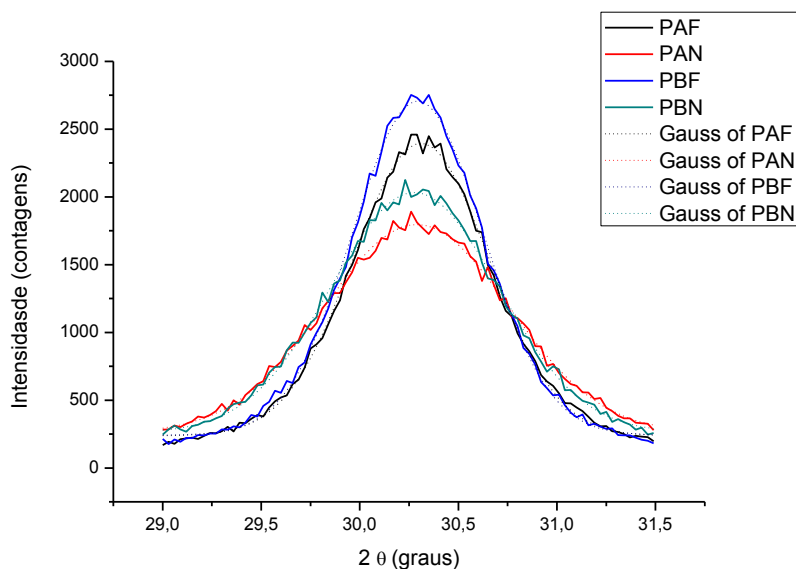


Fonte: O autor

Os picos característicos da estrutura tetragonal foram identificados pela ficha padrão JCPDS 50-1089.

Uma comparação do pico de maior intensidade (Figura 5. 2) para os pós obtidos mostram que a moagem e a atmosfera de calcinação influenciaram o alargamento do pico. As variações estão associadas às diferenças nos valores de tamanho de cristalitos produzidos em cada método. As maiores variações nos tamanhos de cristalitos foram provocadas pela atmosfera de calcinação, sendo que os pós calcinados com atmosfera de O_2 apresentaram maior tamanho de cristalito em relação aos calcinados ao ar. A amostra que foi submetida à moagem e calcinada com atmosfera do O_2 foi a que apresentou o maior tamanho de cristalito, enquanto que a amostra sem moagem e calcinada sem a atmosfera de O_2 foi a que apresentou o menor tamanho de cristalito.

Figura 5. 2 - Difratomogramas de raios X dos pós obtidos, para o picos mais intenso, comparando os alargamentos deste pico para os diversos métodos obtenção dos pós.



Fonte: O autor

Na Tabela 5. 1 podem ser comparados os valores de largura a meia altura, ângulo do maior pico e tamanho de cristalito pelo método Scherrer do difratograma, analisados por ajustes utilizando a função de Gauss.

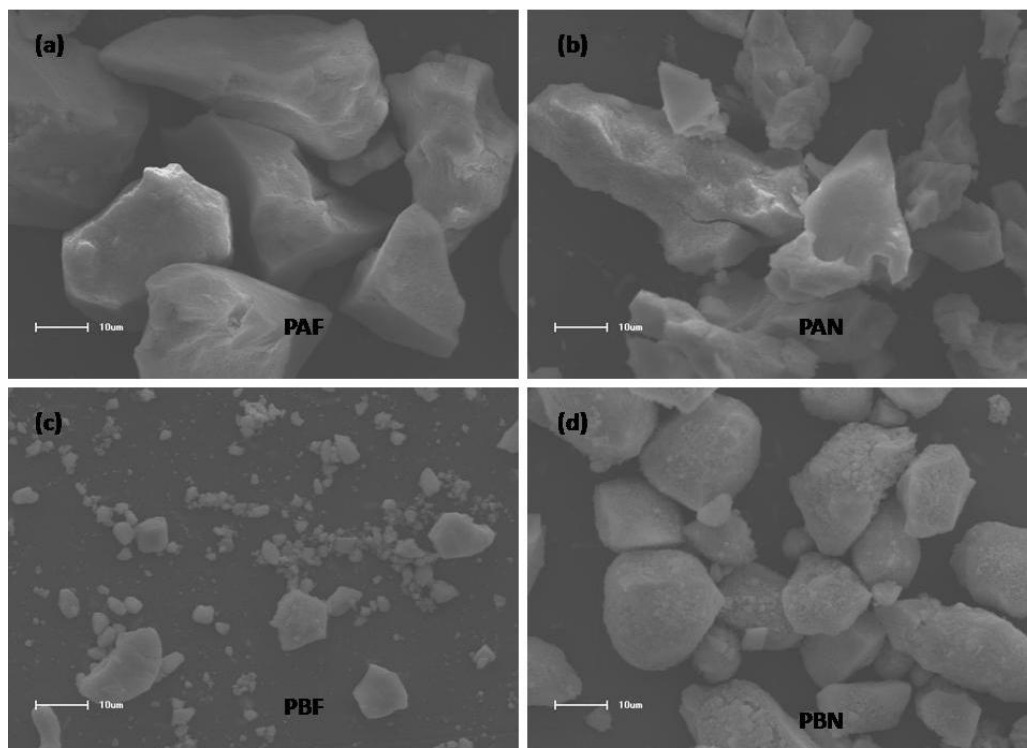
Tabela 5. 1- Largura a meia altura, ângulo do maior pico e tamanho de cristalito

Amostra	FWHM (graus)	2θ (graus)	Tamanho de cristalito (nm)
PAF	0,812	30,311	10,3
PAN	1,102	30,288	7,5
PBF	0,780	30,294	10,7
PBN	0,999	30,277	8,3

5.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura – Pós Calcinados

A Figura 5. 3 mostra uma imagem obtida por MEV para os pós de ZrO_2 4,5% Y_2O_3 preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 600 °C por 2 horas.

Figura 5. 3 - Comparativo entre as micrografias dos pós produzidos pelos métodos calcinados a 600°C/2h a) sem moagem e calcinado com atmosfera com fluxo de oxigênio; b) sem moagem e calcinados com atmosfera ao ar; c) com moagem e calcinados com atmosfera com fluxo; d) com moagem e calcinados com atmosfera ao ar.

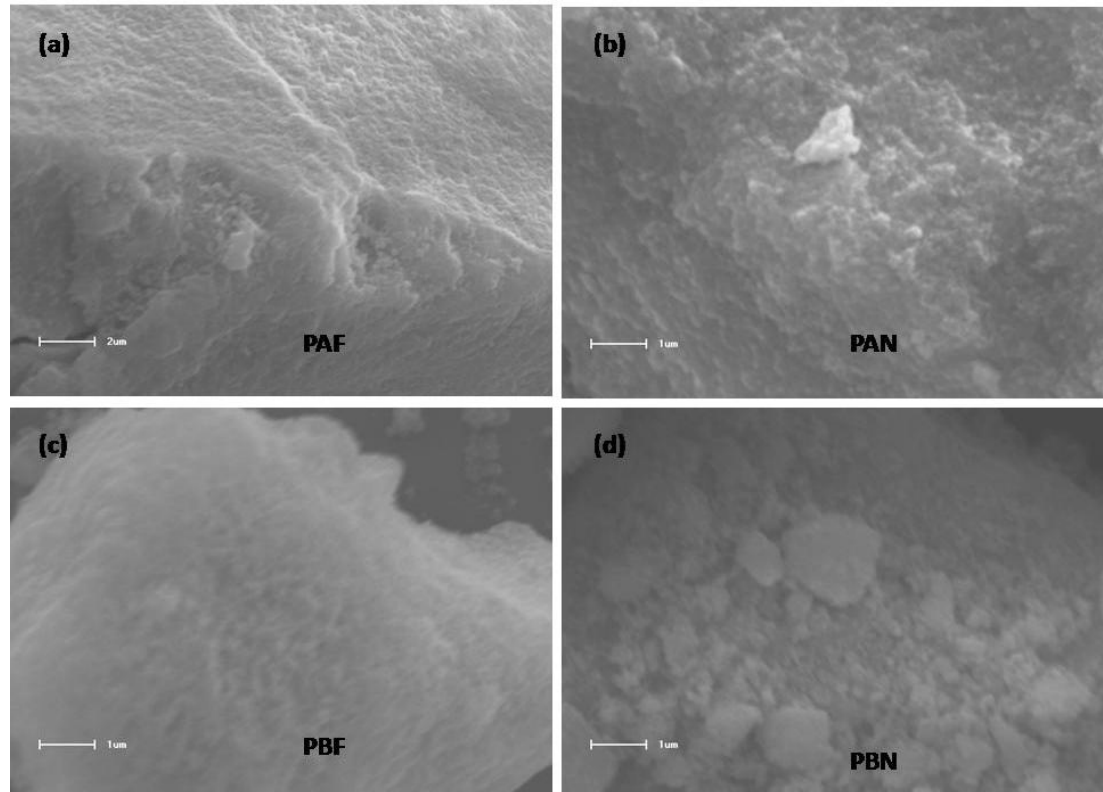


Fonte: O autor

A Figura 5. 3 mostra um comparativo entre as micrografias dos pós com seus respectivos processos de calcinação. Os pós produzidos pelo método de moagem antes da calcinação (c e d) apresentam aglomerados formados de partículas menores e mais arredondadas em relação às calcinadas sem moagem da resina (a e b). Ainda pode ser observado os pós produzidos a partir da resina que foi moída e calcinada com atmosfera com fluxo de oxigênio(c) apresentou o menor tamanho de aglomerado quando comparada com os pós que sofreram a calcinação com moagem e calcinado ao ar (d) (sem fluxo de oxigênio).

A Figura 5. 4 apresenta as micrografias dos pós calcinados. Para as calcinações na qual as resinas foram calcinadas com fluxo de oxigênio (c e d) a superfície dos aglomerados apresentam um maior rugosidade, indicando que a eliminação da fase polimérica pode ter sido mais eficiente em relação as calcinações ao ar (a e b).

