

BR9230227  
INIS-BR--2989

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**Efeito da adição de óxido de bismuto nas propriedades  
elétricas de eletrólitos sólidos de zircônia: 3% magnésia**

**Ivana Conte Cosentino**



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear.

**Orientador: Dr. Reginaldo Muccillo**

**São Paulo**

**1991**

Aos meus pais  
Ao Dino

## AGRADECIMENTOS

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

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP pelo apoio financeiro e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida durante parte do trabalho.

Ao Sr. José Antonio Santos Rodrigues, da Vitória Química LTDA, pela doação do óxido de bismuto.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani e aos laboratórios de microscopia eletrônica do IPEN e LSI da Escola Politécnica pelas análises por microscopia eletrônica de varredura.

À Rejane A. Nogueira pela execução das análises por microsonda eletrônica.

À Dra. Mitiko Saiki da Divisão de Radioquímica do IPEN pela análise por ativação com neutrons.

À Eliana Navarro dos Santos Muccillo e Homero Basani pelas proveitosas discussões.

As técnicas de laboratório Yone Vidotto França, Rosa Maria da Rocha e Daniela Moraes Ávila pelas análises por DRX e sedigrafia.

Ao técnico Ricardo Minoru Gibo pela confecção dos desenhos.

Aos meus pais, por terem propiciado a minha formação profissional.

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

**Efeito da adição de óxido de bismuto nas propriedades elétricas de eletrólitos sólidos de zircônia: 3% magnésia**

**Ivana Conte Cosentino**

**RESUMO**

Foram preparados eletrólitos sólidos cerâmicos de  $ZrO_2:3\% MgO$  com adição de diferentes teores de  $Bi_2O_3$ , a fim de estudar a influência dessa adição na densificação e na condutividade elétrica. A caracterização microestrutural das cerâmicas foi feita por meio de difratometria de raios-X, microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura. As medidas de condutividade elétrica foram feitas pela técnica dc na região de temperaturas entre  $400^\circ C$  e  $700^\circ C$ . Os resultados mostram que a adição de 5% em peso de  $Bi_2O_3$  em  $ZrO_2:3\% MgO$  permite atingir 93% da densidade teórica em cerâmicas obtidas por mistura de pós e 98% da densidade teórica em cerâmicas obtidas por coprecipitação, e também promove um aumento de duas ordens de grandeza na condutividade iônica.

The effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the electrical  
properties of  $\text{ZrO}_2$ :3wt% MgO ceramic solid electrolytes

Ivana Conte Cosentino

ABSTRACT

$\text{ZrO}_2$ : 3wt% MgO ceramic solid electrolytes have been prepared to study the effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on densification and electrical conductivity. Microstructural characterization have been done by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and electron microprobe analyses. Electrical conductivity measurements have been done by two probe dc technique in the  $400^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$  temperature range. The results show that 5wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition improves densification: 93% TD and 98% TD specimens are obtained from zirconia stabilized by powder mixture and by coprecipitation of oxides, respectively. Moreover, electrical conductivity values are found to be two orders of magnitude higher for  $\text{ZrO}_2$ : 3wt% MgO with 5%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition.

## INDICE

	PÁGINA
I. INTRODUÇÃO.....	01
CERAMICAS AVANÇADAS.....	01
ELETRÓLITOS SÓLIDOS.....	03
MATERIAIS PARA SENSORES.....	08
1. Eletrólitos Sólidos à Base de $ZrO_2$ .....	09
2. Eletrólitos Sólidos à Base de $ThO_2$ .....	12
3. Eletrólitos Sólidos à Base de $CeO_2$ .....	13
REQUISITOS DO ELETRÓLITO SÓLIDO PARA SENSOR DE OXIGÊNIO.....	15
OBJETIVOS.....	17
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
AMOSTRAS PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	27
AMOSTRAS PARA RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	28
DENSIDADES APARENTES GEOMÉTRICA E HIDROSTÁTICA....	28
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	29
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	29
MICROSSONDA ELETRÔNICA.....	30
MEDIDAS ELÉTRICAS.....	31
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
DENSIFICAÇÃO.....	33
ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	37
Difratometria de raios-X.....	37
Microsonda Eletrônica.....	40
Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	45
IV. CONCLUSÕES.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

---

## I. INTRODUÇÃO

### CERÂMICAS AVANÇADAS:

O termo cerâmica avançada é utilizado para definir materiais obtidos a partir de matérias-primas de elevado grau de pureza, por meio de processos de química fina e que são conformados e processados em condições rigorosas de controle a fim de apresentar elevado desempenho.<sup>(1)</sup>

O grande número de propriedades otimizadas torna as cerâmicas avançadas particularmente interessantes no campo de Engenharia e Ciência dos Materiais. Entre essas propriedades, as mais notáveis são: alta resistividade elétrica, boa resistência ao desgaste e resistência a corrosão e oxidação. Muitas dessas propriedades são mantidas a temperaturas acima da ambiente.

Na tabela I.1 estão alguns exemplos de cerâmicas avançadas segundo suas funções, aplicações e materiais.<sup>(2)</sup>

FUNÇÕES	APLICAÇÕES E MATERIAIS
ELETRICAS	-substratos de circuitos integrados e resistores ( $Al_2O_3$ ). -capacitores cerâmicos ( $BaTiO_3$ ). -vibradores, osciladores, filtros, transdutores ( $Pb(ZrTi)O_3$ ). -sensores de temperatura e calor, elementos de aquecimento, sensores de infravermelho, células solares ( $BaTiO_3$ ). -eletrólitos sólidos para sensores de oxigênio, medidores de pH ( $ZrO_2:MgO$ , $ZrO_2:Y_2O_3$ , $ThO_2:Y_2O_3$ ).

MAGNETICAS	{	-cabeças magnéticas de gravadores, sensores de temperatura, elementos de memória ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).
ÓTICAS	{	-invólucros para lâmpadas de vapor de sódio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). -materiais para LASER ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$ ). -memórias e chaveadores óticos ( $(\text{Pb,L a})(\text{ZrTi})\text{O}_9$ ).
TERMICAS	{	-radiadores de infravermelho ( $\text{ZrO}_2$ ) -refratários (SiC) -isolantes térmicos ( $\text{Al}_2\text{ZrO}_5$ ) -resistores térmicos (SiC)
MECANICAS	{	-ferramentas de corte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). -sensores de pressão, mancais, guia-fio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). -aletas de turbina, trocadores de calor ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).
BIOLÓGICAS	{	-dentes e ossos artificiais ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
NUCLEARES	{	-elementos combustíveis ( $\text{UO}_2$ ). -material encamisante (SiC). -revestimentos em reatores (SiC).
QUÍMICAS	{	-alarme de vazamento de gás detetores de hidrocarbonetos e fluor-carbonetos (ZnO). -elementos de controle em fornos microonda ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ). -processos fotoquímicos, produção de cloro (Titanatos).

Tab. I.1 - Classificação das cerâmicas avançadas por funções, aplicações e exemplos de materiais.



## ELETRÓLITOS SÓLIDOS:

Neste trabalho foram estudadas as cerâmicas elétricas, em especial os condutores iônicos, que têm por principal aplicação a de eletrólito sólido. São materiais que possuem alta condutividade iônica, sendo isolantes ao fluxo de elétrons.

Quase todos os eletrólitos conhecidos por terem alta condutividade elétrica são líquidos, e a maioria das baterias hoje produzidas industrialmente são baseadas em células eletroquímicas descobertas no final do século 19. Este é o caso de sistemas de bateria de dióxido de manganês (Leclanché, 1868), chumbo (Plante, 1860) e níquel-ferro (Edison, 1900)<sup>(3)</sup>. Entretanto, têm sido descobertos nos últimos 20 anos vários eletrólitos sólidos.

O eletrólito é um componente essencial de uma célula eletroquímica, que pode ser uma bateria ou uma célula combustível para produzir energia elétrica, ou um sensor para determinar a concentração de um determinado íon ou molécula.

O processo eletroquímico inicia-se nas interfaces entre o eletrólito e os eletrodos, onde um átomo metálico na superfície de um eletrodo pode ser oxidado tornando-se um íon metálico que atravessa o eletrólito, unindo-se ao outro eletrodo. Deste modo, a função do eletrólito é proporcionar um caminho para migração de íons de um eletrodo para outro; o fluxo de carga dos íons através do eletrólito é compensado pelos elétrons fluindo através de um circuito externo. Se a célula for uma bateria, torna-se conveniente canalizar todo o fluxo de elétrons através de um circuito externo. (fig. I.1)

Os princípios fundamentais que governam as aplicações de um eletrólito sólido podem ser resumidos nos seguintes:<sup>(4)</sup>

(1) O material estabelece uma barreira impermeável a gases e líquidos. Entretanto, permite que um ou mais tipos de íons migrem através de sua rede quando houver uma tendência para tal migração. Esta tendência é induzida por um gradiente de

potencial, ou por meio de uma voltagem aplicada ou, ainda, através de um gradiente de potencial químico dos íons que migram;

(2) Um eletrólito sólido permite a medida da diferença dos potenciais químicos das espécies que migram entre os seus extremos, em função da força eletromotiva;

(3) Eletrólitos sólidos são compostos estáveis, não facilmente corrosíveis quando submetidos a altas temperaturas.

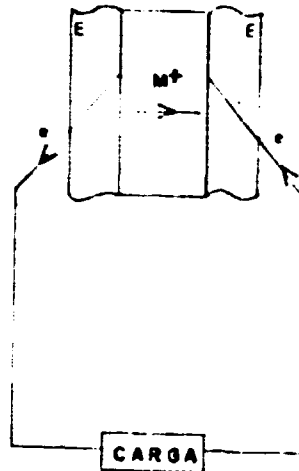


Fig.I.1: Diagrama esquemático de uma bateria de eletrólito sólido fornecendo energia para um circuito externo. E: eletrodos,  $M^+$ : íon metálico, e: elétron.

Podemos salientar as quatro principais aplicações de sólidos condutores iônicos em dispositivos sensores:<sup>(5)</sup>

(1) Pesquisa e desenvolvimento:

- determinação de grandezas termodinâmicas em reações químicas;
- formação de soluções sólidas em materiais cerâmicos com alto ponto de fusão;

-difusão e auto-difusão em metais e ligas.

(2) Tecnologia nuclear:

-determinação da atividade de oxigênio em atmosferas de sinterização de combustíveis nucleares;

-determinação da atividade de oxigênio em loops de sódio de reatores experimentais do tipo Regeneradores Rápidos refrigerados com metal líquido.

(3) Fontes energéticas alternativas não nucleares:

-baterias elétricas para tração automotiva e para nivelamento de carga em usinas hidroelétricas;

-células para produção de hidrogênio gasoso pela eletrólise da água a altas temperaturas, usando-se energia solar.

(4) Tecnologia Industrial:

-controle do teor de oxigênio na fabricação de aços e ligas metálicas;

-controle e otimização de processos de combustão;

-processos de purificação via membrana seletiva de íons;

-controle atmosférico e análises.

Entre os condutores iônicos, diferentes tipos de íons podem ser estudados:  $O^{2-}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ , entre outros. Os íons de oxigênio são os mais estudados e encontram uma ampla faixa de aplicação em células combustíveis de alta temperatura e em sensores de oxigênio.

A concentração de oxigênio constitui-se em um importante parâmetro, geralmente necessitando ser medida, monitorada e controlada, pois um grande número de processos industriais envolve diretamente esse elemento. Com essa

finalidade foram desenvolvidos os sensores de oxigênio. Grande parte das aplicações dos sensores encontra-se na indústria automotiva (acima de 75%)<sup>(6)</sup>, devido a utilização em detetores no controle de combustão em automóveis nos EUA e no Japão.

O mecanismo básico responsável pelo uso de eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio é a alta condutividade iônica via vacância de oxigênio. A operação desses sensores envolve a passagem do oxigênio através de um eletrodo poroso de Pt e a criação de uma diferença de potencial através do eletrólito por causa da diferença nas pressões parciais de oxigênio nas superfícies dos eletrodos. Uma corrente é introduzida no circuito quando uma bateria é colocada entre os eletrodos. A diferença de potencial entre as superfícies do material produz um fluxo iônico através do eletrólito e, conseqüentemente, uma corrente elétrica no circuito externo. Isto é esquematicamente representado na fig.I.2.

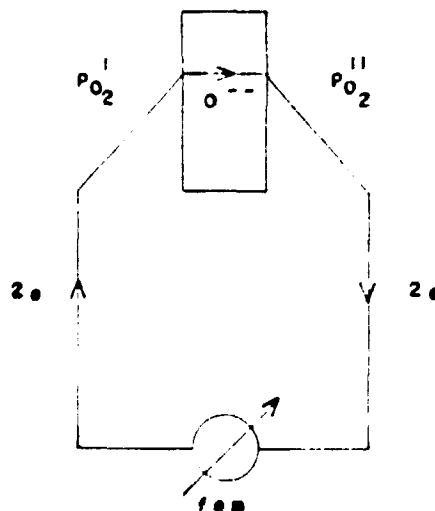


Fig.I.2: Diagrama esquemático do eletrólito sólido como sensor de oxigênio, onde a força eletromotriz é medida em função da pressão parcial de  $O_2$ .

De acordo com a equação de Nernst-Einstein,<sup>(7)</sup>

$$E = (RT/4F) \cdot \ln (P_{O_2}^I / P_{O_2}^{II}) \quad (I.1)$$

onde E é a força eletromotriz, F a constante de Faraday, R a constante dos gases, T a temperatura absoluta,  $P_{O_2}^I$  a pressão parcial de oxigênio no gás que está sendo medido e,  $P_{O_2}^{II}$  a pressão parcial de oxigênio de referência.

A variação da condutividade elétrica do material com a temperatura é atribuída à aniquilação e criação de vacâncias de oxigênio. Pode-se mostrar termodinamicamente que os sólidos iônicos contêm esses defeitos acima de 0 K; as vacâncias de oxigênio também podem ser introduzidas por meio da incorporação de impurezas aliovalentes em solução sólida.

A condutividade elétrica total  $\sigma_i$  em um eletrólito é dada pela equação:<sup>(8)</sup>

$$\sigma_i = \sum_i n_i (z_i q) \mu_i \quad (I.2)$$

onde  $n_i$ ,  $z_i$  e  $\mu_i$  são a concentração, valência e mobilidade, respectivamente, da i-ésima espécie portadora de carga e q é a carga eletrônica.

Ao descrever um material onde há mais de um tipo de portador de carga, utiliza-se normalmente o conceito de número de transporte para cada portador. O número de transporte  $t_k$  para um portador qualquer k é definido pela equação :

$$t_k = \sigma_k / \sum_j \sigma_j \quad (I.3)$$

Este número descreve a proporção da condutividade elétrica total devida a um portador de carga.

Para que um material seja considerado um bom eletrólito sólido relativamente a um portador de carga, ele deve ter um correspondente número de transferência próximo de 1.

Os defeitos puntiformes mais comuns encontrados em eletrólitos sólidos do tipo MX são vacâncias aniônica e catiônica representadas por  $V_x$  e  $V'_m$ , e impurezas substitucionais ou intersticiais. Um exemplo é o da zircônia estabilizada com magnésia ( $ZrO_2:MgO$ ), que forma o par de defeitos [ impureza substitucional e vacância aniônica ]. Utilizando a notação de Kröger-Vink, que especifica a natureza, posição e carga efetiva, esse par de defeitos pode ser representado por:  $Mg''_{Zr}$  e  $V''_O$ . O íon magnésio ocupa uma posição do íon zircônio na rede, resultando em uma carga efetiva -2; para que ocorra neutralidade de carga, verifica-se a formação de uma vacância de oxigênio com carga efetiva +2.

Termodinamicamente, cada tipo de defeito puntiforme é considerado uma espécie química diferente; portanto, o equilíbrio de defeitos pode ser representado na forma de uma equação química. A aplicação da lei da ação das massas e o conceito de constante de equilíbrio, em conjunto com a condição de neutralidade elétrica, permitem calcular a concentração de equilíbrio de cada um dos defeitos, em função da pressão parcial dos componentes.

