

BIC953323Y
INIS - BR -- 3517



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS COMPÓSITOS ZIRCÔNIA-NÍOBIO E ZIRCÔNIA-TITÂNIO

SIGNO TADEU DOS REIS

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

Orientador: Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo

1993

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

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS COMPOSTOS ZIRCÔNIA-NIÓBIO E
ZIRCÔNIA-TITÂNIO**

SIGNO TADEU DOS REIS



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

ORIENTADOR: Dr. JOSÉ ROBERTO MARTINELLI

São Paulo

1993

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela colaboração e orientação na execução deste trabalho,

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP pela oportunidade de realizar este trabalho,

A CAPES pela apoio financeiro concedido,

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelas proveitosas discussões,

Ao técnico Celso Vieira de Moraes pelo auxílio prestado na operação do microscópio eletrônico de varredura,

Aos técnicos do M.M.C.

Ao Dr. Helio Dias pelo apoio durante meus estudos no IFUSP.

Aos meus pais, por terem propiciado minha formação,

À Mônica Araujo pelo apoio constante,

Ao amigo Thoshio Katsurayama pelo apoio prestado.

A todos que direta ou indiretamente contriuíram para a realização deste trabalho.

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS COMPÓSITOS ZIRCÔNIA-NIÓBIO E

ZIRCÔNIA-TITÂNIO

SIGNO TADEU DOS REIS

RESUMO

Compósitos do tipo zircônia-nióbio e zircônia-titânio foram produzidos por misturas de pós. compactação a frio e sinterização a vácuo à 1600°C/1h. As dispersões metálicas foram adicionadas na proporção de 0 - 50% em volume. A resistividade elétrica foi medida em função da concentração das partículas metálicas pelos métodos dc das duas e quatro pontas.

A resistividade elétrica desses compósitos decresce acentuadamente na região de 30 - 40% vol. de Nb ou Ti, de acordo com a teoria da percolação.

Foram realizados testes em situ em forno de indução eletromagnético para verificar-se o auto-aquecimento destes compósitos.

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA-NIOBIUM AND
ZIRCONIA-TITANIUM COMPOSITES

SIGNO TADEU DOS REIS

ABSTRACT

Zirconia-niobium and zirconia-titanium composites were made by powder mixing, cold pressing, and vacuum sintering at 1600°C. The metallic particles were added in the proportion of 0-50% by volume. Electrical resistivity measurements were performed by the two probes and the four probes d.c. method as a function of metallic particle concentration. Electrical resistivity of these composites decreased sharply in the region of 30-40 vol% Nb or Ti, in agreement with the percolation theory. Tests in an induction furnace were performed to check the self-heating response of these composites.

ÍNDICE GERAL

PÁGINAS

I-INTRODUÇÃO -----	01
I.1-CERÂMICAS AVANÇADAS -----	02
I.2-TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA ZIRCÔNIA -----	03
I.3-PROCESSAMENTO DE MATERIAIS COMPOSTOS -----	07
I.3.1-Sinterização sem Pressão-----	07
I.3.2-Sinterização por Fase Vapor-----	08
I.3.3-Sinterização de Estado Sólido-----	09
I.3.4-Sinterização por Fase Líquida-----	11
I.3.5-Sinterização com um Líquido Reativo-----	12
I.4-CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SÓLIDOS -----	12
I.4.1-Condutividade Eletrônica-----	12
I.4.2-Condutividade Iônica-----	12
I.4.3-Condutividade nos Metais-----	14
I.4.4-Condutividade na Zircônia-----	14
I.4.5-Condutividade de Materiais Compósitos-----	15
I.5-AQUECIMENTO INDUTIVO -----	15
I.5.1-Considerações Gerais-----	15
I.5.2-Perdas por Histerese-----	16
I.5.3-Perdas por Corrente de Foucault-----	17
I.5.4-Profundidade de Penetração-----	17
I.6-MODELOS TEÓRICOS -----	20
I.6.1-Equação do Meio Efetivo de Bruggeman-----	20
I.6.2-Teoria da Percolação-----	24
I.6.3-Equação Geral do Meio Efetivo (G.E.M.)-----	28
I.6.4-Modelo de Landauer-----	31
I.7-OBJETIVOS -----	32
II-PARTE EXPERIMENTAL -----	33
II.1-PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS -----	33
II.1.1-Metodologia I-----	36
II.1.2-Metodologia II-----	37
II.2-DETERMINAÇÃO DAS DENSIDADES GEOMÉTRICAS E HIDROSTÁTICA -----	42
II.3-DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X -----	43
II.4-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA -----	43