Figura 5. 4 - Micrografias de superfície pós calcinados com diferentes atmosferas e moagem. a) sem moagem e calcinado com atmosfera com fluxo de oxigênio; b) sem moagem e calcinados com atmosfera ao ar; c) com moagem e calcinados com atmosfera com fluxo; d) com moagem e calcinados com atmosfera ao ar.



Fonte: O autor

5.2- Efeito pressão de compactação

Neste trabalho foi estudado, também, a influência da tensão de compactação sobre o pó produzido pelo método de Pechini e calcinado a 600 °C por 2 horas ao ar. Tais pós foram compactados a 150, 256, 363, 469, 575, 681, 788 e 894 MPa, 1 e 1,6 GPa, sinterizadas (sem pressão assistida) a 1550 °C por 5 minutos após 1300 °C por 2 horas, os valores das densidades a verde (medida geometricamente) e sinterizada (medida por Arquimedes) estão na Tabela 5. 2.

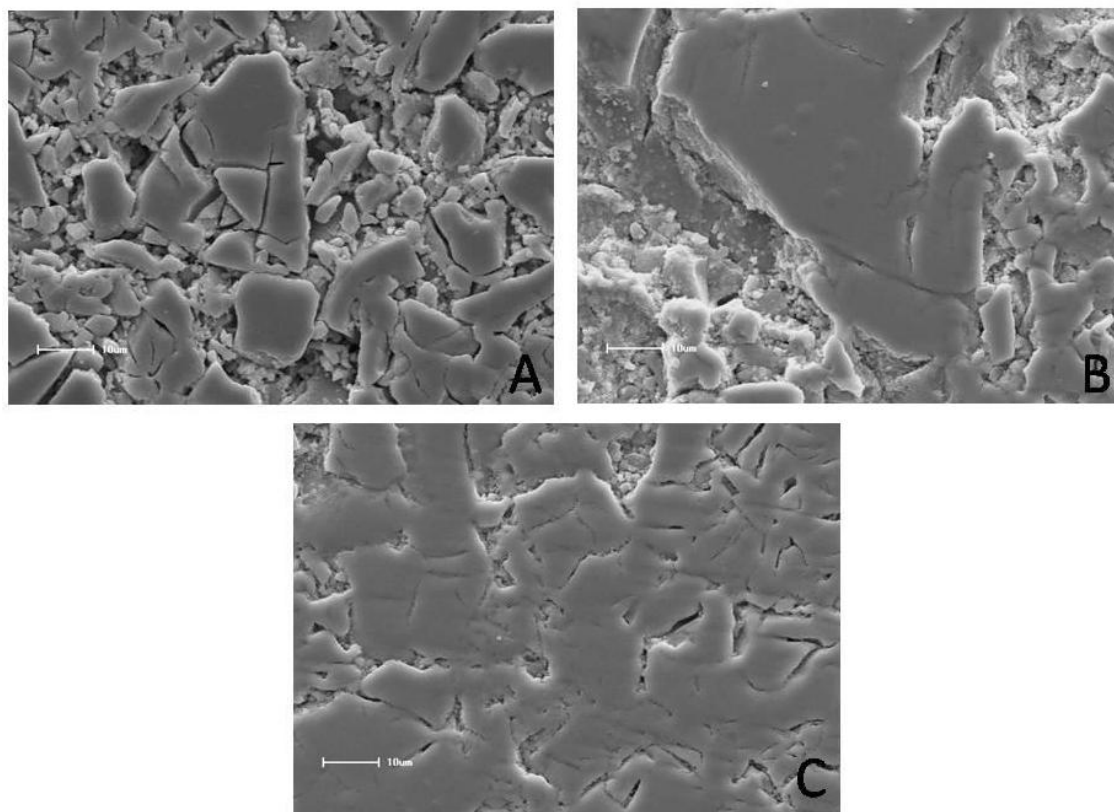
Tabela 5. 2 - Valores pressão de compactação e das densidades a verde (medida geometricamente) e sinterizada (medida por Arquimedes)

Pressão de Compactação (MPa)	% densidade teórica	
	Verde	Sinterizada
150	37,08	57,4
256	38,35	68,6
363	39,57	74,35
469	40,87	74,65
575	42,56	80,30
681	42,99	77,00
788	44,43	81,79
894	45,08	81,86
1000	47,20	85,31
1600	56,46	94,62

Fonte: O autor

A observação das superfícies das pastilhas sinterizadas depois de lixadas, polidas e atacadas termicamente, mostrada na Figura 5. 5, fornece a visualização do efeito da sinterização e da quebra dos aglomerados em função do aumento da tensão aplicada durante a compactação.

Figura 5. 5 - Efeito da prensagem na região de junção das partículas (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa



Fonte: O autor

A menor tensão aplicada (150 MPa) durante a prensagem não proporcionou a energia suficiente para a quebra total dos aglomerados, gerando uma grande porosidade como pode se visto na Figura 5. 6 (C). Nesta micrografia é possível visualizar que ocorre uma grande diminuição na porosidade do corpo.

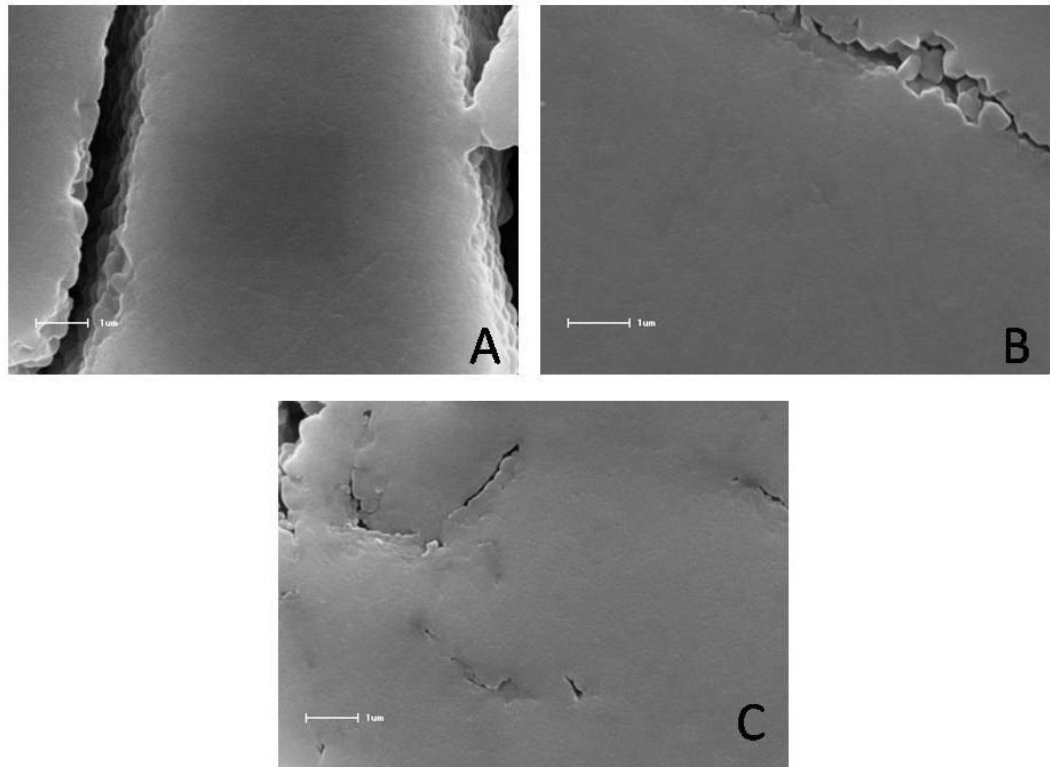
Em pressões intermediárias (575 MPa) ocorre a quebra de uma quantidade maior de aglomerados que no caso anterior, embora alguns aglomerados ainda permanecem praticamente intactos , não permitindo que ocorra um contato mais efetivo entre os aglomerados. Nesta pressão a porosidade foi reduzida, mas ainda é alta, como pode ser vista na Figura 5.6(B).

Já em pressões superiores (1GPa), apenas pequena parte dos aglomerados não se quebram, Figura 5.6 (C). Nesta micrografia é possível visualizar que ocorre uma grande diminuição na porosidade do corpo.

Comparativamente ressalta-se que através do processo de prensagem, quando aumentam-se as pressões de compactação dos corpos de prova, obtêm-se maior numero de

ponto de contato entre os aglomerados, facilitando a difusão e melhorando a eliminação da porosidade.

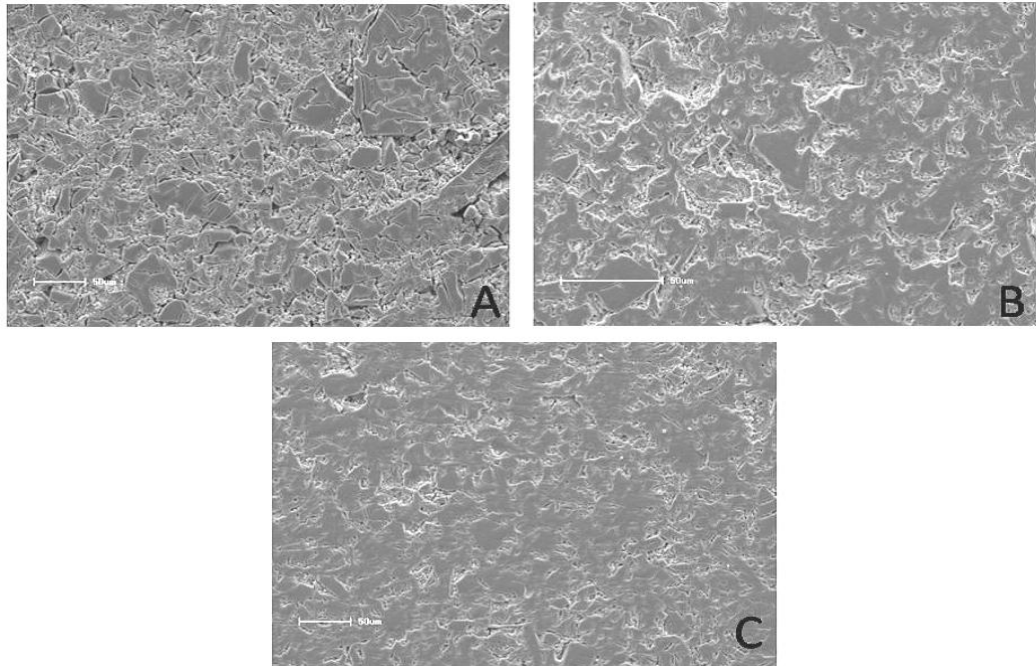
Figura 5. 6 - Efeito da prensagem na região de junção das partículas (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa



Fonte: O autor

Na Figura 5. 7 observam-se as porosidades remanescentes das pastilhas em função da pressão de compactação. Observa-se que a quebra dos aglomerados nas maiores tensões aplicada aumentam o contato entre estes, melhorando o empacotamento e reduzindo porosidade.