#### MATERIAIS PARA SENSORES

Compostos que exibem predominantemente condução de íon oxigênio são encontrados principalmente entre os óxidos de cátions tetravalentes, que cristalizam com estrutura fluorita (fig.1.3), como por exemplo  $CeO_2$  e  $ThO_2$ , ou com estrutura fluorita distorcida, como por exemplo  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  e  $\delta-Bi_2O_3$ . Entre eles, os mais intensamente pesquisados são  $ZrO_2$  e  $ThO_2$ . Os eletrólitos com  $ZrO_2$  como matriz possuem condutividade iônica mais alta e são utilizados na faixa de altas pressões parciais de oxigênio. Entretanto, nos últimos anos, os eletrólitos à base de  $CeO_2$  têm se mostrado promissores devido a alta condutividade iônica, maior que da maioria dos eletrólitos à base de  $ZrO_2$ . A sua principal desvantagem consiste na condutividade eletrônica por causa do variável estado de valência do íon cério.<sup>(7,8)</sup>

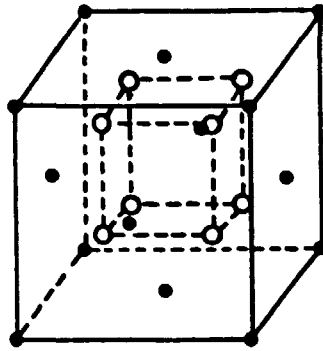
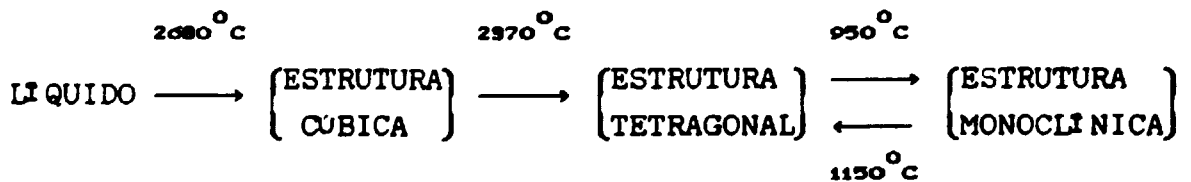


Fig.1.3: Estrutura tipo fluorita: ● ânion,  
○ cátion

### 1. Eletrólitos sólidos à base de $ZrO_2$

A zircônia exibe três formas cristalográficas bem definidas: do ponto de fusão a  $2680^{\circ}C$  até a temperatura de  $2370^{\circ}C$ , existe na forma cúbica de face centrada (tipo fluorita); abaixo desta temperatura, encontra-se em uma estrutura tetragonal até  $1150^{\circ}C$ . Em temperaturas inferiores a aproximadamente  $1150^{\circ}C$ , encontra-se na estrutura monoclinica<sup>(10)</sup>.

As transformações na zircônia podem ser esquematizadas como:



A transformação cúbica-tetragonal começou a ser estudada somente mais detalhadamente nos últimos anos, por envolver altas temperaturas. Essa transformação é controlada por difusão. A transformação tetragonal-monoclinica não é controlada por difusão, sendo martensítica. Essa denominação abrange não só

aços, mas também todos os materiais que apresentem reações similares à martensítica nos aços.<sup>(11)</sup> Na zircônia, essa transição se dá por meio de uma mudança brusca da posição atômica através de cisalhamento e dilatação da estrutura original. Entre os ciclos de resfriamento e de aquecimento apresenta uma histerese térmica (fig. I.4). Além disso, é atérmica, isto é, não ocorre a uma temperatura fixa, mas numa faixa de temperaturas. Portanto, a quantidade de fase transformada muda quando se varia a temperatura, e não como uma função do tempo a uma temperatura fixa.<sup>(12,13)</sup>

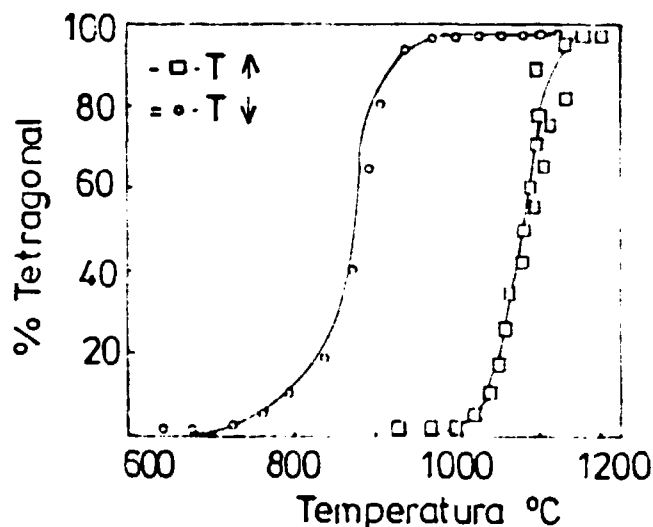


Fig.I.4: Transformação monoclinica-tetragonal no aquecimento e resfriamento da zircônia pura, ocorrendo histerese térmica.<sup>(12)</sup>

A expansão térmica da zircônia monoclinica é fortemente anisotrópica, o que produz uma grande variação dos parâmetros de rede na transição de fase e, conseqüentemente, uma substancial expansão do corpo cerâmico no resfriamento. Esse aumento volumétrico é de 3% a 5% e causa a ruptura de corpos



densos de zircônia pura.<sup>(12)</sup> Essa variação volumétrica durante a transformação prejudica as propriedades mecânicas do material, limitando o uso das peças fabricadas com zircônia pura. Para aplicações que requerem boas propriedades elétricas e mecânicas, é necessária a estabilização. A formação de solução sólida com óxidos cúbicos, tais como MgO, CaO,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ , permite a estabilização total ou parcial da zircônia na forma cristalográfica cúbica desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão. Esses estabilizantes estão presentes geralmente de 10 mol% a 15 mol%, produzindo as vacâncias de oxigênio que são responsáveis pela condutividade iônica.

A partir de pesquisas considerando vários óxidos capazes de estabilizar a zircônia, foram obtidas as seguintes conclusões: (a) a forma geral dos óxidos deve ser  $MO_n$  ( $n \leq 2$ ); (b) os diagramas de fase das soluções sólidas possuem uma temperatura eutetóide, e quanto mais baixa essa temperatura, mais estável será a solução; (c) quanto mais eletropositivo for o cátion do óxido estabilizante, mais estável será a fase cúbica.<sup>(14)</sup>

Teoricamente o melhor óxido estabilizante para a zircônia é o CaO<sup>(7,14)</sup>, quando adicionado na proporção de 12 mol% a 20 mol%. A máxima condutividade é atingida com o acréscimo de aproximadamente 12 mol% a 13 mol% de CaO, que coincide com a quantidade mínima de CaO necessária para estabilizar a fase cúbica, por processos que envolvem reações de estado sólido. Acrescentando uma quantidade maior de CaO, ocorre um decréscimo na condutividade. Este resultado pode ser explicado pela formação de aglomerados de vacâncias e também pela diminuição da mobilidade dos íons de oxigênio em virtude da distorção na rede. Os defeitos predominantes presentes nessas soluções sólidas são vacâncias aniônicas, que é confirmado por medidas de densidade e de difração de raios-X.<sup>(7)</sup>

Para o sistema  $ZrO_2$ -MgO a fase cúbica só é estável para temperaturas elevadas, tornando-se metaestável a

temperaturas menores que  $1300-1400^{\circ}\text{C}$ <sup>(7,14)</sup>, decompondo-se em  $\text{ZrO}_2$  tetragonal e  $\text{MgO}$ . O equilíbrio pode ser atingido facilmente devido ao pequeno tamanho do íon  $\text{Mg}^{2+}$ , que inicia a formação de solução sólida com  $\text{ZrO}_2$  a temperaturas muito mais baixas que os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$ . Na figura I.5 encontra-se a região rica em  $\text{ZrO}_2$  no diagrama de fases da zircônia-magnésia.

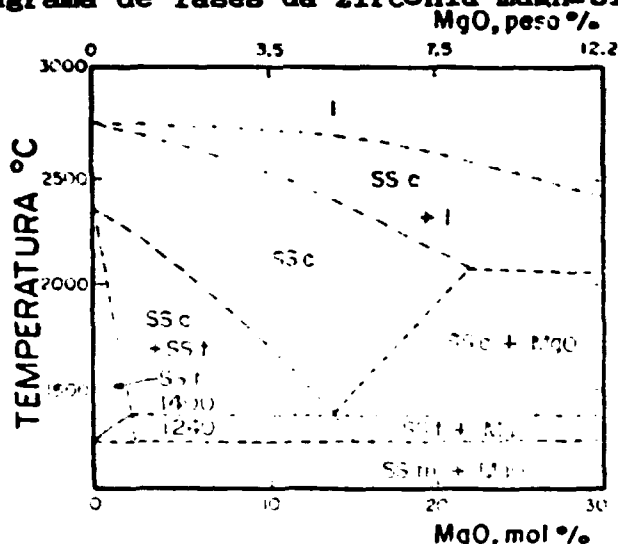


Fig.I.5: Região rica em  $\text{ZrO}_2$  no diagrama de fases da zircônia-magnésia. SSc: solução sólida cúbica, SSt: solução sólida tetragonal, SSm: solução sólida monoclinica, l: líquido <sup>(10)</sup>

## 2. Eletrólitos sólidos à base de $\text{ThO}_2$

Ao contrário do óxido de zircônio, o óxido de tório exhibe estrutura cúbica tipo fluorita até seu ponto de fusão, o que o torna um eletrólito útil para uma ampla faixa de temperaturas. Apresenta condutividade mista sendo que para altas pressões de oxigênio apresenta condução eletrônica tipo  $p$ . Os eletrólitos à base de  $\text{ThO}_2$  possuem condutividade menor que os de  $\text{ZrO}_2$  por uma ou até duas ordens de grandeza.

Apesar do  $\text{ThO}_2$  não necessitar de estabilização, a adição de óxidos di e trivalentes, particularmente  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e

$\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>(15)</sup>, ocasiona um aumento significativo na concentração de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, na condutividade iônica. Tanto  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como  $\text{La}_2\text{O}_3$  formam solução sólida com  $\text{ThO}_2$ . Para o sistema  $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , a máxima condutividade é atingida com o acréscimo de cerca de 8 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , o que equivale a 3,7% de vacâncias aniônicas<sup>(7)</sup>. Aumentando a concentração de aditivos a condutividade torna-se limitada em conseqüência da distorção na rede, da interação de defeitos, de aglomerados e de ordenação de vacâncias. A adição de  $\text{CaO}$  também produz vacâncias de oxigênio no  $\text{ThO}_2$ , e apresenta comportamento similar ao da ítria, exceto pelo fato da condutividade iônica ser substancialmente menor em  $\text{ThO}_2\text{:CaO}$  para concentrações equivalentes de vacâncias de oxigênio<sup>(16)</sup>, embora as energias de ativação sejam praticamente iguais. No sistema  $\text{ThO}_2\text{:CaO}$ , a máxima condutividade ocorre com a adição de 5 mol% de  $\text{CaO}$ .

### 3. Eletrólitos sólidos à base de $\text{CeO}_2$

O óxido de cério, da mesma forma que o de tório, se cristaliza com estrutura cúbica tipo fluorita. Apresenta grandes desvios de estequiometria devido a seu cátion multivalente ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ), tornando-se um condutor eletrônico tipo *n*, e apresentando como principais defeitos vacâncias de oxigênio ( $V''_{\text{O}}$ ) e elétrons aprisionados nas posições de Cério tetravalente ( $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ )<sup>(7,16)</sup>. Portanto, o  $\text{CeO}_2$  puro não é um material apropriado como eletrólito sólido. A adição de óxidos com cátion de valência mais baixa que o  $\text{Ce}^{4+}$  aumenta consideravelmente a concentração de vacâncias de oxigênio, aumentando conseqüentemente a condutividade iônica do material.

Tanto  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  como  $\text{CeO}_2\text{-CaO}$  exibem condutividade muito maior que  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ , e a adição de ítria ao óxido de cério resulta em uma condutividade ainda maior que aquela obtida pela adição de cálcia.

Com a introdução do aditivo a níveis maiores que 1 mol%, o  $\text{CeO}_2$  torna-se um condutor predominantemente iônico a

valores altos de pressão parcial de  $O_2$  e temperaturas abaixo de  $1000^\circ C$ , região onde a condutividade independe da pressão parcial de oxigênio, indicando pertencer ao domínio eletrolítico. A condutividade eletrônica do tipo  $n$  aparece para valores suficientemente baixos de pressão de oxigênio. O domínio eletrolítico diminui com o aumento da temperatura, pois ocorre a tendência crescente do  $Ce^{+4}$  ser reduzido a  $Ce^{+3}$ .<sup>(16)</sup>

No sistema  $CeO_2-CaO$  a máxima condutividade é obtida com a adição de 10 mol% de  $CaO$  e, no caso do  $Y_2O_3$ , embora a sua solubilidade a  $1600^\circ C$  seja maior que 16 mol%, a composição mais estudada é  $CeO_2: 5 \text{ mol\% } Y_2O_3$ .<sup>(17)</sup>

Podem ser citados outros óxidos que, quando adicionados ao  $CeO_2$ , também formam vacâncias de oxigênio como principal defeito: são os óxidos de elementos de terras raras, tais como  $La$ ,  $Nd$ ,  $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Gd$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Er$  e  $Yb$ . Entre eles, a solução sólida  $CeO_2:Nd_2O_3$  é a que apresenta a mais alta condutividade. Na tabela I.2 estão resumidas as propriedades elétricas de alguns dos principais condutores de íons de oxigênio<sup>(18)</sup>.

ELETROLITO	CONDUTIVIDADE IÔNICA A $1000^\circ C$ ( $OHM^{-1}CM^{-1}$ )	ENERGIA DE ATIVACÃO (eV)
$ZrO_2+12\%CaO$	0,055	1,1
$ZrO_2+9\%Y_2O_3$	0,12	0,8
$ZrO_2+10\%Sm_2O_3$	0,058	0,95
$ZrO_2+8\%Yb_2O_3$	0,088	0,75
$ZrO_2+10\%Sc_2O_3$	0,25	0,65
$ThO_2+8\%Y_2O_3$	0,0048	1,1
$ThO_2+5\%CaO$	0,00047	1,1
$CeO_2+11\%La_2O_3$	0,08	0,91
$CeO_2+15\%CaO$	0,025	0,75

Tab. I.1: Condutividade iônica e energia de ativação dos principais eletrólitos sólidos.<sup>(19)</sup>

## REQUISITOS DO ELETRÓLITO SÓLIDO PARA SENSOR DE OXIGÊNIO:

Para que um material atue como um bom eletrólito sólido para uso em sensor de oxigênio, ele deve ter as seguintes propriedades<sup>(6)</sup>:

- (1) alta condutividade iônica na temperatura de operação, mesmo em atmosferas altamente redutoras ou oxidantes. Deve apresentar vacância de oxigênio como principal tipo de defeito;
- (2) homogeneidade, pois heterogeneidades podem formar regiões no material com baixo número de transferência iônica;
- (3) boa resistência ao choque térmico, a fim de não se formarem trincas no material por causa das variações de temperatura. Essa condição é importante para sensores que não são descartáveis;
- (4) alta densidade (maior que 92% da sua densidade teórica) para impedir a passagem do oxigênio gasoso.

A alta densidade constitui-se em um requisito importante para os eletrólitos sólidos. Existem diferentes métodos para obtenção de cerâmicas com alta densidade:

- Uso de aditivos inorgânicos que formem solução sólida com a matriz, no qual todos os constituintes permanecem sólidos. Toda a densificação é realizada por meio de mudanças na forma do grão.

- Uso de pós finos obtidos por métodos químicos, como por exemplo sol-gel<sup>(17)</sup>, solução orgânica de citratos<sup>(18,19)</sup> e coprecipitação de hidróxidos<sup>(20)</sup>. Os processos químicos são considerados os mais adequados para a obtenção de pós necessários à produção de eletrólitos sólidos cerâmicos, por apresentarem alta homogeneidade, estequiometria controlada, alta pureza, e maior facilidade no controle da porosidade, da estrutura do cristal e do tamanho de grão.<sup>(17,21,22)</sup>

- Uso de aditivos inorgânicos, comumente líquidos na temperatura de sinterização, que formem segunda fase na

matriz. A presença da segunda fase pode trazer prejuízos às propriedades mecânicas, tornando-se necessária a sua remoção ou por vaporização ou por dissolução nos grãos da matriz.