II.4.1-Preparação das Amostras para Análise Microestrutural	44
II.5-MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA	44
II.5.1-Preparação das Amostras para Medida de Resistência	45
II.6-RESPOSTA AO CAMPO ELETROMAGNÉTICO DE RÁDIO FREQUÊNCIA	47
III-RESULTADO E DISCUSSÃO	49
III.1-DENSIDADE DOS COMPÓSITOS	49
III.2-IDENTIFICAÇÃO DE FASES	51
III.3-RESISTIVIDADE ELÉTRICA	55
III.4-RESPOSTA À RÁDIO FREQUÊNCIA	62
III.5-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	65
IV-CONCLUSÕES	73
V-APÊNDICES	75
A.Padrões de conectividade	75
B.Dedução da equação (11)	77
C.Dedução da equação (19)	78
D.Deduções das equações (22) e (23)	79
E.Dedução da equação (25)	80
F.Simulações e resultados experimentais	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

	P.G.
CAPÍTULO I	
I.1-Estrutura cristalina da zircônia-----	04
I.2-Transformação de fase da zircônia-----	05
I.3-Diagrama de fases do sistema ZrO_2 -MgO-----	06
I.4-Esquema do transporte de material por fase vapor-----	09
I.5-Esquema do transporte de material por processos de estado sólido-----	10
I.6-Distribuição da razão de correntes I_x/I_0 no material-----	18
I.7-Variação na razão das correntes I_x/I_0 no material-----	19
I.8-Grãos isolantes dispersos numa matriz condutora-----	20
I.9-Meio assimétrico de Bruggeman-----	23
I.10-Aglomerados (sítios e ligações)-----	24
I.11-Tipos de compósitos investigados com a G.E.M.-----	28
CAPÍTULO II	
II.1-Fluxograma detalhando roteiro experimental (Met.I)-----	38
II.2-Fluxograma detalhando roteiro experimental (Met.II)-----	38
II.3-Distribuição do tamanho de partículas obtida por análise sedigráfica do pó de ZrO_2 -6%MgO (Met. I)-----	40
II.4-Distribuição do tamanho de partículas obtida por análise sedigráfica do pó de ZrO_2 -6%MgO (Met.II)-----	41
II.5-Distribuição do tamanho de partículas obtida por análise sedigráfica do pó de Ti-----	41
II.6-Distribuição do tamanho de partículas obtida por análise sedigráfica do pó de Nb-----	42
II.7-Esquemas utilizados para medida da resistividade-----	46

II.8-Sistemas utilizados para o teste de radio frequência-47,48

CAPÍTULO III

III.1-Difratograma de raios-x dos pós de ZrO_2 -6%MgO (Met.I)--52

III.2-Difratograma de raios-x dos pós de ZrO_2 -6%MgO (Met.II)-52

III.3-Difratograma de raios-x do compósito $0.5ZrO_2(0.5)Nb$ obtido pela metodologia I.-----53

III.4-Difratograma de raios-x do compósito $0.6ZrO_2(0.4)Ti$ obtido pela metodologia I.-----54

III.5-Difratograma de raios-x do compósito $0.6ZrO_2(0.4)Ti$ obtido pela metodologia II.-----54

III.6-Resistividade elétrica dos compósitos $(1-x)ZrO_2(x)Ti$ e $(1-x)ZrO_2(x)Nb$ obtidos pela metodologia I.-----55