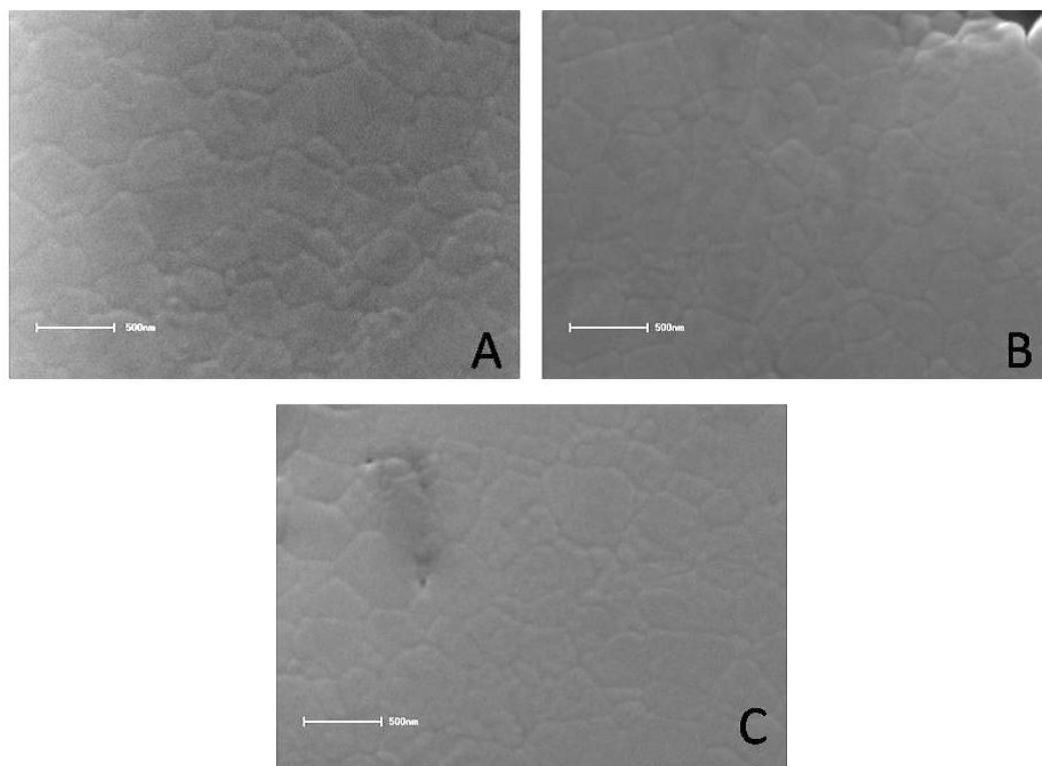
Figura 5. 7 - Efeito da pressão de compactação na porosidade das amostras sinterizadas. (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa.



Fonte: O autor

Na Figura 5. 8 observa-se que o método de sinterização *two step sintering* alcança altas taxas de densificação no interior dos aglomerados com tamanhos de grãos regulares entre 180 e 650 nm. Comparativamente pode-se notar que a prensagem praticamente não apresenta influência no tamanho de grão. Já que este manteve a mesma distribuição para todas as pressões (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa. A regularidade no tamanho dos grãos e a ausência do crescimento dos mesmos é uma característica do processo de sinterização *two step sintering*, sendo assim sua influência está ligada apenas a processo de difusão dentro dos aglomerados já formados.

Figura 5. 8 - Efeito da prensagem e sinterização no interior dos aglomerados (A)150 MPa, (B)575 MPa e (C) 1 GPa



Fonte: O autor

5.3- Efeitos da moagem e da atmosfera de calcinação na sinterização

Neste trabalho foi estudada, também, a influência da moagem e da atmosfera de calcinação dos pós compactados e sinterizados pelo TSS com T_1 de 1550 °C por 5 minutos e T_2 de 1300 por 2 horas. Visando alcançar 60% da densidade teórica a verde os pós foram compactados a 1,6 GPa. Os valores de densidade relativa teórica a verde e sinterizada, juntamente com a porosidade aparente são apresentados na Tabela 5. 2. Nesta tabela pode ser observado que as amostras que foram moídas PBN e PBF mostraram uma maior densificação e menor porosidade. A atmosfera de calcinação não mostrou influência na densificação.

Tabela 5. 3 - Densidades e porosidades das pastilha compactadas a 1,6GPa

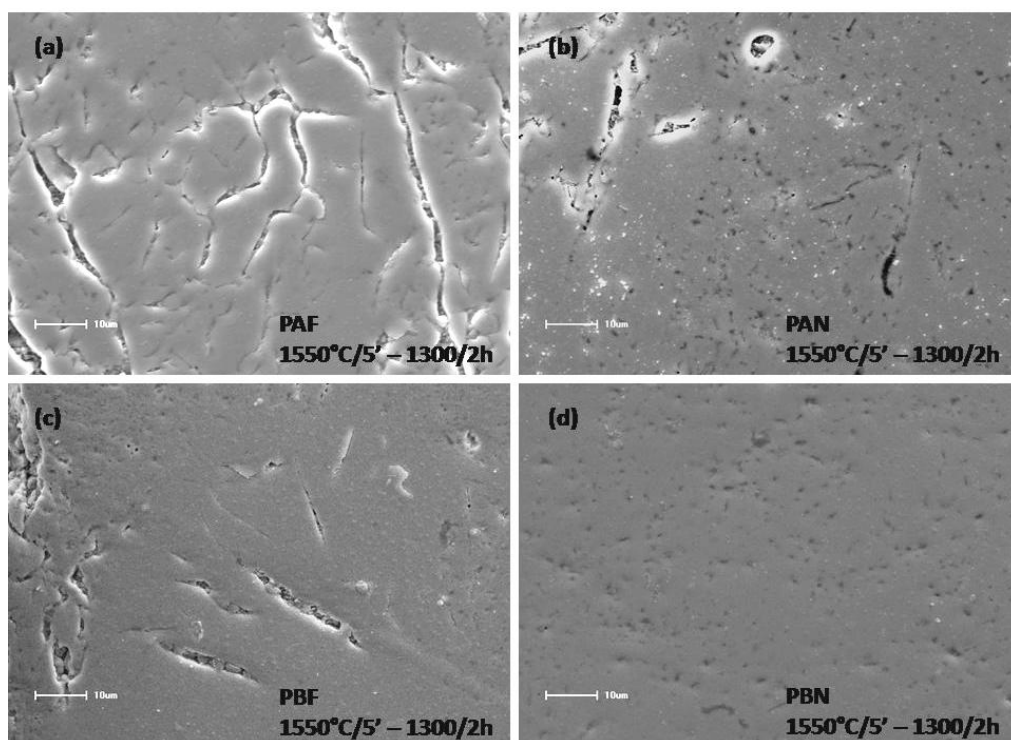
Amostra	% Densidade Teórica		Porosidade aparente (%)
	Verde	Sinterizada	
PAN	56,75	91,61	5,33
PAF	57,67	90,54	4,71
PBN	56,25	94,60	2,55
PBF	56,46	94,62	2,93

Fonte: O autor

A

Figura 5. 9 mostra as MEV das pastilhas as quais corroboram os resultados da tabela, comprovando que os pós formados pelas resinas que passaram por processo de moagem antes à calcinação formam aglomerados de partículas menores e mais arredondadas.

Figura 5. 9 - Efeito da moagem e atmosfera de calcinação nas densidades e porosidades das pastilhas compactadas a 1,6GPa



Fonte: O autor

5.4- Efeito de T_2 e da atmosfera de calcinação na sinterização

A seguir serão apresentados o efeito da temperatura final T_2 (patamar isotérmico) de sinterização em conjunto com a atmosfera de calcinação das resina moídas.

A microestrutura das pastilhas, prensadas a 1,6 GPa e sinterizadas com T_1 a 1550 °C, T_2 1300 °C com 2 e 10 horas e 1400 °C a 2 horas, são mostrado na Figura 5. 10 (a) (c) e (e) pode ser visto os efeitos sobre a porosidade e em (b) (d) e (f) os efeitos sobre os tamanhos e formas de grãos para as amostras sinterizados. Os resultados de densidade aparente e porosidade em função da atmosfera de calcinação e do patamar T_2 são apresentados na Tabela 5. 4.

Comparando os tempos de 2 e 10 h dos processos de sinterização de 1300 °C, observa-se uma porosidade um pouco maior para a temperatura de 2 h , figura 5.11(a) e (c). Já na

temperatura de 1400°C no tempo de 2h, a porosidade é muito semelhante a encontrada para 1300 °C com 10 horas, figura 5.11(c). Isto mostra que o aumento de temperatura de 1300 para 1400 °C não foi suficiente para uma maior eliminação da porosidade.