Neste trabalho optou-se pelo uso de aditivo de sinterização com formação de fase líquida. Esse mecanismo envolve a presença de um líquido viscoso na temperatura de sinterização. O líquido nos canais estreitos entre as partículas resulta numa pressão capilar substancial, o que auxilia a densificação por diversos caminhos:<sup>(23)</sup>

- Rearranjo de partículas para obter um melhor empacotamento;

- Aumento da pressão de contato entre as partículas, o que aumenta a taxa de transferência do material por solução e reprecipitação da parte sólida no líquido, que permite o rearranjo das partículas com a formação de um corpo denso. A composição deve ser tal que se forme líquido suficiente na temperatura de sinterização para permitir o fácil rearranjo das partículas, mas que não seja suficiente para preencher a porosidade inicial.<sup>(24)</sup>

Uma importante propriedade que o aditivo deve ter é a molhabilidade, isto é, além de tornar-se líquido na temperatura de sinterização, ele deve ser capaz de "molhar" completamente as partículas sólidas. Outro requisito é que exista uma solubilidade da matriz na fase líquida, caso contrário não ocorre densificação.

Como aditivo para sinterização, foi escolhido o óxido de bismuto, que ocasiona um considerável aumento na taxa de sinterização a baixas temperaturas, devido a ocorrência de uma fase reativa, cuja quantidade diminui durante o processo de sinterização.<sup>(25)</sup>

A sinterização da zircônia sem aditivos torna-se difícil por serem necessárias temperaturas elevadas (1600°C

-1800°C), que acompanham um excessivo crescimento de grão, que poderá interferir no processo de densificação. Aditivos são introduzidos para abaixar a temperatura necessária para obtenção de corpos densos, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e controlar tamanho e crescimento de grão. Vários trabalhos foram feitos sobre a influência dos aditivos na sinterização, por exemplo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .<sup>(26,27)</sup> Foram feitos estudos com o sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , combinando as vantagens do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  estabilizado (alta condutividade e baixa temperatura de sinterização) e do  $\text{ZrO}_2$  estabilizado (não corrosivo e baixa pressão de dissociação), foram obtidas cerâmicas com densidades próximas de 95% das densidades teóricas.<sup>(28,29)</sup>

O objetivo deste trabalho consiste em estudar o efeito da adição do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na densificação e nas propriedades elétricas de cerâmicas de  $\text{ZrO}_2\text{:3\%p MgO}$  obtidas por coprecipitação e por mistura de pós.

Nos capítulos seguintes mostramos as técnicas experimentais, bem como resultados e discussão da caracterização (microestrutural e elétrica) de eletrólitos sólidos cerâmicos de  $\text{ZrO}_2\text{:3\%p MgO}$  com adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados óxido de zircônio Fluka (pureza 99%), óxido de zircônio IPEN, óxido de zircônio parcialmente estabilizado com 3%p (3% em peso) de óxido de magnésio por coprecipitação feita no IPEN, óxido de magnésio e óxido de bismuto Riedel de Häen (99.5%).

Os óxidos foram selecionados mecanicamente com peneiras para a obtenção de  $ZrO_2$  (< 325 mesh),  $MgO$  (<400 mesh) e  $Bi_2O_3$  (< 400 mesh), a fim de se facilitar o empacotamento inicial da partículas do material.

Foram feitas análises espectrográficas para determinar os teores das impurezas do óxido de zircônio importado e do óxido de zircônio IPEN.

Elemento	Amostra $ZrO_2$ IPEN teor (ppm)	Amostra $ZrO_2$ FLUKA teor (ppm)
B	2	<0.4
P	40	40
Fe	200	200
Cr	10	5
Ni	2	<2
Zn	<20 ND	<20 ND
Si	250	>500
Al	120	20
Mn	1	25
Mg	20	90
Pb	<2.5	75
Sn	25	4
Bi	<2.5ND	<2.5 ND
Cu	<1	10

Tab.II.1: Resultados obtidos por análise espectrográfica em  $ZrO_2$  IPEN e importada.



A análise mostra que silício é a única impureza que apresenta diferença de teor considerável nos dois tipos de zircônia

Foram feitas análises sedigráficas nos pós cerâmicos de óxido de zircônio, óxido de magnésio, óxido de zircônio parcialmente estabilizado com 3% MgO e óxido de zircônio parcialmente estabilizado com 3% MgO calcinado a 1040°C durante 16 horas. Para essas análises foi utilizado um sedígrafo Micromeritics modelo 5100. Este aparelho permite se determinar a distribuição do tamanho de partículas entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$ .

Uma análise sedigráfica consiste em adicionar o material a um líquido dispersante adequado e submeter a solução a ultrassom e agitador magnético com a finalidade de manter a máxima distância média entre as partículas, e detetar os raios-X que atravessam uma célula com a solução. A distribuição do tamanho de partículas é calculada por meio dos valores medidos da razão de transmissão da célula contendo o material em solução, e de transmissão contendo somente o líquido dispersante.

As suspensões para análise sedigráfica foram feitas usando-se água deionizada e pirofosfato de sódio como agente dispersante, tanto para a zircônia como para a magnésia.

Na fig. II.1 são mostrados os espectros para  $\text{ZrO}_2$ , MgO,  $\text{ZrO}_2:3\% \text{p MgO}$  e  $\text{ZrO}_2:3\% \text{p MgO}$  calcinado a 1040°C/16h, todos após seleção mecânica.

O alto diâmetro esférico equivalente, em torno de 10  $\mu\text{m}$ , pode ser uma indicação da existência de aglomerados.

Foi feita análise por ativação com neutrons, para determinação de MgO na matriz de  $\text{ZrO}_2$ , em  $\text{ZrO}_2: \text{MgO}$  obtido por coprecipitação.

O procedimento adotado para análise de Mg em óxido de zircônio consistiu na irradiação de amostra e padrão de Mg no reator de pesquisa IEA-R1, nas seguintes condições:

- massa da amostra = 100 mg
- massa de Mg no padrão sintético = 200 mg
- tempo de irradiação = 6 min

-fluxo de neutrons =  $2,67.10^{11}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

Após cerca de 3,5 min de resfriamento (isto é, após decaimento de radioisótopos de meias vidas curtas como o <sup>179</sup>Hf de T<sub>1/2</sub> 19 s as contagens foram realizadas no detetor de Ge hiperpuro ligado a um multianalisador de raios gama de 4096 canais e a um microcomputador Nyda 200 Plus de linha IBM/PC. O Mg foi analisado pela medida de <sup>27</sup>Mg (E = 844 keV, T<sub>1/2</sub> = 9,45 min). O resultado apresentado é a média de duas determinações.

Os resultados obtidos foram<sup>(\*)</sup>:

AMOSTRA	Mg (%)	MgO (%)
ZrO <sub>2</sub> : MgO	1,42 ± 0,09	2,35 ± 0,15

---

(\*) Análise feita pela Divisão de Radioquímica do IPEN.

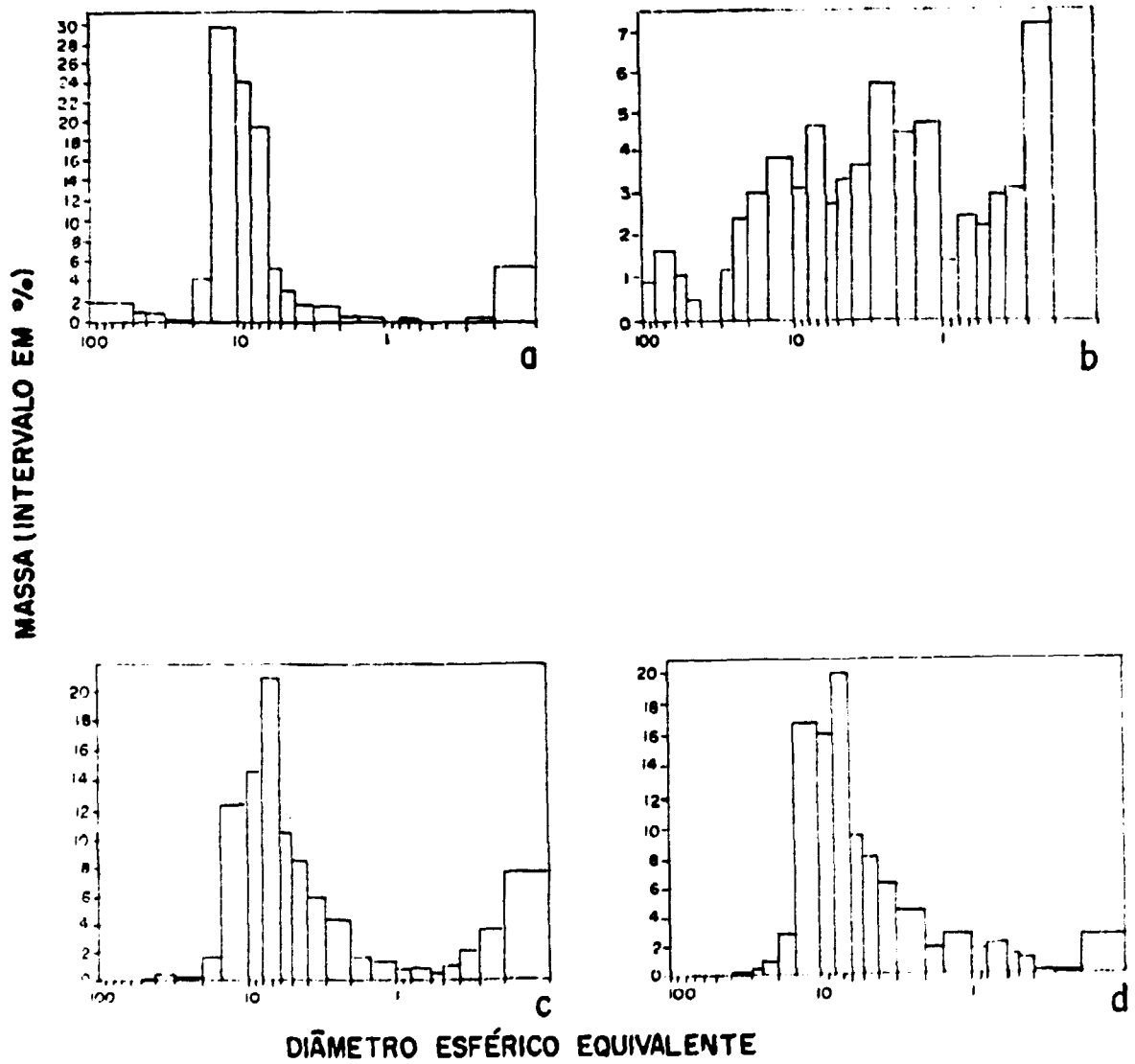
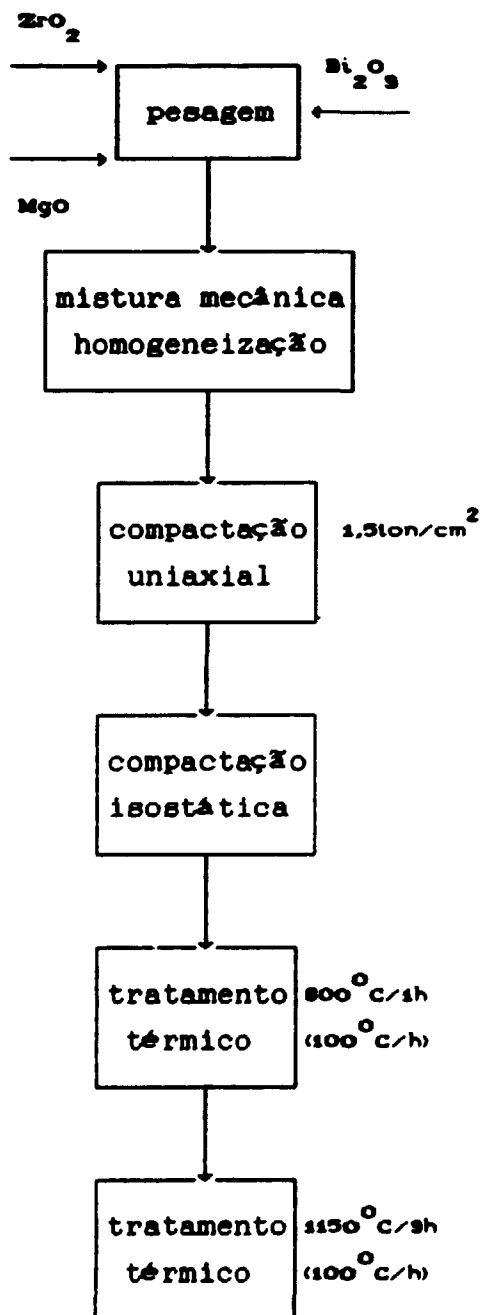


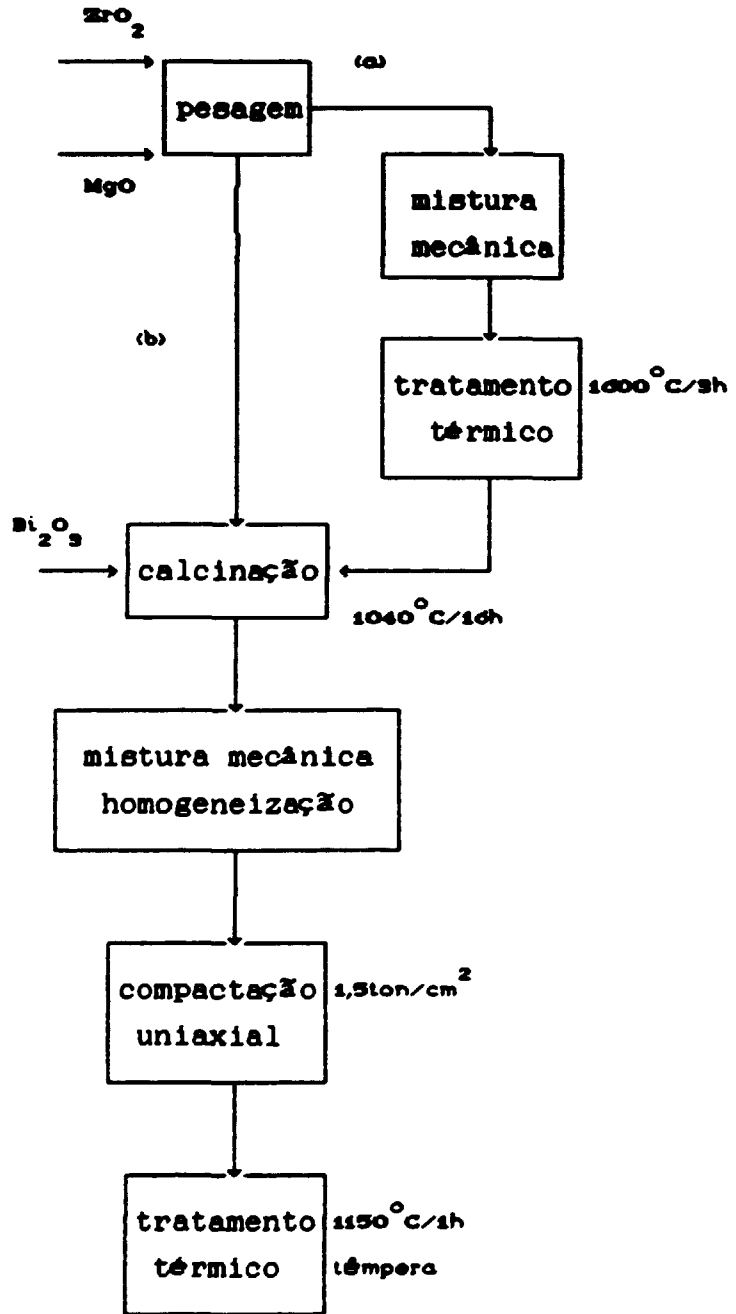
Fig.II.1: Espectros obtidos por análise sedigráfica em: a) ZrO<sub>2</sub> Fluka; b) MgO; c) ZrO<sub>2</sub>: 3%p MgO; d) ZrO<sub>2</sub>:3%p MgO calcinado a 1040°C/16h.

Foram elaborados os fluxogramas detalhando os roteiros experimentais seguidos para a preparação de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  com e sem a adição de  $Bi_2O_3$ .

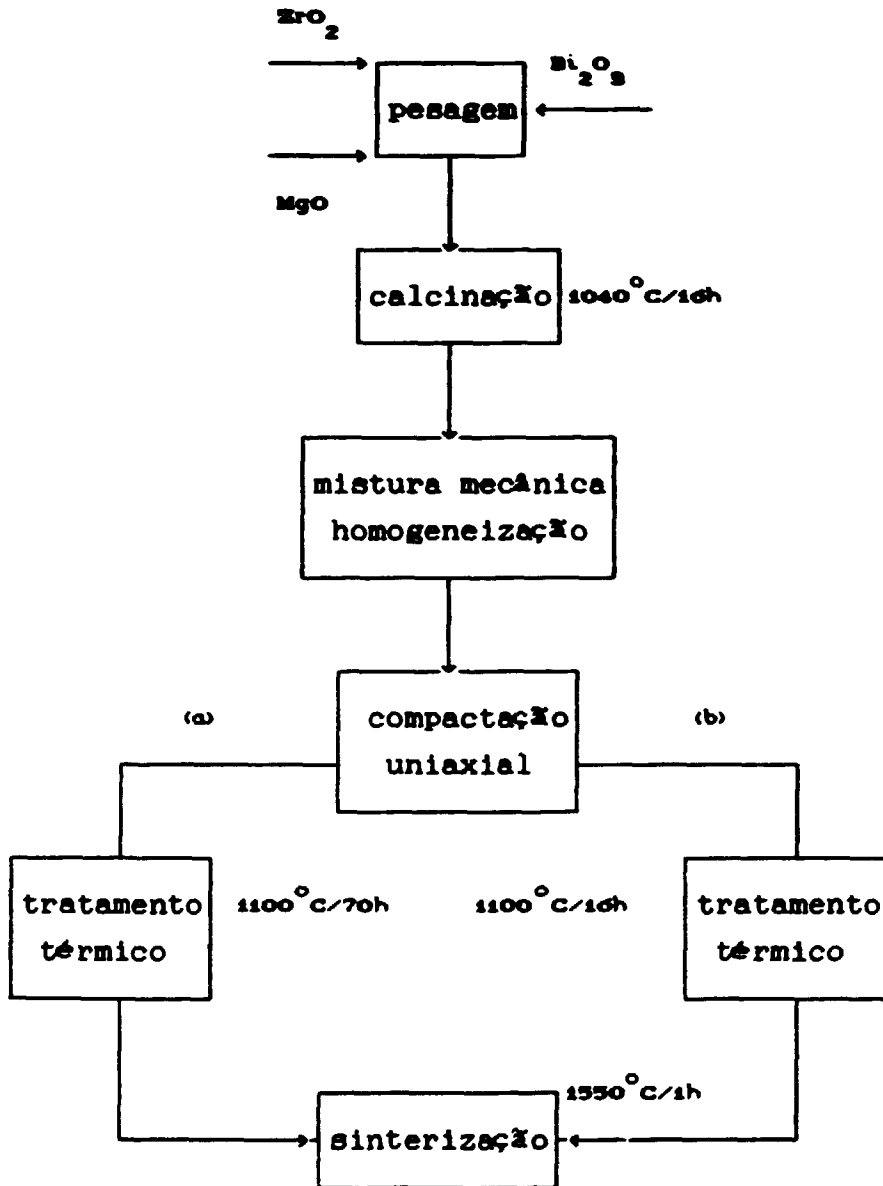
### FLUXOGRAMA I



## FLUXOGRAMA II



### FLUXOGRAMA III



Para o roteiro (I) foi montado um arranjo experimental<sup>(28)</sup> para tratamento térmico a  $1150^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , consistindo de um cadinho de alumina com termopar de cromel-alumel para monitoração da temperatura. A amostra a ser tratada termicamente é montada sobre uma cama de  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{ZrO}_2:3\% \text{p MgO})_{0,8}$  na forma de pó. Uma malha de platina é usada para isolar a amostra da cama de pó (fig.II.3). O tratamento térmico foi feito seguindo o esquema: aquecimento controlado de  $400^{\circ}\text{C}$  a  $1150^{\circ}\text{C}$  ( $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ), permanência na temperatura máxima por 3 horas, seguida de resfriamento lento. O arranjo foi feito para manter uma pressão de vapor de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  suficientemente alta para evitar a difusão desse óxido para fora da amostra.

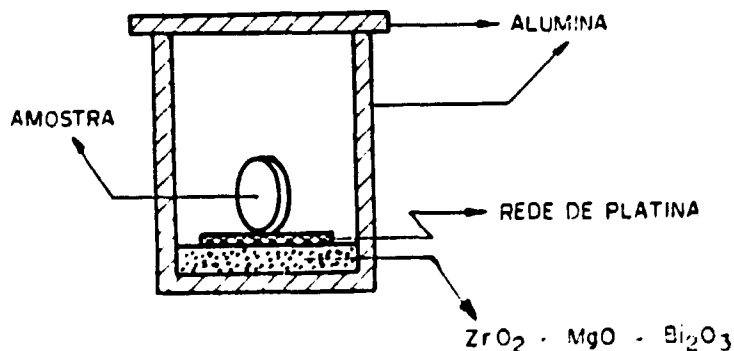


Fig.II.3: Arranjo experimental para tratamento térmico a  $1150^{\circ}\text{C}$  para preparação de amostras de  $(\text{ZrO}_2:3\% \text{p MgO}) + 5\% \text{p Bi}_2\text{O}_3$ .

Foram preparadas amostras com a seguinte distribuição relativa de massas:

amostra #	z	m	b
1 e 2	97	3	0
3 e 4	96,03	2,97	1
5 e 6	95,06	2,94	2
7 e 8	94,09	2,91	3
9 e 10	92,15	2,85	5

Tab. II.2: Valores de peso % de óxido de zircônio (z), peso % de óxido de magnésio (m) e peso % de óxido de bismuto (b), de amostras  $z\% \text{ZrO}_2$ :  $m\% \text{MgO}$ :  $b\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

As amostras da tabela II.2 foram preparadas seguindo o fluxograma I, com  $\text{ZrO}_2$ : $\text{MgO}$  obtido por mistura de pós com zircônia Fluka e por coprecipitação, e constatou-se que aquelas com composição nominal  $\text{ZrO}_2$ :3%p  $\text{MgO}$  + 5%p  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresentaram melhores resultados de densidade aparente e condutividade elétrica. Essa composição foi escolhida para a sequência do trabalho. Em trabalhos anteriores com  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  foi utilizado um percentual equivalente de óxido de bismuto <sup>(20,2%)</sup>.

Para o roteiro IIa, o tratamento térmico a  $1600^\circ\text{C}/3\text{h}$  foi feito na tentativa de formação de solução sólida com a finalidade de melhorar a condutividade com a criação de vacâncias de oxigênio. As amostras assim confeccionadas tiveram a composição  $\text{ZrO}_2$ :3%p  $\text{MgO}$  + 5%p  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , com  $\text{ZrO}_2$ : $\text{MgO}$  obtido por mistura de pós, e a zircônia de procedência IPEN.

Para o roteiro IIb, a composição das amostras confeccionadas foi:  $\text{ZrO}_2$ :3%p  $\text{MgO}$  + 5%p  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . O material para este roteiro foi preparado pelo método de coprecipitação



que consiste basicamente em preparar uma solução aquosa de  $Zr(SO_4)_2$  e  $MgSO_4$ , calculando as quantidades necessárias para resultar na proporção  $ZrO_2:3\% MgO$  em peso. É utilizado como agente coprecipitante  $NH_4OH$  6M, gotejando na solução até atingir um pH próximo de 10, a fim de exceder o produto de solubilidade dos hidróxidos de zircônio e magnésio. O material assim obtido, um gel constituído por óxido hidroso de zircônio e hidróxido de magnésio, é coletado por filtração e lavado em água destilada por repetidos ciclos, até que nenhuma reação dos íons  $SO_4^{--}$  seja observada. Em seguida, o material é lavado com acetona facilitando a secagem que é feita numa estufa a  $60^\circ C$ . Após a secagem, o material é calcinado a  $500^\circ C$  e a  $900^\circ C$ , com taxa de aquecimento de  $50^\circ C/h$ .

O emprego deste método químico para preparação de pós cerâmicos combina a alta reatividade dos pós devido a alta área de superfície específica, e o alto grau de homogeneidade química.<sup>(30)</sup>

Os roteiros IIIa e IIIb até a etapa de tratamento térmico a  $1100^\circ C$  foram obtidos de trabalhos onde foram atingidas altas densidades em amostras de  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Bi_2O_3$ <sup>(23,24)</sup>.

#### AMOSTRAS PARA ANALISE MICROESTRUTURAL

Foi feito embutimento a frio com material polimérico, e polimento na politriz Panambra D9-9U pelo processo manual, passando sucessivamente pelas pastas de diamante de  $15 \mu m$ ,  $6 \mu m$ ,  $3 \mu m$  e  $1 \mu m$ . Foi feita deposição de uma fina camada de carbono por meio de uma evaporadora Hitachi modelo HUS 4GB. As amostras, são recobertas a fim de aumentar a condutividade elétrica e prevenir a deflexão do feixe eletrônico por carregamento eletrostático.<sup>(31)</sup>

## AMOSTRAS PARA RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Amostras para medida de resistividade elétrica são pastilhas sinterizadas na forma de discos de 10 mm de diâmetro e entre 1 e 2 mm de espessura. É feita deposição de eletrodos de platina pela técnica de sputtering, que consiste em se estabelecer em uma câmara, uma pressão parcial de argônio de aproximadamente 0,05 mbar para provocar descarga entre o anodo (mesa das amostras) e o catodo (alvo de Pt) por meio de alta voltagem. Os íons resultantes de argônio positivamente carregados são acelerados em direção ao catodo e através de choques arrancam átomos do alvo, que são depositados de maneira razoavelmente uniforme na superfície da câmara e, conseqüentemente, nas amostras que estão na câmara.

## DENSIDADES APARENTES GEOMÉTRICA E HIDROSTÁTICA

Foram determinadas as densidades aparentes geométrica e hidrostática das amostras.

A densidade geométrica é definida como sendo o quociente da massa do corpo pelo seu volume externo, não sendo considerada a porosidade. Para o cálculo do volume, as dimensões da amostra são aferidas com um micrômetro, com precisão de 0,001 mm. A massa é determinada utilizando-se uma balança analítica Mettler modelo H315 com precisão de 0,0001 g.

A densidade hidrostática baseia-se no princípio de Arquimedes, que enuncia que um corpo total ou parcialmente imerso em um fluido recebe deste uma força igual e contrária ao peso da porção de fluido deslocada. A diferença entre o peso da amostra ao ar e imersa no fluido permite o cálculo de seu volume, e conseqüentemente da densidade. Amostras são imersas em água em ebulição durante duas horas a fim de que os poros abertos sejam totalmente preenchidos. Os pesos do conjunto amostra +

suporte e do suporte inersos em água são determinados. A densidade da amostra é então determinada pela seguinte equação:

$$d = M_c \cdot D / (M_u - M_i) \quad (\text{II.1})$$

onde  $M_c$  = massa seca da amostra,  $M_i$  = massa da amostra inersa em água,  $M_u$  = massa úmida da amostra e  $D$  = densidade da água na temperatura em que foi feita a medida.

## DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A fim de identificar as fases presentes no óxido de zircônio parcialmente estabilizado com 3% em peso de óxido de magnésio, foram feitas análises por difração de raios-X com um difratômetro Rikagu, composto de gerador Geigerflex, goniômetro SG-8 com detetor de cintilação. Foi utilizado alvo de cobre, que possui uma linha bem definida com comprimento de onda  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ .

Os métodos de difração (raios-X, nêutrons e de elétrons) são de grande importância na análise microestrutural. Esses métodos fornecem informações a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

A técnica de difração de raios-X consiste em detetar os raios difratados pelos planos cristalinos de elevada concentração atômica, sob um determinado ângulo  $\theta$  obedecendo à relação de Bragg (eq. II.2), ao incidir sobre um material um feixe monocromático com comprimento de onda  $\lambda$ .

$$n \lambda = 2 d \text{sen}\theta \quad (\text{II.2})$$

onde  $n$  é um número inteiro e  $d$  é a distância interplanar.

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para se verificar a distribuição do magnésio na

matriz de zircônia, e ter uma idéia do tamanho médio de grão, foi usado um microscópio eletrônico de varredura Cambridge, modelo Stereoscan S4.

O microscópio eletrônico de varredura possui um canhão eletrônico com um filamento de tungstênio que produz um feixe eletrônico. Os elétrons são acelerados, passam por lentes condensadoras que diminuem o feixe de modo que se tenha uma sonda de pequeno diâmetro que é varrida sobre a amostra causando a emissão de elétrons secundários. A fim de se obter essa varredura do feixe, são colocadas bobinas na lente final para defletir o feixe dentro de um padrão retangular sobre a amostra. Os elétrons dirigem-se para um sistema coletor, depois para um amplificador de sinais e para a tela fluorescente. A imagem resultante é tridimensional. São observadas superfícies polidas, tendo-se a descrição qualitativa dos diferentes microconstituintes, e superfícies fraturadas, tendo-se uma idéia do tamanho médio de grão.

#### MICROSSONDA ELETRÔNICA

A fim de se procurar verificar o grau de homogeneidade na distribuição de magnésio na matriz de óxido de zircônio, bem como se avaliar a presença intergrão do óxido de bismuto, foram feitas análises com uma microsonda eletrônica Cambridge, modelo Microscan 5.

A microanálise por raios-X faz uso do fato de que átomos na interação com elétrons provenientes de uma fonte externa, produzem raios-X característicos. Conseqüentemente, os raios-X podem ser usados para identificar e quantificar os elementos presentes. A microsonda eletrônica constitui-se num instrumento que tem como princípio a análise dos raios-X por comprimento de onda. A microanálise por raios-X é um método muito rápido de se definir qualitativamente quais os elementos

presentes na região da amostra que está sendo analisada. A análise consiste em incidir um feixe de elétrons que induz raios-X característicos da região da amostra que são difratados por um cristal curvado e com espaçamento conhecido. As condições geométricas são posicionadas de modo a satisfazer a relação de Bragg. O tipo de análise realizada foi em uma linha por varredura mecânica. O feixe eletrônico é mantido estacionário, os espectrômetros são selecionados nos ângulos  $\theta$  adequados para detectar as radiações de comprimento de onda dos elementos a serem medidos e a amostra é movida mecanicamente sob o feixe ao longo de uma linha pré-determinada. É possível a medida simultânea da intensidade das radiações características de dois elementos, que permite o cálculo semi-quantitativo de suas concentrações, além da corrente da amostra que fornece indicações sobre o estado da superfície (porosidade, diferenças de densidade, etc).

#### MEDIDAS ELÉTRICAS

As medidas de condutividade elétrica foram feitas pela técnica dc de duas pontas de prova. Na figura II.5 é mostrado um diagrama de blocos e o circuito elétrico correspondente do sistema de medidas.

A configuração de medidas é a seguinte:

Pt/Pt/ZrO<sub>2</sub>:MgO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/Pt

Eletrodos de platina depositados por sputtering e fios de platina são usados para medidas a altas temperaturas (até 1000°C). A chave inversora, representada no diagrama elétrico, permite a injeção de elétrons em ambos os sentidos, eliminando-se os efeitos de forças eletromotivas parasitas nas ligações elétricas da câmara de medidas, que são submetidas a gradientes térmicos.

Uma medida completa de condutividade elétrica consiste em se colocar a amostra em uma câmara a temperatura constante, injetar corrente dc e medir a diferença de potencial entre os eletrodos. Simultaneamente, se mede a fem de um termopar com junção próxima da amostra. A partir dos valores obtidos se constroi um gráfico de Arrhenius, que consiste de uma reta relacionando o logaritmo da resistividade com o inverso da temperatura absoluta.