Os valores estudados de T_2 e do tempo deixado nesta temperatura, também, pouco influenciaram o tamanho dos grãos. Na Figura 5. 10 (b) (d) e (f) pode ser observado que os aglomerados deram origem a vários grãos com pequenos tamanhos de grãos. A Figura 5. 11 mostra detalhes dos tamanhos de grãos das amostras sinterizadas utilizando os patamares T_2 com 1300 °C (a) e (b) e 1400 °C (c) e (d) por 2h. Nesta figura pode ser observado que ocorreu apenas um pequeno aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de sinterização. Isto ocorreu pois nesta faixa de temperatura T_2 o crescimento de grão é suprimido enquanto que a densificação é favorecida.

Figura 5. 10 - Microestrutura das pastilhas sinterizadas com T_2 de 1300 °C por 2 e 10 horas e 1400 °C por 2 horas.

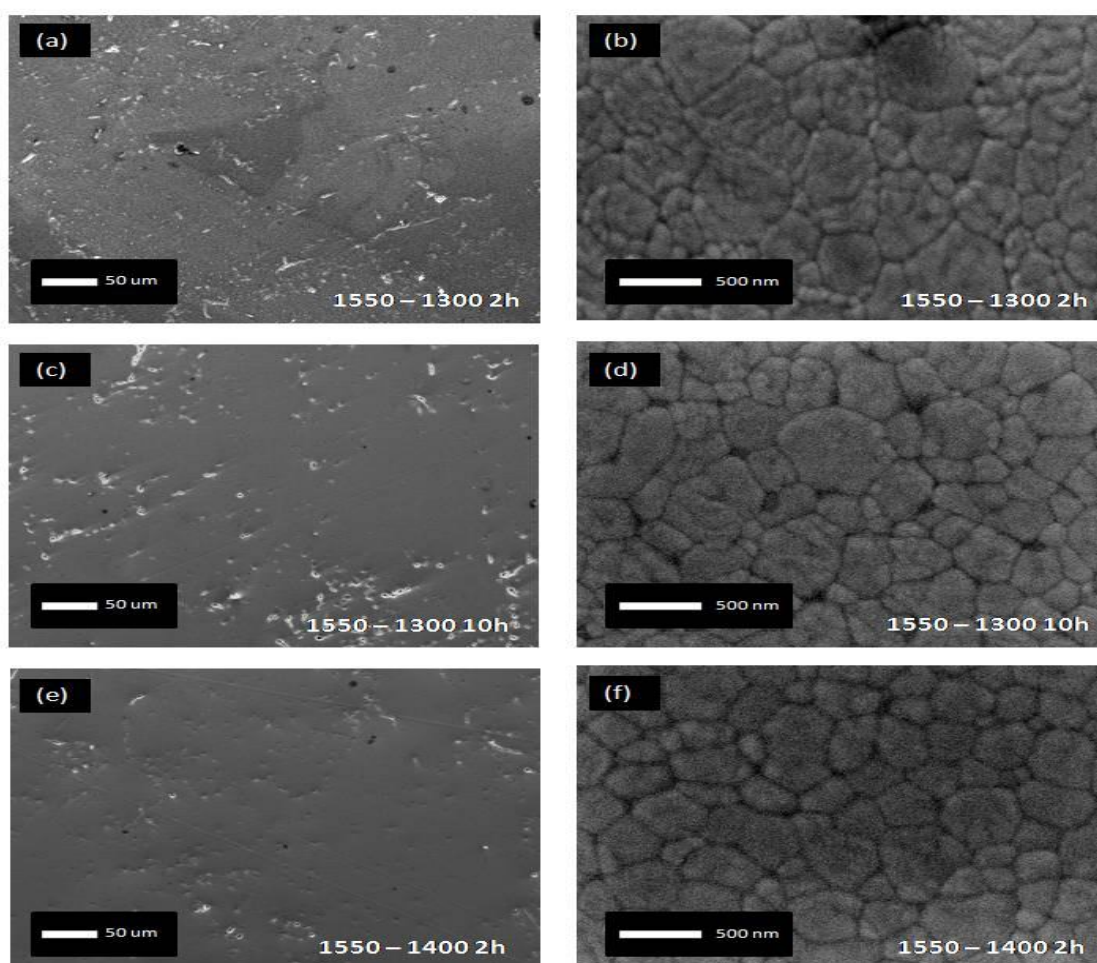
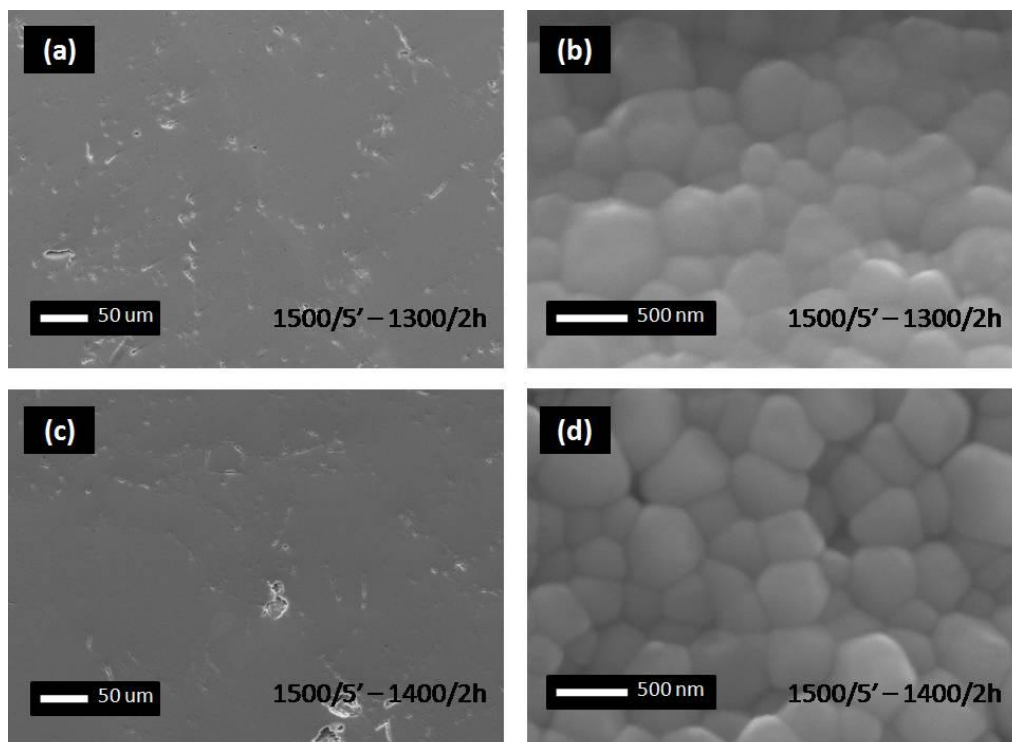


Tabela 5. 4 - Densidades e porosidades das pastilhas sinterizadas com T₂ de 1200 1300 e 1400 °C por 2 e 10 horas.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Calcinação Normal/Fluxo	Densidade		Porosidade
			Aparente	%teórica	
1200	10	F	5,71	94	3,57
		N	5,87	97	1,53
	2	F	5,87	97	1,07
		N	5,92	98	1,99
1300	10	F	5,78	95	2,03
		N	5,83	96	1,94
	2	F	5,84	96	0,84
		N	5,82	96	1,57
1400	10	F	5,81	96	0,94
		N	5,81	95	1,42
	2	F	5,83	96	1,39
		N	5,88	97	0,99

Fonte: O autor

Figura 5. 11 - - Microestrutura das pastilhas sinterizadas com T2 de 1300 e 1400 °C por 2 horas.



Fonte: O autor

Na Figura 5. 11 observa-se que há poros localizados entre os grãos e que em relação aos contornos de grãos estes apresentam baixa curvatura, indicando que não haverá mais um grande crescimento dos grãos.

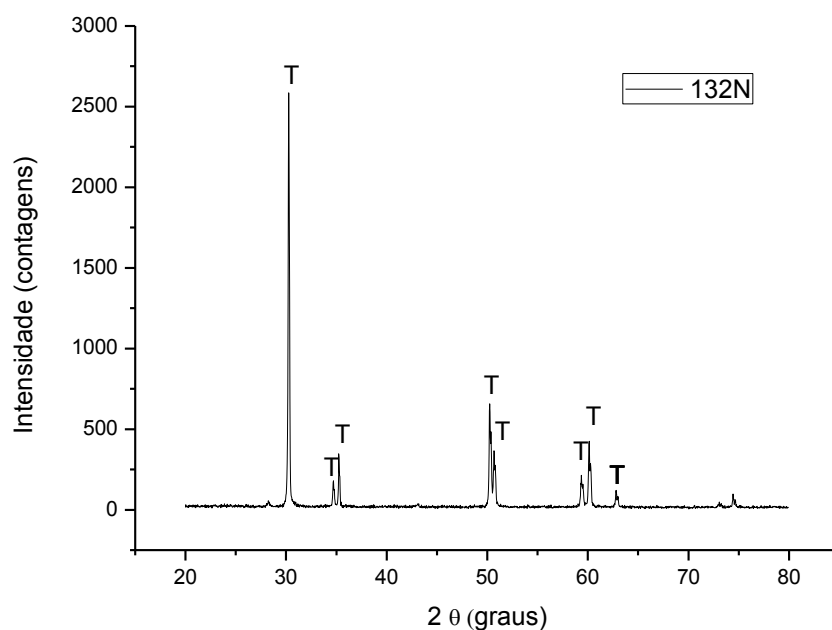
Todas as densidade permaneceram em torno de 94 a 98% da teórica ($6,06 \text{ g/cm}^3$), as porosidades situaram-se abaixo de 3,6%. A atmosfera de calcinação pouco influenciou os valores de densidade e porosidade.

Estes valores de densidade e porosidade encontrados são adequados para a utilização deste material como eletrólito de célula combustível.

5.5- Caracterização das fases por difração de raios X das amostras sinterizadas

A Figura 5. 12 mostra o difratograma de raios X da amostra sinterizada com T₂ a 1200 °C por 2h, o qual é idêntico aos difratogramas obtidos para as amostras sinterizadas a temperaturas (T₂) de 1200, 1300 e 1400 °C, por 2 e 10 horas. Em todos estes casos, os resultados indicam a formação da fase tetragonal (JCPDS 50-1098).

Figura 5. 12 - Difratoograma de raios X da amostra sinterizada com patamar final (T2) 1200 °C por 2 horas.

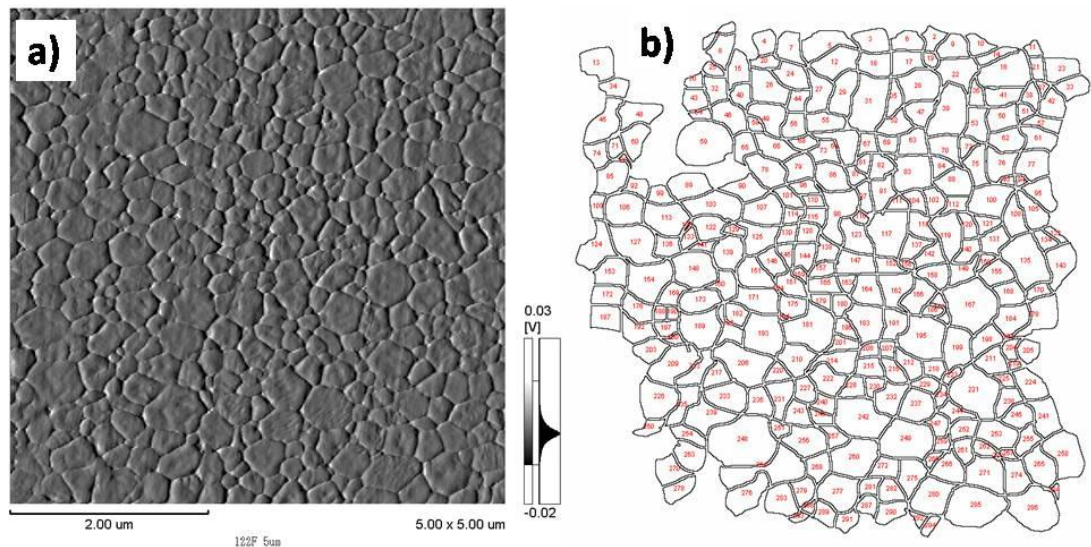


Fonte: O autor

5.6- Medidas de tamanho de grão semi automática (*software ImageJ*)

As medidas de tamanho de grãos foram feitas utilizando-se tanto com imagens de MEV como com imagens obtidas por AFM. Utilizou-se o Image J [77] para tratar as imagens e calcular os valores de área, perímetro e diâmetro, permitindo a criação das distribuições dos tamanhos de grão e suas frequências de ocorrência ajustando as curvas por Gauss. A Figura 5. 13 mostra um exemplo de como foram tratadas as micrografias para as medidas de tamanhos de grãos.

Figura 5. 13 - A partir das micrografias originais (a) as imagens foram tratadas utilizando-se diversos filtros (b) para realizar a análise.



Fonte: O autor

Na Figura 5. 14 (a) são apresentados os histogramas para as distribuições dos diâmetros de grãos de cada amostra sinterizada em T_2 igual a 1200 °C por 2 e 10 horas e para as atmosferas de calcinação com e sem fluxo de oxigênio.

Na Figura 5. 14 (b) são apresentados os histogramas de freqüências para as distribuições dos diâmetros de grãos de cada amostra sinterizada em T_2 igual a 1300°C por 2 e 10 horas e para as atmosferas de calcinação com e sem fluxo de oxigênio.

Na Figura 5. 14 (c) são apresentados os histogramas de freqüências para as distribuições dos diâmetros de grãos de cada amostra sinterizada em T_2 igual a 1400°C por 2 e 10 horas e para as atmosferas de calcinação com e sem fluxo de oxigênio.

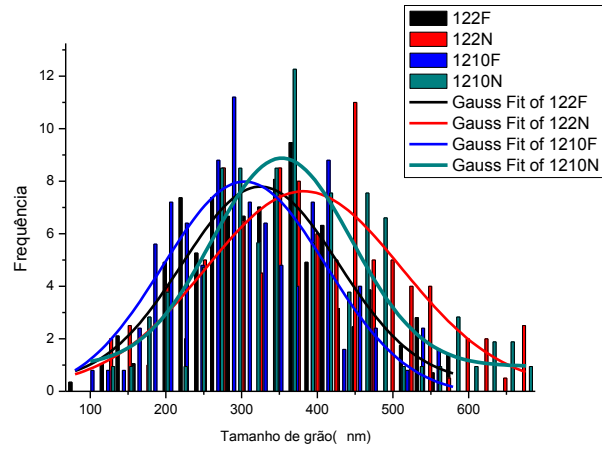
A partir dos dados obtidos das Figura 5. 14 de (a) até (c) foram calculados os valores de tamanho médio de grãos, os quais estão apresentados na Tabela 5. 5.

Os resultados apresentados nesta tabela mostram que com o aumento da temperatura do patamar T_2 ocorreu um aumento do tamanho médio de grão. Este efeito mostra que a elevação da temperatura favorece o crescimento de grãos.

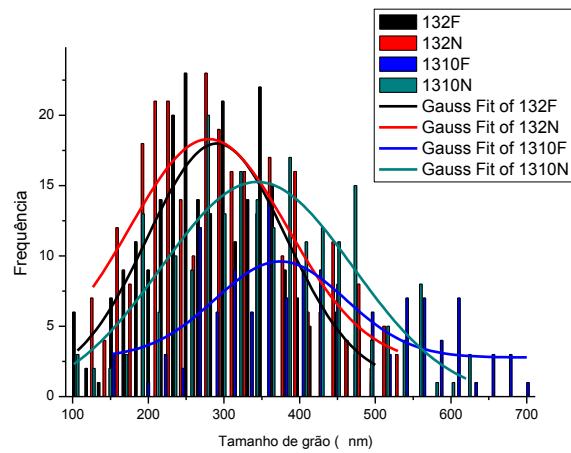
Os valores de tamanho médio de grão encontrado para as diversas temperaturas e tempos de patamar para T_2 estão entre 304 e 477 nm, mostrando que o objetivo de se obter corpos sinterizados com tamanhos médios de grãos submicrométrico foi conseguido, com os tempos e temperaturas dos patamares T_1 e T_2 utilizados neste trabalho

Figura 5. 14 - Distribuição de frequências dos diâmetros de grãos com curva normal ajustada para T_2 para (a) 1200 °C por 2 e 10 horas, (b) 1300 °C por 2 e 10 horas e (c) 1400 °C por 2 e 10 horas.

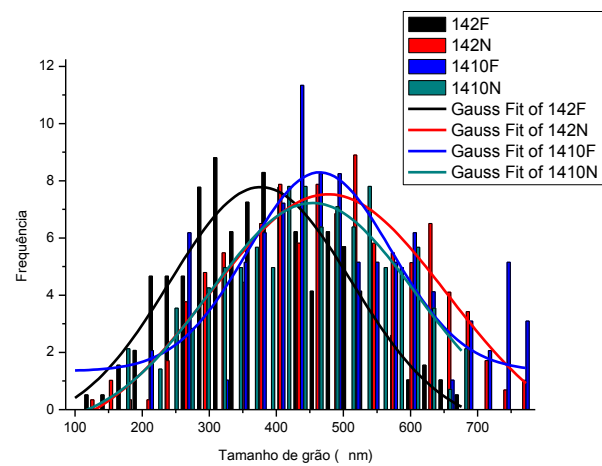
a)



b)



c)



Fonte: O autor

Tabela 5. 5 - Tamanho de grão dos referentes aos processos de calcinação e posterior sinterização.

Temperatura T_2 (°C)	Tempo de T_2 (h)	Calcinação Normal/Fluxo	Tamanho de grão (nm)	erro
1200	10	F	304	12
		N	353	12
	2	F	325	8
		N	382	14
1300	10	F	462	18
		N	344	9
	2	F	338	10
		N	331	8
1400	10	F	465	16
		N	454	8
	2	F	377	7
		N	477	8

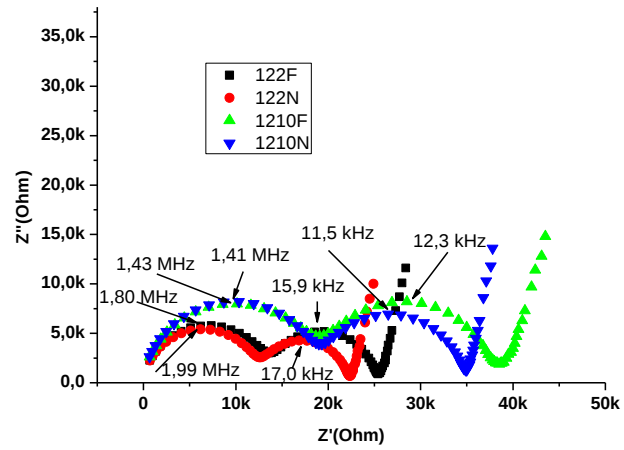
Fonte: O autor

5.7- Espectros de impedância

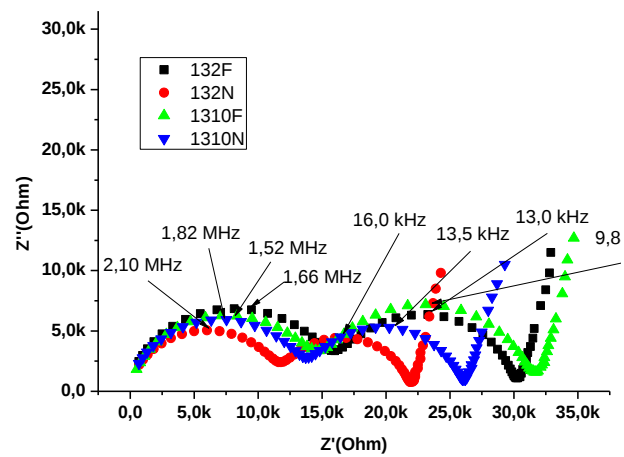
Na Figura 5. 15 são mostrados os espectros de impedâncias medidos em uma temperatura de 350 °C, das amostras calcinadas com e sem fluxo de oxigênio, sinterizadas por 2 e 10 h, com T_2 de 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C, respectivamente. Como estes resultados dependem da geometria do corpo de prova, a comparação direta entre as amostras não pode ser feita. Entretanto, a partir destes gráficos é possível obter os valores de resistência do grão e do contorno de grão. Analisando os espectros de impedância e com os valores de área dos eletrodos utilizados para fazer as medidas de impedância, foi possível calcular os valores de condutividade nas temperaturas em que foram feitas as medidas de impedância.