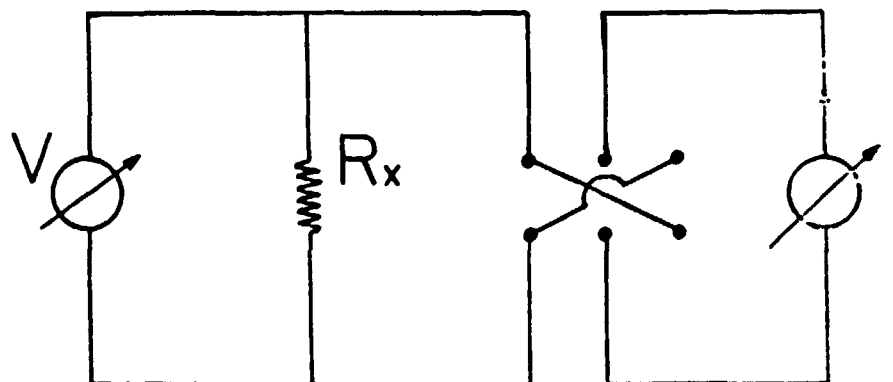


Fig.II.5: Diagramas de blocos e elétrico do sistema de medidas de condutividade elétrica.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em densificação, caracterização microestrutural por meio de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica, e em condutividade elétrica de amostras cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  com e sem a adição de  $Bi_2O_3$ .

#### DENSIFICAÇÃO:

composição	$d_{verde}$ ( $g/cm^3$ )	%DT	$d_{1000^\circ C}$ ( $g/cm^3$ )		$d_{1550^\circ C}$ ( $g/cm^3$ )	%DT	
			/16h	/70h			
$(ZrO_2:3\%p MgO)_{mp}$	3,29	59,8		3,57	65,0	4,25	75,0
	3,30	60,0	3,49		63,4	4,25	74,9
$(ZrO_2:3\%p MgO)_{cp}$	3,11	56,6		3,24	58,9	3,71	65,5
	3,04	55,2	3,15		57,3	3,56	64,8
$(ZrO_2:3\%p MgO)_{mp}$ +5% $Bi_2O_3$	3,26	57,4		3,61	63,6	3,93	69,3
	3,34	58,8	3,77		66,4	4,15	73,1
$(ZrO_2:3\%p MgO)_{cp}$ +5% $Bi_2O_3$	3,54	62,5	3,89		68,7	4,00	70,6
	3,52	62,0		3,81	67,3	3,96	69,8

Tab. III.1: Densidades geométricas de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  obtidas por mistura de pós (mp) e por coprecipitação (cp), com e sem a adição de  $Bi_2O_3$ , tratadas termicamente a  $1100^\circ C$  por 16h e 70h e posteriormente sinterizadas a  $1550^\circ C/1h$  com tempera.

Na tabela III.1 estão apresentadas as densidades geométricas aparentes de cerâmicas de  $(ZrO_2:3\%p MgO)$  obtidas

por mistura de pós e coprecipitação, com e sem a adição de 5% em peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . As densidades geométricas a verde encontram-se na faixa de 55% DT a 62% DT, calculadas a partir das combinações ponderadas das densidades de seus constituintes. Após tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ , as amostras que permaneceram nessa temperatura por 16h atingiram densidades entre 57% DT e 69% DT, e as amostras que permaneceram por 70h atingiram densidades entre 59% DT e 67% DT. Portanto, a permanência a  $1100^\circ\text{C}$  por 16h ou 70h não influenciou os resultados de densificação. Esse resultado não concorda com os obtidos por K.Keizer, M.J.Verkerk e A.J.A.Burgraaf em cerâmicas de zircônia-ítria com adição de óxido de bismuto<sup>(20)</sup>, que após esses tratamentos térmicos atingiram cerca de 95% DT.

Foram então feitas tentativas de se densificar essas mesmas amostras, via formação de solução sólida na região do diagrama de fases zircônia-magnésia onde coexistem as fases tetragonal e cúbica, atingindo-se densidades na faixa de 64% DT a 75% DT. Essa relativamente baixa densidade se deve provavelmente à perda parcial do óxido de bismuto (agente densificante).

composição	$d_{\text{verde}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	%DT	$d_{1150^\circ\text{C}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	%DT
$(\text{ZrO}_2:3\%_{\text{p}} \text{MgO})_{\text{mp}}+5\%_{\text{p}} \text{Bi}_2\text{O}_3$	2,87	50,5	2,91	51,4
	2,57	45,3	2,70	47,6
$(\text{ZrO}_2:3\%_{\text{p}} \text{MgO})_{\text{cp}}+5\%_{\text{p}} \text{Bi}_2\text{O}_3$	3,65	64,3	4,04	71,2
	3,68	64,9	4,02	70,9

Tab.III.2: Densidades de cerâmicas de  $(\text{ZrO}_2:3\%_{\text{p}} \text{MgO}) + 5\%_{\text{p}} \text{Bi}_2\text{O}_3$  obtidas por mistura de pós (mp) e por coprecipitação (cp), tratadas termicamente a  $1150^\circ\text{C}/1\text{h}$  com tempera.



Na tabela III.2 encontram-se as densidades geométricas de cerâmicas de  $(\text{ZrO}_2:3\% \text{p MgO})$  com e sem a adição de 5% em peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , obtidas por mistura de pós e por coprecipitação. A cerâmica obtida por mistura de pós foi tratada termicamente a  $1600^\circ\text{C}$  durante 3h, em uma tentativa de formação de solução sólida substitucional ( $\text{Mg}^{2+}$  no lugar de  $\text{Zr}^{4+}$ , formando defeitos do tipo  $\text{Mg}_{\text{Zr}}''\text{V}_\text{O}'$ ). Após compactação uniaxial com pressão de  $1,5 \text{ ton/cm}^2$ , foi feito tratamento térmico a  $1150^\circ\text{C}/1\text{h}$ , seguido de tempera.

As densidades geométricas a verde das amostras obtidas por mistura de pós atingiram 46% DT e 51% DT, e após tratamento térmico a  $1150^\circ\text{C}$  atingiram 48% DT e 51% DT, demonstrando que com esse tratamento térmico ocorreu uma tendência para o aumento da densidade. Para as amostras obtidas por coprecipitação, as densidades a verde estavam próximas de 64% DT, e após tratamento térmico a  $1150^\circ\text{C}$  atingiram 71% DT. Essa diferença nos valores de densidades atingidas em amostras obtidas por mistura de pós e por coprecipitação pode ser explicada pela maior reatividade dos pós coprecipitados, que possuem granulometria mais fina. A energia de superfície por unidade de volume depende do inverso do diâmetro da partícula; então, quanto menor o tamanho de partícula maior a tendência para que ocorra sinterização.<sup>(30)</sup>

Na tabela III.3 estão apresentados os resultados de densificação de cerâmicas de  $\text{ZrO}_2:3\% \text{p MgO}$  obtidas por coprecipitação, com e sem a adição de 5% em peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , e compactadas uniaxial e isostaticamente. Foram feitos tratamentos térmicos a  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$  e  $1150^\circ\text{C}/3\text{h}$ , ambos com taxa de aquecimento de  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ <sup>(28)</sup>. As densidades a verde das amostras encontravam-se entre 40% DT e 52% DT. As amostras compactadas isostaticamente tiveram suas densidades a verde aumentadas de cerca de 5%. Após tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}$ , as densidades encontravam-se entre 43% DT e 60% DT. Após tratamento térmico a

1150°C, as densidades das amostras sem Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atingiram 68% DT a 85% DT, e as densidades das amostras com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atingiram 93% DT a 98% DT.

composição	$d_{v1}$ (g/cm <sup>3</sup> )	%DT	$d_{v2}$ (g/cm <sup>3</sup> )	%DT	$d_{t1}$ (g/cm <sup>3</sup> )	%DT	$d_{t2}$ (g/cm <sup>3</sup> )	%DT
(ZrO <sub>2</sub> :3%MgO)	2,23	40,5	2,37	43,2	2,52	45,9	4,10	74,0
	2,01	36,6			2,35	42,5	3,78	68,7
	2,87	52,2	3,02	54,9	3,31	60,11	4,89	88,9
	2,67	48,5			3,01	54,6	4,73	85,9
(ZrO <sub>2</sub> :3%MgO) +5%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,37	41,8	2,60	45,9	2,79	50,7	5,31	93,7
	2,23	39,4			2,61	46,0	5,26	92,6
	2,89	50,9	2,97	52,4	3,00	54,6	5,77	99,1
	2,15	49,1			2,86	50,5	5,60	98,8

Tab. III.3: Densidades de cerâmicas de (ZrO<sub>2</sub>:3%p MgO) obtidas por coprecipitação e compactação uniaxial e isostática, com e sem a adição de 5%p de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tratadas termicamente a 800°C/1h e 1150°C/3h.  
 $d_{v1}$  = densidade a verde após compactação uniaxial;  
 $d_{v2}$  = densidade a verde após compactação isostática;  
 $d_{t1}$  = densidade após tratamento térmico a 800°C/1h;  
 $d_{t2}$  = densidade após tratamento térmico a 1150°C/3h

Pode-se então concluir que a adição de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>:3%p MgO aumenta consideravelmente a taxa de sinterização a baixas temperaturas. O Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode estar formando uma fase líquida reativa, que atuaria como um meio de promover a densificação durante a sinterização.<sup>(28)</sup>

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL:

### Difratometria de raios-X

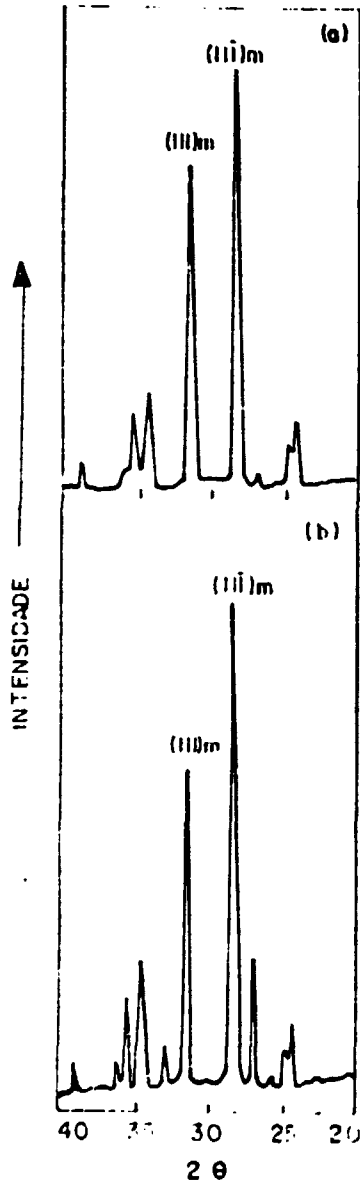


Fig.III.1: Difratogramas de raios-X de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p$  MgO coprecipitada: a) sem adição de  $Bi_2O_3$ , b) com adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ ; ambas após tratamento térmico a  $1150^\circ C$

As amostras foram tratadas termicamente a  $1150^\circ C$  por 3h. No diagrama de fases da zircônia-magnésia (fig.I.5)<sup>(12)</sup> essa temperatura corresponde à região monoclinica + MgO. A varredura foi feita com  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $40^\circ$ , pois nessa faixa encontram-se as raia mais intensas das fases monoclinica ( $28,2^\circ$  e  $31,6^\circ$ ), tetragonal ( $30,2^\circ$ ) e cúbica ( $30,5^\circ$ ) da zircônia. Na figura estão destacadas as raia mais intensas da fase monoclinica: (11-1) de intensidade relativa 100% e (111) de intensidade relativa 65%, e não ocorrem as raia das fases tetragonal e cúbica. Este resultado concorda com o diagrama de fases para  $ZrO_2:3\%p$  MgO e se repete para  $ZrO_2:3\%p$  MgO + 5%p  $Bi_2O_3$ .

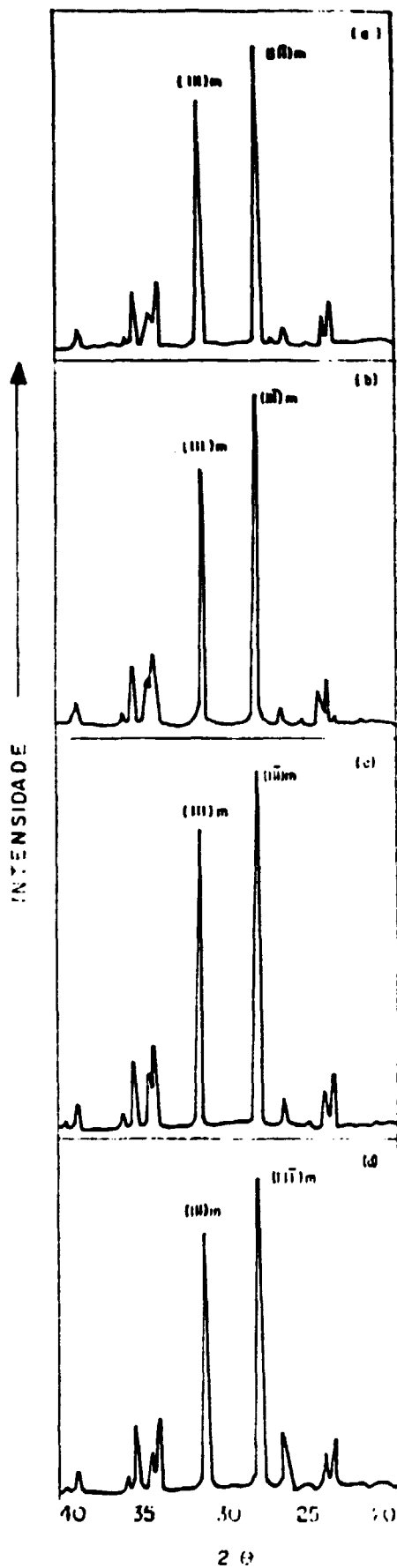


Fig.III.2: Difratogramas de raios-X de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  após tratamento térmico a  $1100^\circ C$ , obtidas por mistura de pós (a e c) e por coprecipitação (b e d), c e d com adição de  $5\%p BiO_2$ .

O tratamento térmico a  $1100^\circ C$  corresponde à região monoclinica + MgO no diagrama de fases da zircônia-magnésia (Fig.I.5). Todas essas amostras apresentaram 100% de fase monoclinica.

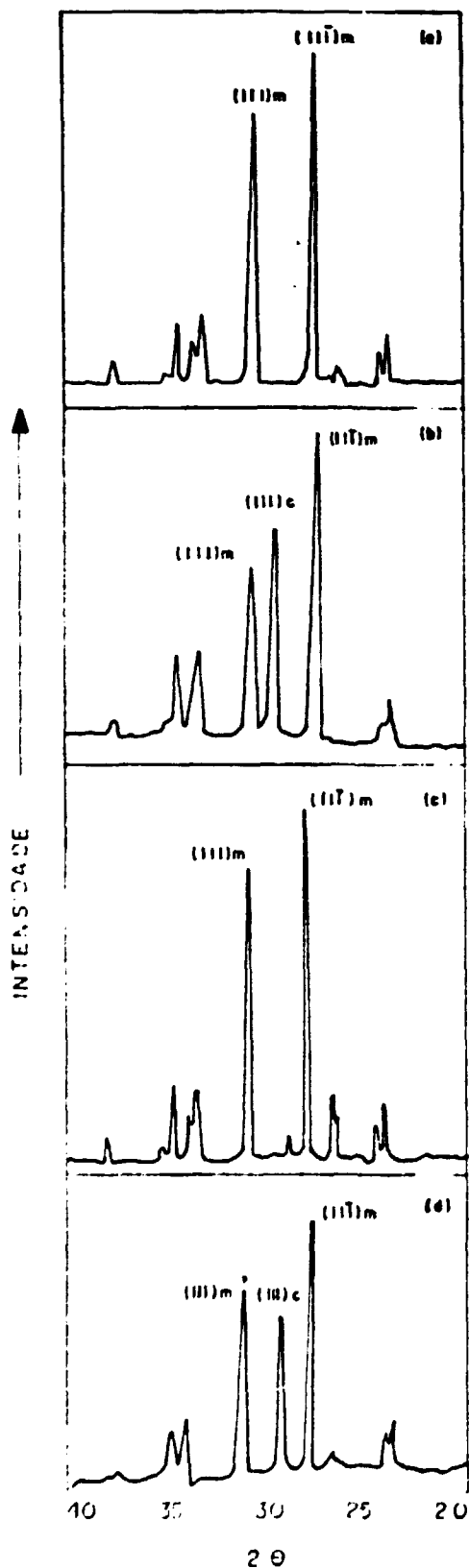


Fig.III.3: Difractogramas de raios-X de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  (a e b) e  $ZrO_2:3\%p MgO + 5\%p Bi_2O_3$  (c e d) após tratamento térmico a  $1100^\circ C$  (a e c) e  $1550^\circ C$  (b e d).

Como já mencionado anteriormente, a  $1100^\circ C$  formou-se 100% de fase monoclinica. Após o tratamento a  $1550^\circ C$ , temperatura em que coexistem fases cúbica e tetragonal no diagrama de fases para essa composição, foi observada uma raia entre as duas monoclinicas mais intensas. Essa raia é atribuída à fase cúbica, eventualmente com contribuição da fase tetragonal, que poderia ter sido retida em função de heterogeneidades na distribuição do óxido de magnésio na matriz de zircônia.<sup>(99)</sup> Nas regiões com quantidade suficiente de MgO, estabilizou-se a fase cúbica e, nas regiões com quantidade insuficiente para estabilizar a fase cúbica, possivelmente formou-se fase tetragonal. Uma maneira para se verificar essa possibilidade, seria uma análise em microscópio eletrônico de varredura da amostra fraturada.

Se duas distribuições com tamanhos de grão diferentes forem observadas, a de tamanho menor seria atribuída à fase tetragonal e a de tamanho maior à fase cúbica, que apresenta maior crescimento de grão durante o tratamento térmico.<sup>(22,24)</sup> O volume de fase monoclinica,  $V_m$ , foi calculado pela expressão<sup>(22)</sup>:

$$V_m = 1,603 I_m(11\bar{1}) / (1,603 I_m(11\bar{1}) + I_{c,t}(111)) \quad (\text{III.1})$$

onde  $I_m(11\bar{1})$  representa a intensidade da raia  $(11\bar{1})$  da fase monoclinica, e  $I_{c,t}(111)$  representa a intensidade da raia  $(111)$  da fase cúbica ou tetragonal. A partir das figuras III.3b e III.3d, os valores obtidos para  $V_m$  são, respectivamente, 70,6% e 71,8%.

#### Microssonda eletrônica

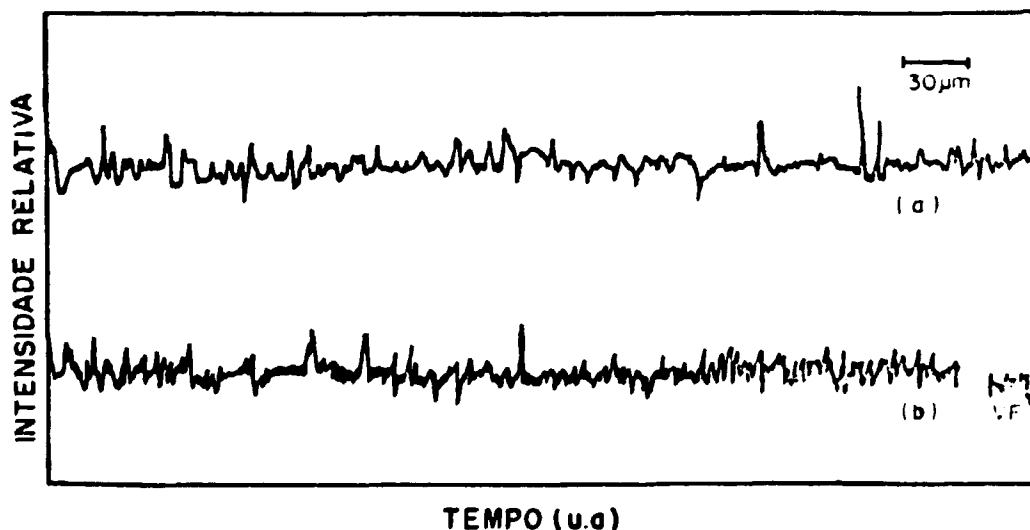


Fig.III.4: Espectro de varredura por microssonda eletrônica de cerâmica de  $ZrO_2:3\%p MgO$ . a: porosidade relativa; b: distribuição relativa do magnésio VF: varredura de fundo.

Na figura III.4 encontra-se o espectro obtido por microsonda eletrônica de uma cerâmica de  $ZrO_2:3\%p MgO$ , onde podemos verificar a porosidade da amostra e a distribuição do magnésio. Analisando-se esse espectro, por meio dos valores das larguras à meia altura dos picos, pode-se obter a ordem de grandeza das heterogeneidades. A porosidade está relacionada com a corrente da amostra, onde os picos correspondem à ocorrência de poros, que possuem um tamanho de aproximadamente  $4,0 \mu m$ . A varredura do magnésio é praticamente constante e muito próxima da varredura de fundo, indicando uma concentração muito baixa desse elemento e evidenciando sua distribuição irregular.

Os resultados obtidos por meio de microanálise quantitativa, em 5 pontos aleatoriamente escolhidos são: 99,8% em peso de  $ZrO_2$  e 0,2% em peso de  $MgO$ . Portanto, partindo-se de uma composição nominal de 3% em peso de  $MgO$  em  $ZrO_2$  chega-se a uma composição local de 0,2%.

O espectro de varredura por microsonda eletrônica de uma cerâmica de  $ZrO_2:3\%p MgO + 5\%p Bi_2O_3$  encontra-se na figura III.5. A corrente na amostra apresenta menos espalhamento, o que mostra que a adição de 5% em peso de  $Bi_2O_3$  resultou em menos porosidade que a anterior. Isto pode ser uma indicação de que o óxido de bismuto ocupa regiões intergranulares. Analisando-se o perfil de concentração obtido para o magnésio, observa-se heterogeneidades em sua distribuição, com tamanho médio de aproximadamente  $2,0 \mu m$ .

Os resultados obtidos por meio de microanálise quantitativa em 5 pontos escolhidos aleatoriamente são: 82,7% em peso de  $ZrO_2$ , 2,0% em peso de  $MgO$  e, 15,3% em peso de  $Bi_2O_3$ . Tanto para o óxido de bismuto como para o óxido de magnésio, a composição obtida por microanálise quantitativa difere da composição nominal da cerâmica, o que mostra que esses dois óxidos estão heterogeneamente distribuídos na matriz de zircônia.

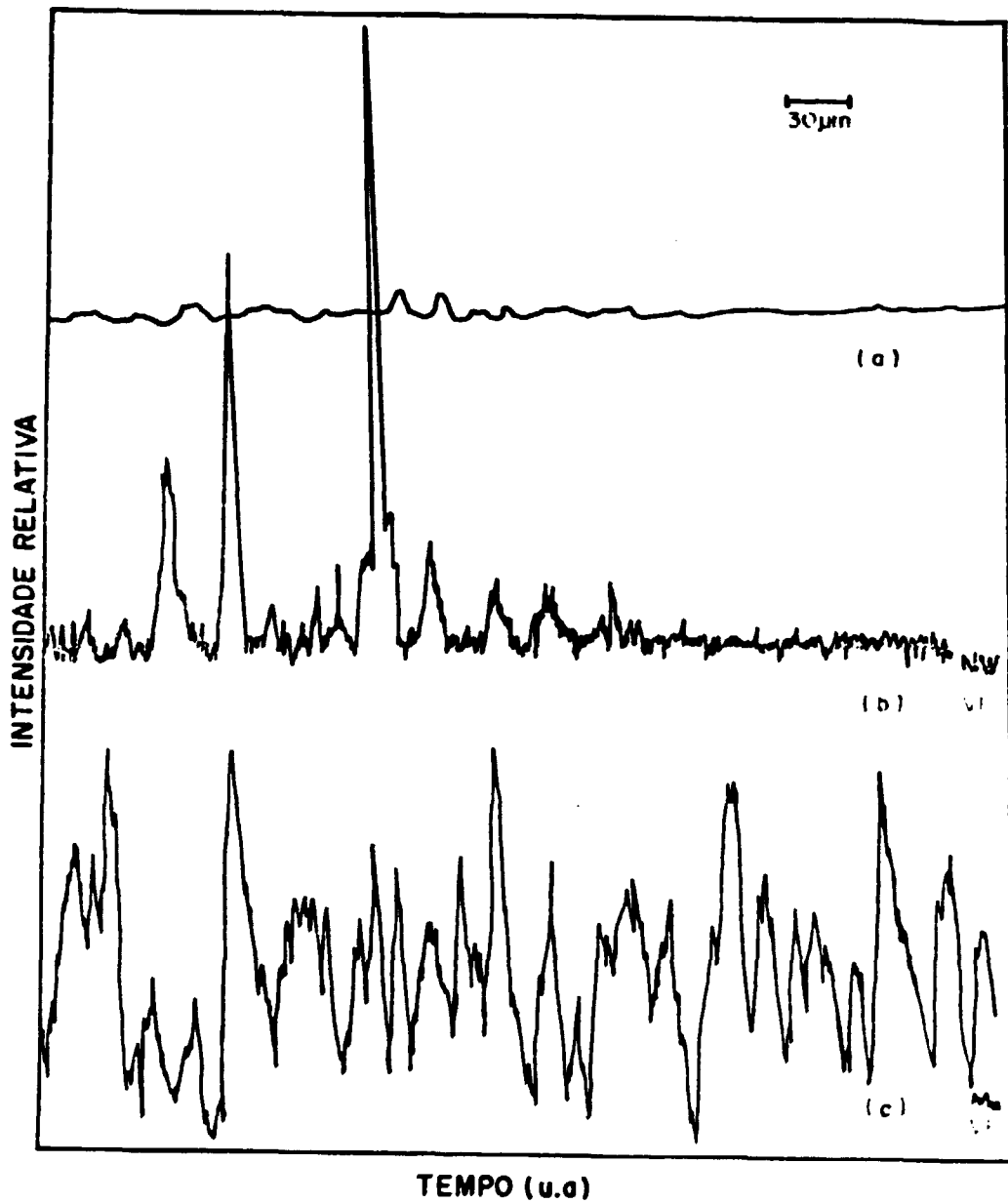


Fig.III.5: Espectro de varredura por microsonda eletrônica de cerâmica de  $ZrO_2:3\%p MgO + 5\%p Bi_2O_3$ , a: porosidade relativa; b: distribuição relativa de magnésio; c: distribuição relativa de bismuto; VF: varredura de fundo.



## Microscopia eletrônica de varredura

A figura III.6 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura da superfície polida de um eletrólito sólido de  $ZrO_2:3\%p\ MgO$  obtido por coprecipitação, com adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ . As pequenas regiões mais escuras são constituídas de  $MgO$ , o que mostra que a distribuição desse óxido é bastante heterogênea. Medindo os tamanhos dessas regiões, obtemos a ordem de grandeza do tamanho médio dos aglomerados de  $MgO$ , que é igual a  $2\ \mu m$ . Esse resultado concorda com o obtido pela análise por microsonda eletrônica.

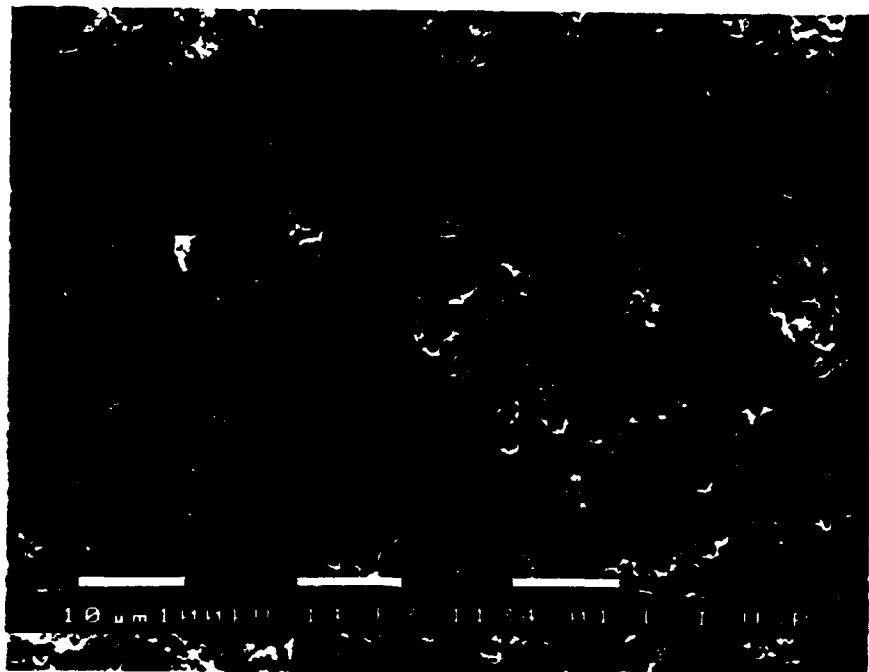


Fig.III.6: Micrografia eletrônica de varredura da superfície polida do eletrólito sólido de  $ZrO_2:3\%p\ MgO$  com adição de 5% em peso de  $Bi_2O_3$ .

A figura III.7 apresenta uma micrografia eletrônica da superfície fraturada de um eletrólito sólido de  $ZrO_2:3\%p$  MgO obtido por coprecipitação, com adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ . São observadas duas distribuições de tamanhos de grão diferentes. A de tamanho maior é atribuída à fase cúbica com aproximadamente  $8 \mu m$ , a de tamanho menor é atribuída à fase monoclinica ou à tetragonal que não transformou, com aproximadamente  $2 \mu m$ . Utilizando a equação III.1, a fração volumétrica ocupada pela fase tetragonal e pela fase cúbica resulta em cerca de 30%. A análise por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada mostra que a fase cúbica ocupa aproximadamente 5% do volume da amostra; portanto, o restante é contribuição da fase tetragonal. Este resultado confirma que a raia entre as duas monoclinicas na figura III.3, é contribuição tanto da fase cúbica como da fase tetragonal.

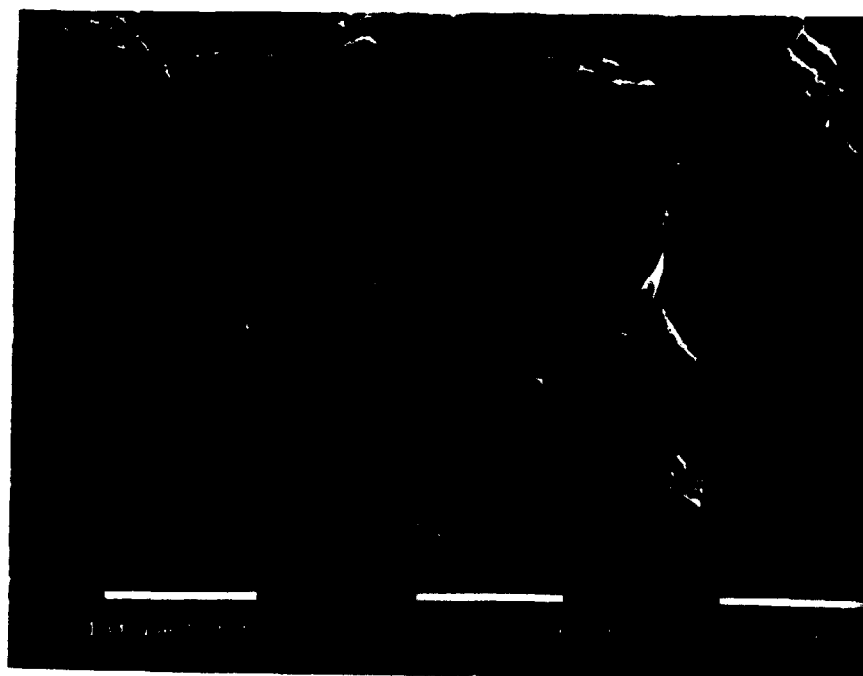


Fig.III.7: Micrografia eletrônica de varredura da superfície fraturada do eletrólito sólido de  $ZrO_2:3\%p$  MgO com adição de 5% em peso de  $Bi_2O_3$ .