Figura 5. 15 - Espectros de impedância, Z'' versus Z' , medidos 350 °C para as amostras sinterizadas a: (a) 1200 °C por 2 e 10 horas, (b) 1300 °C por 2 e 10 horas e (c) 1300 °C por 2 e 10 horas. As frequências de relaxação para o grão e contorno de grão estão indicadas.

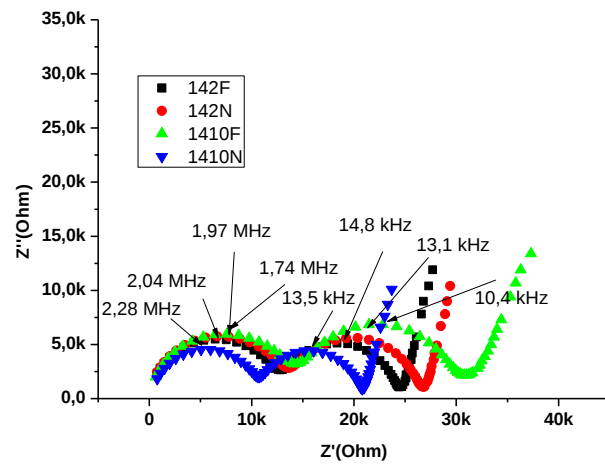
a)



b)



c)



Fonte: O autor

Para facilitar a análise do comportamento da condutividade em função da temperatura foram traçados os diagramas de Arrhenius para estas amostras.

5.8- Gráficos de Arrhenius para as condutividades elétricas

Na Figura 5. 16 (a) são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para as sinterizações com T_2 de 1200 °C por 2 e 10 horas. Para esta condição de sinterização pode ser observada que em relação às condutividades as amostras sinterizadas com 10h possuem menores que as sinterizadas por 2h. Este efeito pode ser causado pelo maior tamanho de grão das amostras com 10h. Efeito semelhante foi encontrado por Han e colaboradores [78] para amostras com maiores tamanhos de grãos. A diferença é maior para as menores temperaturas e diminui com o aumento da temperatura.

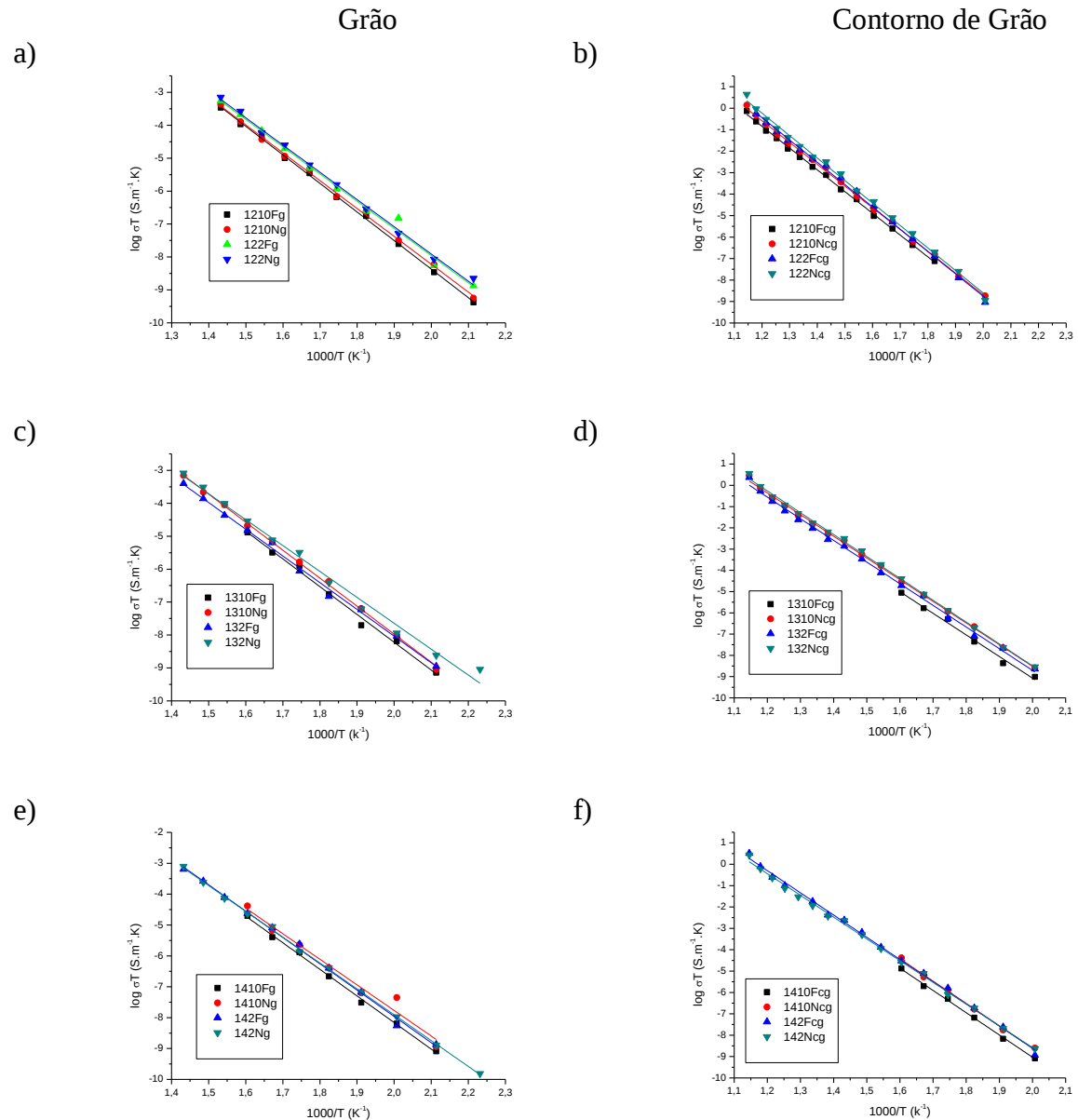
As amostras calcinadas com fluxo de oxigênio mostraram condutividade um pouco menor que as calcinadas ao ar. Este efeito pode estar ligado a uma variação na quantidade de vacâncias de oxigênio. A utilização do fluxo de oxigênio pode ter diminuído a quantidade de vacâncias, levando a uma diminuição da condutividade. Esta diferença é mais evidente nas amostras sinterizadas com 10h do que nas sinterizadas com 2h.

Na Figura 5. 16 (b) são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão para as sinterizações com T_2 de 1200 °C por 2 e 10 horas. A condutividade do contorno de grão, também, é maior para os menores tamanhos de grãos e para as amostras calcinadas sem fluxo de oxigênio, entretanto as diferenças são menores que as encontradas para as condutividades dos grãos.

Outro resultado que pode ser observado é que as condutividades dos contornos de grãos são menores que as encontradas para os grãos, nas mesmas temperaturas. Este efeito é decorrente da maior dificuldade dos íons atravessarem o contorno de grão, devido à presença de impurezas que segregam para o contorno de grão e/ou devido a menores concentrações de vacâncias de oxigênio nos contornos de grãos que no interior dos grãos. Os valores das condutividades dos contornos de grãos são tipicamente maiores os encontrados para os contornos de grãos [78].

Na Figura 5. 16 (c) são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para as sinterizações com T_2 de 1300 °C por 2 e 10 horas. Nestes resultados pode ser observado que as diferenças entre os tempos de sinterização ficaram com os valores de condutividade mais próximas, mostrando apenas o efeito da atmosfera de calcinação.

Figura 5. 16 - Comportamento do tipo Arrhenius para as resistências do grão das amostras sinterizadas com T_2 a: (a) 1200 °C, (c) 1300 °C e (e) 1400 °C por 2 e 10 horas e para os contornos de grãos com T_2 a: (b) 1200 °C, (d) 1300 °C e (f) 1400 °C por 2 e 10 horas



Fonte: O autor

Na Figura 5. 16 (d) são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão para as sinterizações com T_2 de 1300 °C por 2 e 10 horas. Pode ser observado comportamento semelhante ao observado na temperatura T_2 de 1200°C, entretanto, as diferenças das condutividade ficaram menores que as observadas para T_2 de 1200°C, com exceção a amostra calcinada com fluxo de oxigênio e sinterizada com tempo de 10h, a qual mostrou uma condutividade menor.

Na Figura 5. 16 (e) são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão para as sinterizações com T_2 de 1400 °C por 2 e 10 horas. Nesta temperatura de sinterização as diferenças entre as amostras calcinadas com ou sem fluxo de oxigênio com tempo de sinterização de 2h, não apresentaram diferenças de condutividade, já as amostras sinterizadas por 10h mostraram uma pequena redução na condutividade quando calcinadas com fluxo de oxigênio e um pequeno aumento quando calcinada sem fluxo de oxigênio.