## CONDUTIVIDADE ELÉTRICA:

A figura III.8 apresenta gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO + 5\%p Bi_2O_3$ . A zircônia-magnésia obtida por coprecipitação possui condutividade maior que a obtida por mistura de pós. Este resultado já era esperado, uma vez que a  $ZrO_2:3\%p MgO$  coprecipitada possui uma fração maior de óxido de magnésio em solução sólida ( $Mg^{2+}$  no lugar de  $Zr^{4+}$ ), e por compensação de cargas forma-se uma quantidade maior de vacâncias de oxigênio, que são responsáveis pela condutividade iônica.

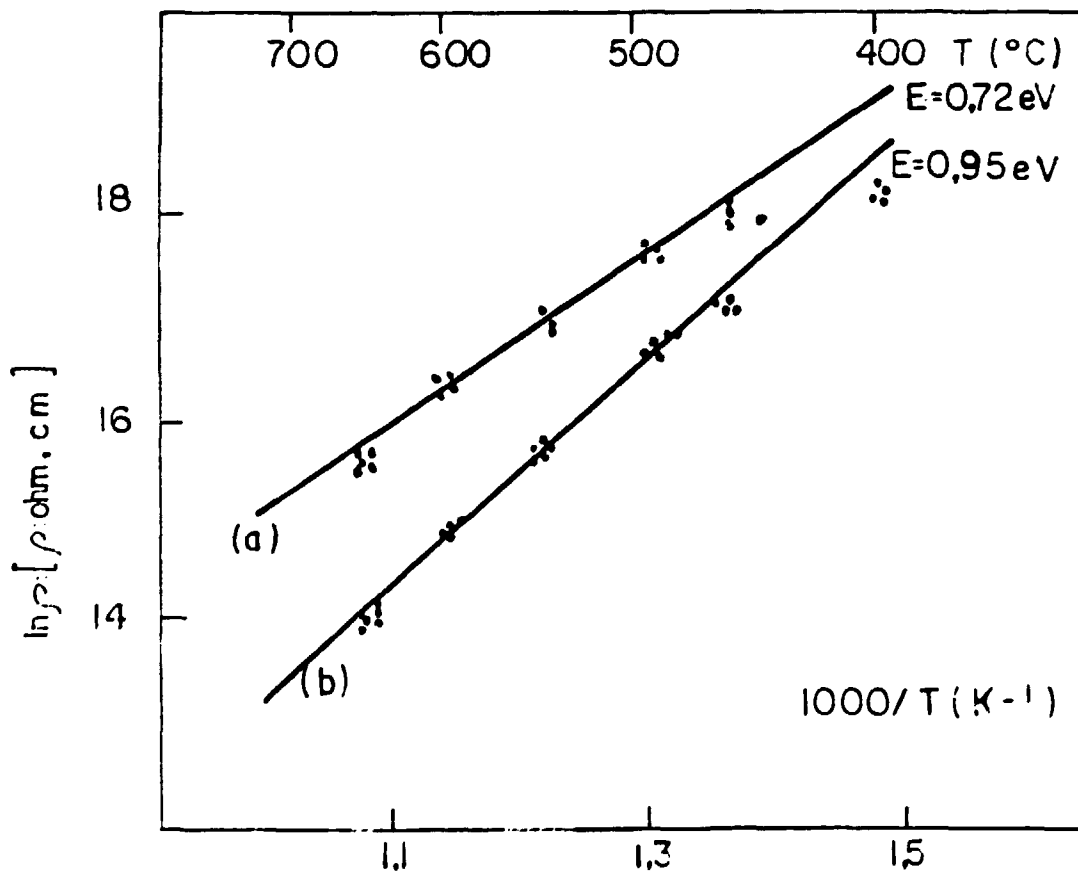


Fig.III.8: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  com adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ : por mistura de pós (a) e por coprecipitação (b); E: energia de ativação.

A cerâmica obtida por mistura de pós, em comparação com a coprecipitada, possui menor energia de ativação. Este resultado demonstra que os íons de oxigênio possuem maior facilidade de locomoção no eletrólito sólido cerâmico obtido por mistura de pós. A mobilidade dos portadores de carga está relacionada com a microestrutura da cerâmica; a presença de defeitos na rede, como por exemplo contornos de grão, contribui para o aumento da mobilidade. A medida foi realizada pela técnica dc que não possibilita a separação das diferentes contribuições para a condutividade elétrica (condutividade do grão e do contorno).

A figura III.10 apresenta gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  com e sem a adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ .

Em amostras de  $ZrO_2-Y_2O_3$ , a introdução de  $Bi_2O_3$  causa um decréscimo na condutividade, pois a proporção ótima Zr/Y para a condutividade não é obtida em  $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$ <sup>(25,28,29)</sup>. Em amostras de  $ZrO_2-MgO$ , os resultados obtidos mostram um aumento na condutividade com a adição de  $Bi_2O_3$ . A  $600^\circ C$ , que é uma temperatura típica de funcionamento de sensor de oxigênio comercial para detecção de gases, os valores de condutividade elétrica são  $4,2 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  e  $3,5 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  para eletrólitos sólidos sem  $Bi_2O_3$  e com adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ . Neste caso, o  $Bi_2O_3$  poderia ter facilitado a condução dos íons de oxigênio nos contornos de grão. Basicamente existem dois modelos para interpretar os resultados de condutividade elétrica em eletrólitos sólidos cerâmicos: em um deles o circuito RC, que representa o diagrama de impedância, é montado em série (fig.III.9b); no outro modelo, o circuito RC é montado em paralelo (fig III.9c). Na figura III.9a está esquematizada uma estrutura micrográfica, onde a e b representam os grãos em

contato, limitados pela interface AA'BB' (AA' e BB' são as frações dessa interface ocupadas por uma fase intermediária segregada e A'B é a região livre da fase intermediária). Nos circuitos das figs. III.9b e III.9c,  $r_2$  e  $R_2$  correspondem à resistência dentro dos grãos,  $c_2$  e  $C_2$  correspondem à capacitância através da região de impureza e  $r_3$  e  $R_3$  à resistência de contato entre os grãos. O modelo em série, inicialmente proposto por Bauerle<sup>(35)</sup>, supõe a existência de uma fase segregada na região de contorno de grão, que exerce uma resistência bloqueando a passagem dos íons portadores de carga. O modelo em paralelo, proposto por Schouler<sup>(36)</sup>, supõe a existência de uma fase intermediária segregada pouco permeável aos íons de oxigênio, e que a região de contorno de grão não apresenta resistência adicional notável, desde que nenhuma fase intermediária esteja presente.

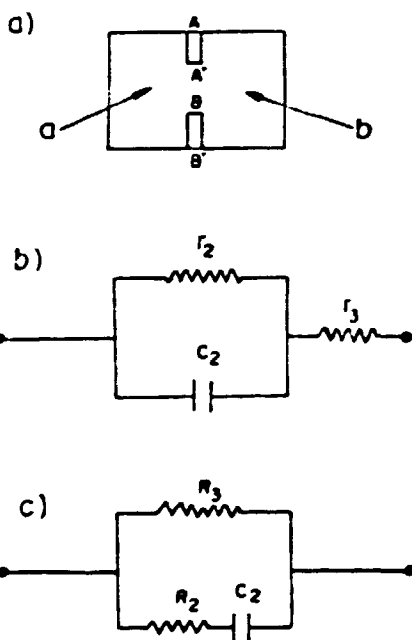


Fig.III.9: Representação micrográfica (a) e circuitos elétricos equivalentes para o eletrólito sólido:(b) segundo Bauerle<sup>(35)</sup>, (c) segundo Schouler<sup>(36)</sup>

Podemos supor que o mais adequado para os nossos resultados experimentais é o modelo do circuito RC em paralelo, e que a região do contorno de grão contendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  não apresenta resistência adicional à passagem dos íons de oxigênio. A confirmação dessa suposição só pode ser feita com medidas de espectroscopia de impedância<sup>(97)</sup>. Os valores de energia de ativação concordam com os obtidos anteriormente<sup>(6)</sup>.

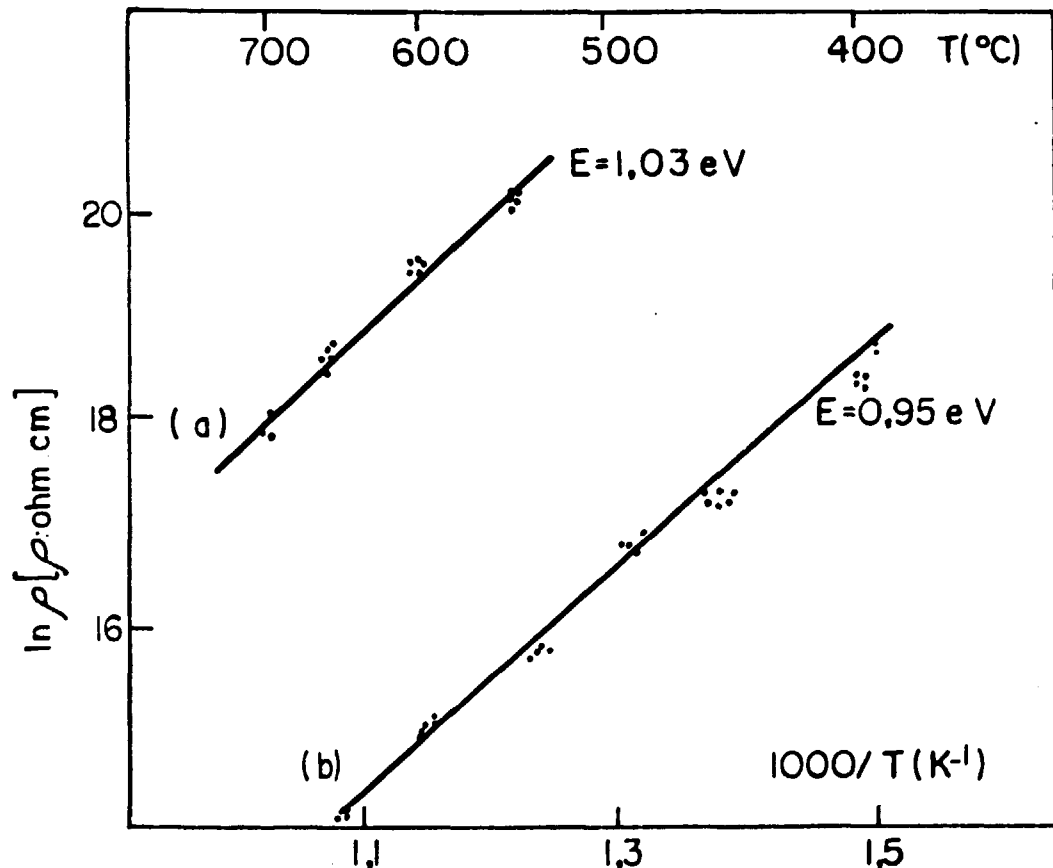


Fig.III.10: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de  $\text{ZrO}_2$ :3%p MgO sem adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (a), com adição de 5%p de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (b). E: energia de ativação

As figuras III.11 e III.12 apresentam gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica em cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  obtidas por coprecipitação e por mistura de pós. Foram feitas medidas após tratamento térmico a  $1100^\circ C$  e a  $1550^\circ C$ . Tanto para cerâmicas obtidas por coprecipitação como para as obtidas por mistura de pós, observou-se maior condutividade após o tratamento térmico a  $1550^\circ C$ . Esse resultado era esperado, pois a  $1550^\circ C$  formou-se fase cúbica tipo fluorita que possui condutividade maior que a da fase monoclinica que se formou após o tratamento térmico a  $1100^\circ C^{(30)}$ , o que concorda com os difratogramas de raios-X (cf. fig. III.3).

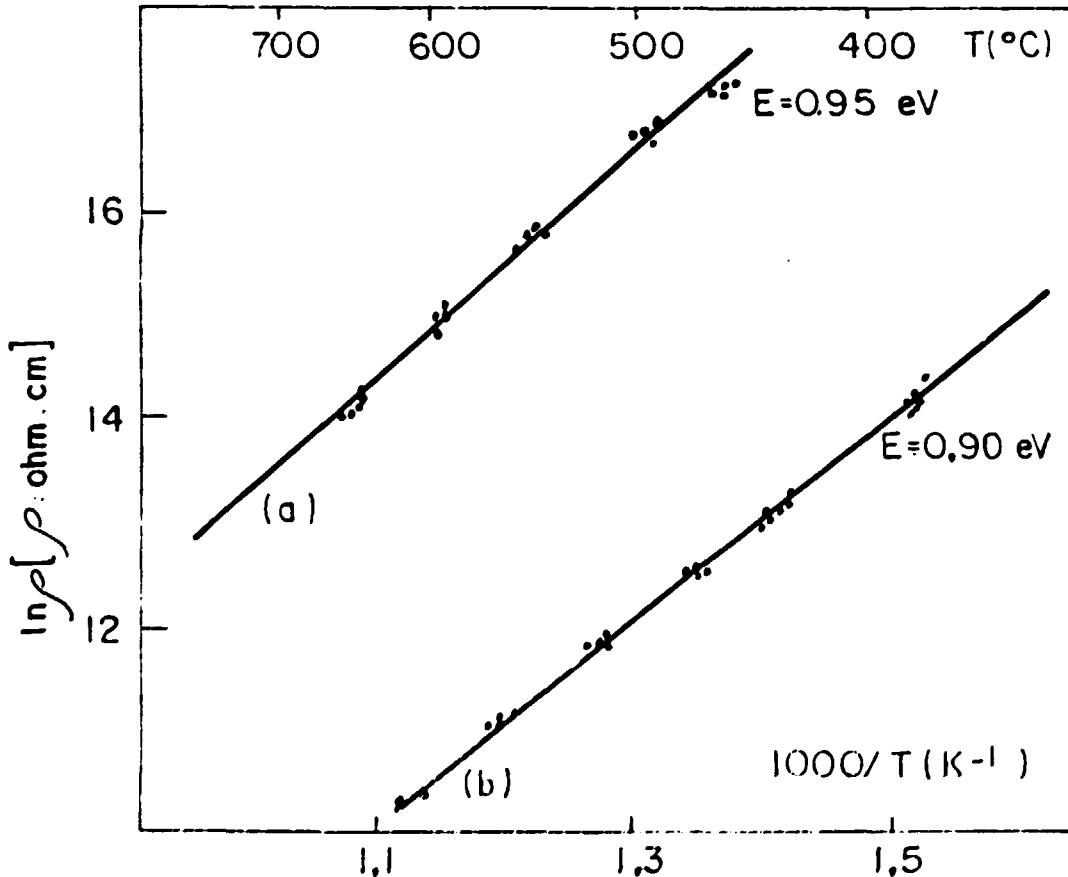


Fig.III.11: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica em cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  obtidas por coprecipitação com adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ : após tratamentos térmicos a  $1100^\circ C$  (a) e  $1550^\circ C$  (b).

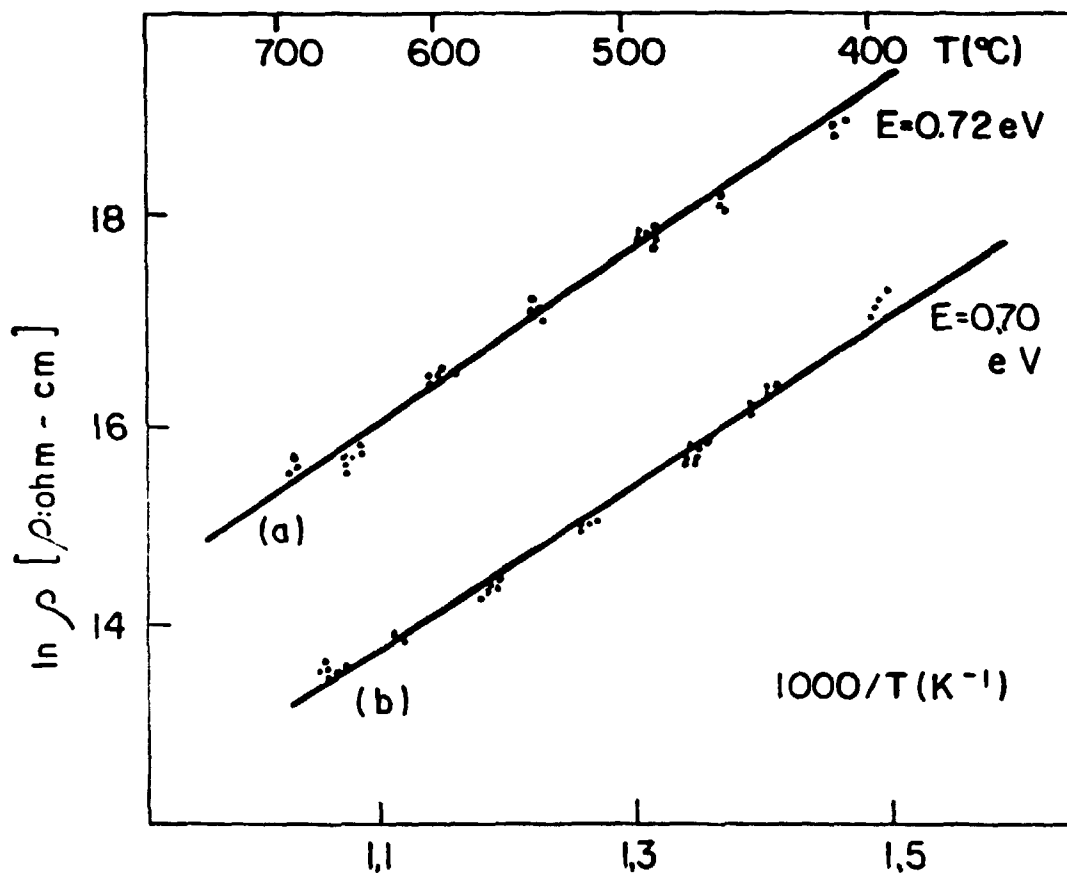


Fig.III.12: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica em cerâmicas de  $ZrO_2:3\%P$  MgO obtidas por mistura de pós, com adição de 5%p de  $Bi_2O_3$ : após tratamentos térmicos a  $1100^\circ C$  (a) e  $1550^\circ C$  (b).

Após o tratamento térmico a  $1550^\circ C$ , nem todo o  $Bi_2O_3$  volatilizou, pois as amostras que continham  $Bi_2O_3$  tratadas a  $1550^\circ C$  resultaram mais condutivas que as amostras sem  $Bi_2O_3$  tratadas à mesma temperatura. Na fig.III.11 as energias de ativação são iguais a 0,95 eV e 0,90 eV. Comparando com os valores da fig.III.12, onde as energias são iguais a 0,72 eV e 0,70 eV, podemos concluir que a mobilidade dos íons oxigênio é



maior em eletrólitos sólidos obtidos por mistura de pós em comparação com os obtidos por coprecipitação. Este resultado concorda com o da figura 8.

A figura III.13 apresenta gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de amostras cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  obtidas por mistura de pós e por coprecipitação.

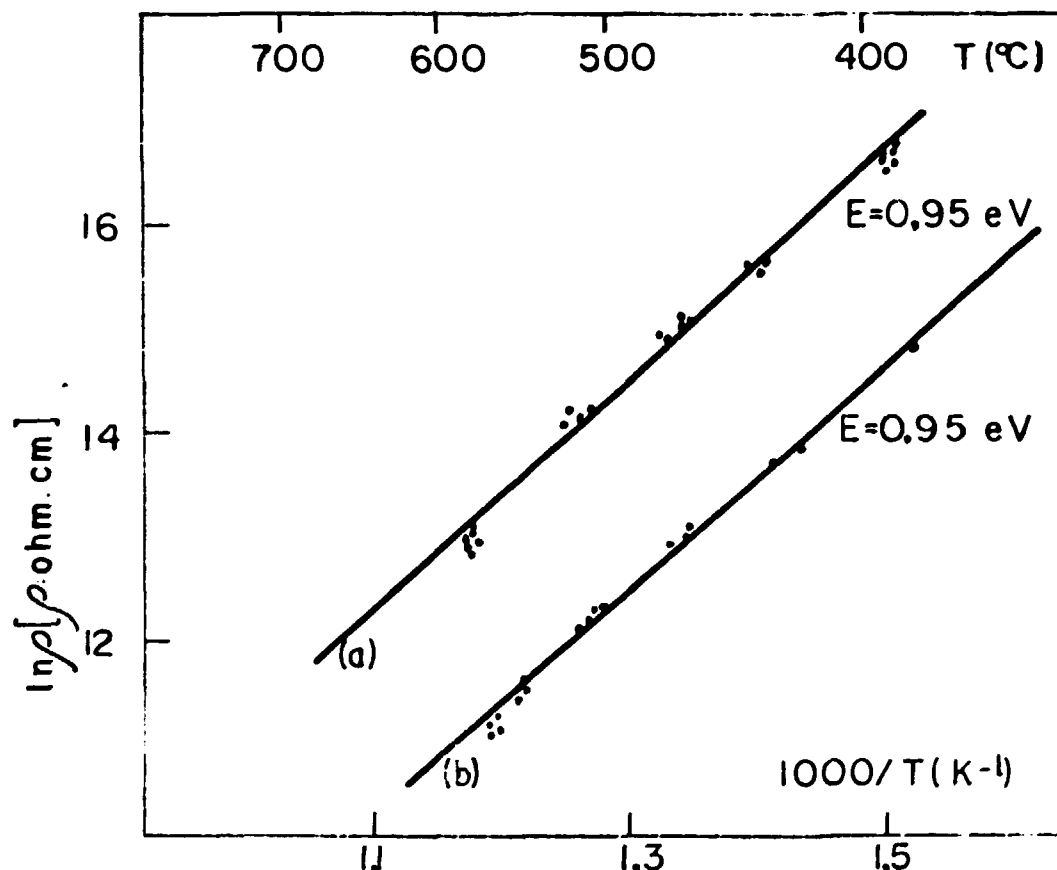


Fig.III.13: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de  $ZrO_2:3\%p MgO$  obtida por mistura de pós (a) e por coprecipitação (b).

A mistura de pós de zircônia e magnésia foi tratada termicamente a  $1600^\circ C/3h$ , em uma tentativa de formação de

solução sólida, com a finalidade de melhorar a condutividade com a criação de vacâncias de oxigênio. A amostra obtida por mistura de pós apresenta condutividade menor que a obtida por coprecipitação. Por meio deste resultado pode-se concluir que apesar do tratamento térmico a  $1600^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ , a amostra obtida por mistura de pós apresenta menor quantidade de íons de magnésio em solução sólida e, conseqüentemente, menor número de vacâncias de oxigênio que a amostra obtida por coprecipitação. Nos gráficos anteriores, a energia de ativação para eletrólitos sólidos obtidos por mistura de pós tem valor próximo de 0,7 eV; entretanto, na figura III.13 a energia de ativação para esse eletrólito é igual a 0,95 eV. Esse valor maior pode decorrer do tratamento térmico a  $1600^{\circ}\text{C}$ , que aumentando o número de vacâncias de oxigênio, leva à possibilidade de interação defeito defeito que, por sua vez, diminui a mobilidade dos portadores de carga.

Foram também feitas medidas de condutividade elétrica em cerâmicas de  $\text{ZrO}_2:3\% \text{p MgO}$  com adição de 5%p de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que foram tratadas termicamente a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 16h e 70h. Os resultados mostram que o tempo de tratamento térmico não influencia os valores de condutividade elétrica, isto é, não promove formação adicional de vacâncias de oxigênio.

#### IV. CONCLUSÕES:

1. Foi estabelecido um roteiro experimental para preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de  $ZrO_2:3\%p MgO$ , com o uso de  $Bi_2O_3$  como agente densificante: a) mistura de  $ZrO_2:3\%p MgO$  com 5% em peso de  $Bi_2O_3$ ; b) tratamento térmico a  $800^\circ C$  ( $100^\circ C/h$ ) /1h; e d) tratamento térmico a  $1150^\circ C$  ( $100^\circ C/h$ ) /3h em atmosfera de  $Bi_2O_3$ . Obteve-se 98% DT e condutividade elétrica de  $3,5 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  a  $600^\circ C$ .

2. A taxa de sinterização, com adição de  $Bi_2O_3$ , aumenta consideravelmente a baixas temperaturas, resultando em amostras densas. O mecanismo mais provável de densificação durante a sinterização é de formação de fase líquida reativa por parte do óxido de bismuto.

3. A condutividade elétrica dos eletrólitos sólidos cerâmicos contendo 5%p de  $Bi_2O_3$  é duas ordens de grandeza maior que a condutividade daqueles sem  $Bi_2O_3$ . O modelo que melhor se adapta aos resultados experimentais obtidos é o do circuito RC em paralelo, com o contorno de grão não representando uma resistência adicional.

4. As medidas de densidade e os resultados obtidos em análises por microsonda eletrônica mostraram que os eletrólitos sólidos cerâmicos com adição de  $Bi_2O_3$  contêm menor quantidade de poros que aqueles sem  $Bi_2O_3$ , o que indica que o óxido de bismuto ocupa regiões intergranulares.

5. Em cerâmicas obtidas por coprecipitação foram obtidos melhores resultados de densificação e condutividade elétrica, em comparação com as cerâmicas obtidas por mistura de pós.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E.A.T.Berg, "Cerâmica Tradicional e Cerâmica Técnica Avançada: Situação Atual e Perspectivas", Anais do Encontro Paranaense sobre Novos Materiais, Curitiba PR., 1986.
- [2] H.K.Bowen, "Ceramics as Engineering Materials: Structure-Property-Processing", in Defect Properties and Processing of High Technology Nonmetallic Materials, Eds. J.H.Crawford Jr., Y.Chen, W.A.Sibley, Elsevier Science Publishing, (1984)1-11.
- [3] C.Julien, " Technological Applications of Solid State Ionics", Mat. Sci. & Eng. B, 6(1990)9-28.
- [4] K.P.Jagannathan, S.K.Tiku, H.S.Ray, A.Ghosh, e E.C.Subbarao, "Technological Applications of Solid Electrolytes", in Solid Electrolytes and their Applications, Ed. E.C.Subbarao, Plenum Press (1980) 201-260.
- [5] R. Muccillo, "Pesquisa e Desenvolvimento de Eletrólitos Sólidos à Base de Zircônia e Tória para a Fabricação de Sensores de Oxigênio", Cerâmica 31(1985)
- [6] G.Fisher, "Ceramic Sensors: Providing Control through Chemical Reactions", Cer. Bull., 65(1986)622-629.
- [7] C.B.Choudary, H.S.Maiti, e E.C.Subbarao, "Defect Structure and Transport Properties", in Ref. [4] pp 1-80.
- [8] J.A.Ramanarayanan, "Limiting Factors in Measurements Using Solid Electrolytes", in Ref. [4] pp 81-98.

[9] R.M.Dell e A.Hooper, "Oxygen Ion Conductors", *in Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications*, Eds. P.Hagenmuller e W.Van Gool, Academic Press (1978)291-312.

[10] E.C.Subbarao, "Zirconia - an Overview", *in Advances in Ceramics-Science and Technology of Zirconia*, Eds. A.H.Heuer e L.W.Hobbs, American Ceramic Society, (1981)1-24.

[11] C.M.Wayman, "Martensitic Transformations", *in Ref.[10] pp 64-81.*

[12] R. Stevens, "An Introduction to Zirconia", *Magnesium Elektron Publication n.113, 2<sup>nd</sup> edition (1986).*

[13] C.A.Andersson e T.K.Gupta, "Phase stability and Transformation Toughening in Zirconia", *in Ref.[10] pp 184-201.*

[14] T.H.Etsell e S.N.Flengas, "The electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes", *Chem. Rev.*, 70(1970)340-376.

[15] J.N.Pratt, "Applications of Solid Electrolytes in Thermodynamic Studies of Materials: a Review", *Met. Trans. A*, 21(1990)1225-1251.

[16] H.L.Tuller, "Mixed Conduction in Nonstoichiometric Oxides", *in Nonstoichiometric Oxides*, Ed. O.T.Sorensen, Academic Press (1981)271-335.

[17] D.S.Mohallem, "Propriedades Dielétricas de Cerâmicas de Titanato de Bário Obtidas pelo Método Sol-Gel", *Anais do 35<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte - M.G., 1991, pp. 110-119.*

- [18] M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the same to Form a Capacitor" - U.S.Pat. n.3.330.697, (1967).
- [19] M.A.Z.Betochi, J.A.Varela, C.Bastos, e C.O.P.Santos, "Obtenção e Caracterização de PZT a partir de Solução Orgânica de Citratos", *in* Ref.[17] pp. 93-101.
- [20] B.A.Menegazzo, e J.A.Eiras, "Preparação de Pós de Materiais Ferroelétricos por Precipitação Química e Dois Estágios de Calcinação", *in* Ref.[17]pp. 102-109.
- [21] C.O.P.Santos, M.A.Zaguete, J.A.Varela, e E.Longo, "Análise Quantitativa da Proporção de Fases Romboédrica/Tetragonal em PZT Obtido por Solução Orgânica de Citratos", *in* Ref.[17], pp.2-8.
- [22] E.R.Leite, E.Longo, e J.A.Varela, "Síntese de Titanato de Estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) Via Precursores Poliméricos", *in* Ref.[17], pp. 137-143.
- [23] D.W.Richerson, *in* Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design, Marcel Dekker (1982)217-259.
- [24] N.J.Shaw, "Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models", Powder Met. Int., 21(1989)16-21.
- [25] K.Keizer, A.J.A.Burggraaf, e G.De With, "The Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the Electrical and Mechanical Properties of  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  Ceramics", J.Mat. Sci., 17(1982)1095-1102.
- [26] M.J.Verkerk, A.J.A.Winnubst, e A.J.Burggraaf, "Effect of Impurities on Sintering and Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia", J.Mat.Sci., 17(1982)3113-3122.

- [27] K.C.Radford, e R.J.Bratton, "Zirconia Electrolyte Cells: Sintering Studies", J.Mat.Sci.,14(1979)59-65
- [28] A.J.A.Winnubst e A.J.Burggraaf, "Preparation and Electrical Properties of a Monophasic  $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$  Solid Electrolyte", Mat.Res.Bull.,19(1984)613-619.
- [29] K.Keizer, M.J.Verkerk, e A.J.A.Burggraaf, "Preparation and Properties of New Oxygen Ion Conductors for Use at Low Temperatures", Ceramurgia Int., 5(1979)143-147.
- [30] R.M.German, "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, (1984)145-200.
- [31] R.A.Nogueira, "Determinação de Heterogeneidades em  $UO_2-ThO_2$  por meio de Microsonda Eletrônica ", dissertação de Mestrado, IPEN (1984).
- [32] D.L.Porter, e A.H.Heuer, "Microstructural Development in MgO - partially stabilized zirconia (Mg - PSZ)", J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979).
- [33] R.Chaim, e A.H.Heuer, "Phase Equilibration in  $ZrO_2-Y_2O_3$  Alloys by Liquid-Film Migration", J. Am. Ceram. Soc., 3 (1986) 243-248
- [34] E.P.Butler, "Transmission Electron Microscopy of Zirconia Ceramics", J. Microscopy, 140(1985)171-182.
- [35] J.E.Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method", Phys. Chem. Solids, 30(1969)2657-2669.

[36] E.J.Schouler, G.Giroud, M.Kleitz, "Applications selon Bauerle du Tracé des Diagrammes d'Admittance Complexe en Electrochimie des Solides", J. Chim. Phys, 70(1973)1309-1316.

[37] R.Z.D.Fernandes, "Propriétés Electriques et Electrochimiques de Zircons Fortement Dopés et Etude de Jonctions Ioniques", Tese de Doutorado do Institut National Polytechnique de Grenoble, França (1984).

[38] R.Muccillo, "Estudo da Cinética de Transformação Cúbica-Monoclínica em Cerâmica de Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia "32<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal RN, 1988, pp. 86-98.