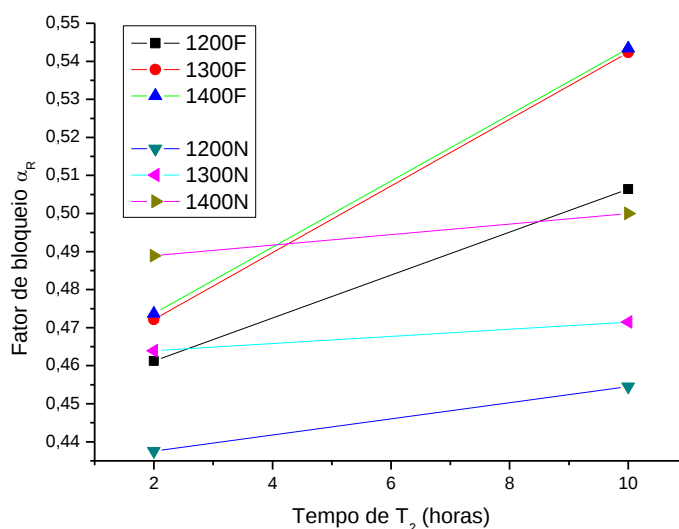
Na Figura 5. 16 (f) são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão para as sinterizações com T_2 de 1400 °C por 2 e 10 horas. O comportamento nesta temperatura de sinterização foi semelhante ao encontrado para a temperatura T_2 de 1300°C.

De uma maneira geral as diferenças entre as condutividades, tanto para os grãos, quanto para os contornos de grãos, para as amostras calcinadas com e sem fluxo e com tempos de sinterização de 2 e 10h diminuíram com o aumento do patamar de sinterização T_2 . Isto pode estar ligado a uma menor diferença no número de vacâncias de oxigênio geradas durante a calcinação dos pós. Como temperaturas mais elevadas facilitam se atingir o equilíbrio termodinâmico do número de defeitos, as diferenças geradas durante a calcinação serão minimizadas com o aumento da temperatura de sinterização.

5.9- Fator de bloqueio resistivo

A Figura 5. 17 mostra a variação do fator de bloqueio (α_R) das amostras em função do tempo de T_2 das atmosfera de calcinação na sinterização. Nesta figura é possível observar um aumento do fator de bloqueio com o aumento do tempo de sinterização. As amostras calcinadas com fluxo de oxigênio, mostram uma maior variação do fator de bloqueio com o aumento do tempo de sinterização de 2 para 10 horas, que as amostras calcinadas ao ar. Este efeito está provavelmente ligado a variação do tamanho dos grãos e ao número de vacâncias de oxigênio, corroborando os efeitos encontrados para os valores de condutividades.

Figura 5. 17 - Valores do fator de bloqueio das amostras sinterizadas a 1200, 1300 e 1400 °C, calculados a partir das resistividades elétricas medidas a 350 °C, em função do tempo de sinterização.



Fonte: O autor

5.10- Energia de ativação

Na Tabela 5. 6 são apresentados os valores das energias de ativação das amostras calcinadas com e sem fluxo e sinterizadas com patamar T_2 de 1200, 1300 e 1400°C. Nesta tabela pode ser observado que os contornos de grão apresentam uma maior energia de ativação que os grãos, para todas as condições estudadas. Os valores encontrados para as energias de ativação do processo de condução para os grãos ficaram em torno de 0,7 eV e para os contornos de grão ficaram em torno de 0,9 eV.

Tabela 5. 6 - Energia de ativação em função dos processos de calcinação e sinterização.

Temperatura T_2 (°C)	Tempo (h)	N/F	Energia de ativação (eV)	
			Grão	Contorno
1200	10		$0,75 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$
			$0,73 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$
	2		$0,71 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$
			$0,71 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$
1300	10		$0,73 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,04$
			$0,73 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$
	2		$0,70 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$
			$0,68 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,01$
1400	10		$0,74 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,02$
			$0,71 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,02$
	2		$0,73 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$
			$0,72 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$

Fonte: O autor

Quando os valores são comparados aos encontrados na literatura Tabela 5. 7, observa-se que os resultados encontrados neste trabalho são menores que os encontrados na literatura.

Estes resultados mostram que os eletrólitos de $\text{ZrO}_{2(0,955)} - \text{Y}_2\text{O}_3_{(0,045)}$ submicrométricos feitos a partir de pós obtidos pelo método Pechini e sinterizadas pelo método TSS, tem potencial para ser utilizadas em SOFC's e muito provavelmente possa operar em temperaturas mais baixas que as utilizadas atualmente por estes dispositivos.

Tabela 5. 7 - Dados da literatura para Tamanho médio de grão, % Y_2O_3 e Energia de ativação.

Densidade relativa	Tamanho médio de grão (μm)	% Y_2O_3	Energia de ativação		Referencia
			Grão	C. Grão	
96	< 0,07	3	$0,91 \pm 0,04$	$1,06 \pm 0,04$	[79]
~95	< 0,07	8	$1,01 \pm 0,08$	$1,22 \pm 0,12$	[79]
~93	< 0,05	4,5	1,12	1,27	[80]
93	0,04	3	0,84	1,04	[81]

Fonte: O autor

6- Conclusões

1- O método de obtenção dos pós (atmosfera de calcinação e moagem), provocaram alterações no tamanho do cristalito formado, os quais ficaram entre 5 e 8 nm. As maiores variações nos tamanhos de cristalitos foram provocadas pela atmosfera de calcinação, sendo que os pós calcinados com atmosfera de O₂ apresentaram maior tamanho de cristalito em relação aos calcinados ao ar. A amostra que foi submetida à moagem e calcinada com atmosfera do O₂ foi a que apresentou o maior tamanho de cristalito, enquanto que a amostra sem moagem e calcinada sem a atmosfera de O₂ foi a que apresentou o menor tamanho de cristalito.

2 - A moagem das resinas, antes da calcinação promoveu um aumento na densificação e uma conseqüente diminuição da porosidade. Após ser adotada a pressão de 1,6GPa para a prensagem, e utilizando-se o método Two Step Sintering, com T₁= 1550°C e T₂ variando entre 1200 e 1400°C, todas as densidade atingiram valores entre 94 a 98% da teórica (6,06 g/cm³). A atmosfera de calcinação pouco influenciou os valores de densidade e porosidade.

3 - Os valores de tamanho médio de grão encontrado para as diversas temperaturas e tempos de patamar para T₂ estão entre 304 e 477 nm, mostrando que o objetivo de se obter corpos sinterizados com tamanhos médios de grãos submicrométrico foi conseguido.

4 – As atmosferas de calcinação influenciaram os valores de condutividade, sendo que as amostras calcinadas com fluxo de oxigênio mostram uma condutividade um pouco menor que as que foram calcinadas ao ar. Este efeito pode estar ligado a uma variação na quantidade de vacâncias de oxigênio. A utilização do fluxo de oxigênio pode ter diminuído a quantidade de vacâncias, levando a uma diminuição da condutividade. Esta diferença foi mais evidente nas amostras sinterizadas com 10h do que nas sinterizadas com 2h.

5- De uma maneira geral as diferenças entre as condutividades, tanto para os grãos, quanto para os contornos de grãos, para as amostras calcinadas com e sem fluxo e com tempos de sinterização de 2 e 10h diminuíram com o aumento do patamar de sinterização T₂. Isto pode estar ligado a uma menor diferença no número de vacâncias de oxigênio geradas durante a calcinação dos pós. Como temperaturas mais elevadas facilitam se atingir o equilíbrio termodinâmico do número de defeitos, as diferenças geradas durante a calcinação serão minimizadas com o aumento da temperatura de sinterização.

6 - O fator de bloqueio aumenta com o aumento do tempo de sinterização. As amostras calcinadas com fluxo de oxigênio, mostram uma maior variação do fator de bloqueio com o aumento do tempo de sinterização de 2 para 10 horas, que as amostras calcinadas ao ar. Este efeito está provavelmente ligado a variação do tamanho dos grãos e ao número de vacâncias de oxigênio, corroborando os efeitos encontrados para os valores de condutividades.

7 - Os valores encontrados para as energias de ativação do processo de condução para os grãos ficaram em torno de 0,7 eV e para os contornos de grão ficaram em torno de 0,9 eV, os quais estão abaixo dos encontrados na literatura.

8 – Os resultados deste trabalho mostram que os eletrólitos de $\text{ZrO}_{2(0,955)} - \text{Y}_2\text{O}_{3(0,045)}$ submicrométricos obtidos a partir de pós obtidos pelo método Pechini e sinterizadas pelo método TSS, tem potencial para ser utilizadas em SOFC's em temperaturas mais baixas que as atuais temperaturas de operação, as quais estão na faixa de 600 a 800°C.

7- Trabalhos futuros

Como trabalho futuro sugere-se:

- Estudar a influência de outros gases na calcinação;
- Estudar os efeitos da temperatura T1 para o método *two-steps*;
- Estudar as propriedades mecânicas dos corpos obtidos.
- Desaglomerar os pós obtidos antes da compactação

8- Referências

- [1] LOURENÇO, M. A. CUNTO, G. G. E. A. Model of two-step sintering conditions for yttria-substituted zirconia powders. **Materials Chemistry and Physics** **126**, p. 262–271, 2011.
- [2] KLEITZ, M. BERNARD, H.; AL., E. **Science and Technology of Zirconia**. Washington: The American Ceramic Society, v. vol. 3, 1981. 310 p.
- [3] CLAUSSE, N. RUHLE, M. Science and Technology of Zirconia. **The American Ceramics Society**, Washington, 3, 1981. 137.
- [4] FLEIG, J. Microelectrodes in solid state ionics. **Solid State Ionics**, v. 161, n. Issues 3–4, p. 279–289, 2003.
- [5] ALLMAN III, R. M. Microstructural Control Through Colloidal Consolidation. **Adv. Ceram.**, Columbus, v. 9, p. 94, 1984.
- [6] WHITESIDES, G. M. MATHIAS, J. P.; SETO, C. T. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures. **Science** **29**, v. 259, p. 1312-1319, 1991.
- [7] PECHINI, M. P. US. Patent no 3.330.697, 1967.
- [8] KLEIN, L. C. GARVEY, G. J. Kinetics of the Sol-Gel Transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38, p. 45, 1980.
- [9] KAFUI, K. D. THORNTON, C. Numerical simulations of impact breakage of a spherical crystalline agglomerate. **Powder Technology**, v. 109, p. 113-132, 2000.
- [10] SCAFFA, P. M. C. **Efeito de diferentes tratamentos de superfície na resistência de união de cimento resinoso à zirconia**. Faculdade de odontologia de Bauru. Bauru, p. 93. 2009.
- [11] PICONI C. M. G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials** **20**, p. 1-25, Dezembro 1997.
- [12] JOLYON RALPH, I. C. Baddeleyite. **mindat.org - the mineral and locality database**. Disponível em: <<http://www.mindat.org/min-480.html>>. Acesso em: 24 Agosto 2012.
- [13] KEIL, K.; FRICKER, P. E. Baddeleyite (ZrO₂) Gabbroic rocks from Axel Heiberg Island. **American Mineral**, p. 249–253, 1974.
- [14] SCARDI, P. . E. A. Residual stress in partially-stabilised-zirconia TBCs: experimental measurement and modeling. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 82-88,

1997.

- [15] SCHACHT, M. Corrosion of zirconia ceramics in Acidic solutions at High Pressures and Temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2373-2376, 1998.
- [16] HABIBE, A. F. **Propriedades Mecânicas de Cerâmicas à Base de Zircônia Sinterizadas com Biovidro como Aditivo de Sinterização**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, Brasil: [s.n.]. 2006.
- [17] SLIFKA, A. J. E. A. Thermal conductivity of a zirconia thermal barrier coating. **Journal of Thermal Spray Technology**, 1997. 43-46.
- [18] STEVENS, R. **Ziconia and zirconia ceramics**. United Kington: Magnesium Electron Publication, 1986.
- [19] FLORIO, D. Z. **Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia – Ítria por Espectroscopia de Impedância**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 119. 1998.
- [20] NASAR, R. S. **Estabilização da Fase $ZrO_2.MgO$ e Sinterização do Pó Dopado com TiO_2 , CuO e ZnO** . Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 1994.
- [21] LANGE, F. F. Transformation toughening - Part 1 Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 225-234, 1982.
- [22] JUAREZ, R. E. et al Alloys and ceramics. **Journal of Applied Crystallography**, v. 40, 2007.
- [23] CHEVALIER, J.; LAURENT, G. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. **Journal of American Ceramic Society**, v. 92, p. 1901–1920, 2009.
- [24] SMITH, D. K.; NEWKIRK, W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . **Acta Crystallographica**, v. 18 parte 6, p. 983-991, 1965.
- [25] BASANI, H. **Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de itria**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 132. 1992.
- [26] CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997.

- [27] GRZEBIELUCKA, E. C. **Obtenção e Sinterização de Nanopartículas De $\text{ZrO}_2\text{-4,5\%Y}_2\text{O}_3$** . Universidade Estadual de Ponta Grossa. PONTA GROSSA, p. 79. 2009.
- [28] YAN, J. W. E. A. Fabrication and Testing of a Doped Lanthanum Gallate Electrolyte Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell. **Journal of Electrochemical Society** **149**, p. 1132-1135, 2002.
- [29] GARVIE, R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. **The Journal of Physical Chemistry** **82**, p. 218–224, 1978.
- [30] SANTANA, L. P. **Estudo de cerâmicas à base de Zircônia para aplicações em Células a Combustível do tipo óxido sólido**. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. São Paulo, p. 98. 2008.
- [31] ARACHI, Y.; et al. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=lanthanides) system. **Solid State Ionics**, v. 121, p. 133-139, 1999.
- [32] SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Oxygen ion conductors. **Materials Today**, p. 30-37, 2003.
- [33] KAWADA, T.; YOKOKAWA, H. Materials and Characterization of Solid Oxide Fuel Cell. **Key Engineering Materials**, p. 187-248, 1997.
- [34] DUWEZ, P.; ODELL, F. Quantitative Analysis of Cubic and Monoclinic Zirconia by X-Ray Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society** **32**, p. 180-185, 1949.
- [35] STUBICAN, V. S.; HELLMANN, J. R. Phase equilibria in some zirconia systems. **Advances in Ceramics** **24**, p. 25-36, 1981.
- [36] SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. **Journal of Materials Science** **10**, p. 1527-1535, 1975.
- [37] RUH, R. Phase Relations in the System $\text{Zr}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ at Y_2O_3 Contents. **The American Ceramic Society** **67**, p. 190-192, 1984.
- [38] KAVIAN, R. Sol-Gel Derived BaTiO_3 Nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds** **22**, p. 528–532, 2008.
- [39] MARCOS, P. J. B.; GOUVEA, D. Efeito da segregação e solubilização do mgo na morfologia de pós de ZrO_2 durante a síntese pelo método pechini. **Cerâmica** **50**, p. 38-42, 2004.
- [40] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin** **68**, p. 1002-1007, 1989.

- [41] VAN VLACK, L. H. **Elements of Materials Science and Engineering**. 5^a. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Co., Inc, 1985.
- [42] GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 1^a edição. ed. Nova Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1984.
- [43] KAYSSE, U. A. R. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: VCH publishers, v. A 22, 1993.
- [44] KOLLER, A. **Structure and Properties of Ceramics**. Czech Republic: Materials Science Monographs, v. 80, 1994.
- [45] BROOK, R. J. Advances In Ceramics, volume 3, Science and Technology of Zirconia. **The American Ceramic Society**, Columbus, Ohio, p. 272, 1981.
- [46] GROZA, J. R. Nanosintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 204, p. 96-100, 1995.
- [47] MAYO, M. Processing Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particules. **International Materials Reviews** 41, p. 85-90, 1996.
- [48] GROZA, J. R. **Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Potential Applications**. Westwood: Noyes Publ, 1998.
- [49] TRUSOV, L. I.; LAPOVOK, V. N.; NOVIKOV, V. I. **Science of Sintering**. Nova York: Plenum Press, 1989.
- [50] ZHU, H.; AVERBACH, R. S. Molecular dynamics simulations of densification processes in nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 204, n. 1-2, p. 96–100, 1995.
- [51] CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, Março 2000.
- [52] CHEN, W. Grain Boundary Kinetics in Oxide Ceramics with the Cubic Fluorite Crystal Structure and its Derivatives. **Interface Science**, v. 8, n. 2-3, p. 147-156, 2000.
- [53] ROBERT, C. L. E. A. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure. **Ceramics International**, v. 29, n. 2, p. 151-158, 2003.
- [54] WANG, J. C.; HUANG, C. Y.; WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1467–1472, 2009.
- [55] WRIGHT, G. J. Constrained Sintering of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolytes: The Influence of Two-Step Sintering Profiles on Microstructure and Gas Permeance.

- International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 5, n. 6, p. 589-596, 2008.
- [56] ATTIA, A. I. "Battery" What is Electrochemistry? **Electrochemistry and Solid State Science**, p. 3, 1997.
- [57] SANTOS, F. M. S. M. D. **Células de Combustível: Uma Tecnologia para a Geração Distribuída**. Universidade de Coimbra. Coimbra. 2003.
- [58] LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2341-1359, 2004.
- [59] STEELE, B. C. H. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500oC. **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1, p. 95-110, 2000.
- [60] LOGOTHETIS, E. M. ZrO_2 Oxygen Sensors in Automotive Applications. **Advances in Ceramics**, v. 3, n. 1, p. 388, 1988.
- [61] BROOK, H. J. Preparation and Electrical Behavior of Zirconia Ceramics. **The Americam Ceramics Society**, Columbus, Ohio, p. 272-285, 1981.
- [62] WOLFF, M. E. A. Sintering conditions of translucent zirconia ceramics made of nanosized powders. **Sintering 2003**, 2003.
- [63] LEITE, E. R. Two steps sintering of yttria stabilized zirconia. **Sintering 2003**, 2003.
- [64] LEE, S. Y. Sintering behaviour and mechanical properties of injection—molded zirconia powder. **Ceramics International**, v. 30, n. 4, p. 579–584, 2004.
- [65] CAPRONI, E. **Eletrólitos Sólidos Cerâmicos à Base De Óxido De Zircônio Para a Detecção De Oxigênio**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.
- [66] MOORE, D. M. REYNOLDS JR., R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2ª. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1997.
- [67] SKOOG, D. A. . H. F. J. . N. T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. São Paulo: Bookman, 2002.
- [68] SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachr. Ges. Wiss.**, Göttingen , v. 26, p. 98-100, 1918.
- [69] CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2ª. ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.
- [70] MALISKA, A. M. **Apostila de Microscopia Eletronica de Varredura**. [S.l.]: UFSC. Depto Eng. Mecânica 97 p..
- [71] BAUERLE, E. J. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance

- method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 12, p. 2657–2670, 1969.
- [72] ANTUNES, F. C. **Condutividade elétrica da solução sólida céria-zircônia dopada com ítrio e gadolínio**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 145. 2009.
- [73] KLEITZ, M. Correlations between medium frequency blocking parameters and microstructure in low conductivity materials. **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, Amsterdam, v. 411, p. 269-275, 1996.
- [74] MATERIALS., A. S. F. T. A. Standard test for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shape by boiling water. **ASTM C 20 80a**, 1983.
- [75] INGEL, R. P.; LEWIS, D. Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 - Stabilized ZrO_2 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 4, p. 325-332, 1986.
- [76] DIAS, F. C. **Uso Do Software Image J para Análise Quantitativa de Imagens de Microestruturas de Materiais**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. São José dos Campos. 2008.
- [77] HAN, M.; AL., E. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 165, p. 757-763, 2007.
- [78] PERRY, N. H.; O., M. T. Grain core and grain boundary electrical/dielectric properties of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal (TZP) nanoceramics. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 276–284, 2010.
- [79] RAMAMOORTHY, R.; SUNDARARAMAN, D.; RAMASAMY, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. **Solid State Ionics**, v. 123, p. 271–278, 1999.
- [80] MONDAL, P.; et al. Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y_2O_3 -stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 118, p. 331–339, 1999.
- [81] CASTRO, A. C. **Determinação quantitativa de fases em ZrO_2 (MgO) (Y_2O_3) utilizando o Método de Rietveld**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 94. 2007.