III.7-Resistividade elétrica dos compósitos $(1-x)ZrO_2(x)Ti$ e $(1-x)ZrO_2(x)Nb$ obtidos pela metodologia II.-----56

III.8-Valores teóricos e experimentais da resistividade elétrica do compósito $(1-x)ZrO_2(x)Ti$ -----57

III.9-Valores teóricos e experimentais da resistividade elétrica do compósito $(1-x)ZrO_2(x)Nb$ -----58

III.10-Simulação pelo Modelo de Landauer da resistividade elétrica normalizada dos compósitos ZrO_2-Nb e ZrO_2-Ti -----60

III.11-Resistividade elétrica dos compósitos $(1-x)ZrO_2(x)Ti$ e $(1-x)ZrO_2(x)Nb$ após tratamento térmico em ar-----61

III.12-Resposta ao campo eletromagnético de compósitos do tipo ZrO_2-Ti -----64

III.13-Resposta ao campo eletromagnético de compósitos do tipo ZrO_2-Nb -----64

III.14-Microscopia eletrônica de varredura da superfície polida do compósito $0.8ZrO_2(0.2)Nb$.-----65

III.15-Microscopia eletrônica de varredura da superfície polida do compósito $0.8ZrO_2(0.2)Ti$ -----66

III.16-Microscopia eletrônica de varredura da superfície polida do compósito $0.5ZrO_2(0.5)Nb$ -----67

III.17-Microscopia eletrônica de varredura da superfície polida do compósito $0.6ZrO_2(0.4)Ti$ -----68

III.18-Espectro do E.D.X. do compósito da fig.III.17-----78

III.19-Microscopia eletrônica de varredura da superfície polida do compósito $0.5ZrO_2(0.5)Nb$ antes do aquecimento no forno de indução.-----69

III.20-Microscopia eletrônica de varredura da superfície polida do compósito $0.5ZrO_2(0.5)Nb$ após aquecimento no forno indução.-----70

III.21-Microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada do compósito $0.5ZrO_2(0.5)Ti$ após aquecimento no forno de indução.-----70

III.22-E.D.X. da superfície do compósito $0.5ZrO_2(0.5)Ti$ após aquecimento no forno de indução.-----71

I-INTRODUÇÃO

Urânio metálico e suas respectivas ligas são usualmente obtidos por fusão à vácuo em cadinhos de grafite usados em fornos de indução eletromagnética. Entretanto, dado o alto grau de reatividade química do urânio, e dos constituintes destas ligas metálicas em temperaturas elevadas, é geralmente recomendado o uso de revestimentos cerâmicos nos cadinhos, reduzindo desta forma a dissolução de carbono no material fundido.

Os materiais mais comuns usados como revestimento são : óxido de magnésio, zircônia estabilizada com cálcia ou itria e zirconato de magnésio. Estes materiais são perfeitamente adequados como revestimento de cadinhos utilizados em temperaturas inferiores a 1400°C . No entanto, para o lingotamento de ligas que requerem temperaturas superiores a esta, observa-se a dissolução de carbono em níveis apreciáveis, além de ocorrerem alterações nas composições das ligas, ocasionadas pela precipitação de carbonetos.

O revestimento de cadinhos de grafite com zircônia reduz consideravelmente a dissolução de carbono em ligas metálicas fundidas por indução a vácuo. No entanto, problemas de caráter térmico e mecânico, devido a diferenças nos coeficientes de expansão térmica da zircônia ($10.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e do grafite ($4.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) causam o desprendimento deste revestimento em temperaturas superiores a 1450°C . Uma alternativa para evitar este problema é o uso de um revestimento metálico intermediário entre as paredes do cadinho e a camada cerâmica. Por exemplo, o uso de uma camada de nióbio como revestimento intermediário entre zircônia e grafite, resulta numa proteção adequada para temperaturas de trabalho até 1500°C . Embora o cadinho assim constituído possa ser utilizado em repetidas operações de fusão, o elevado custo de fabricação impede sua efetivação nas possíveis aplicações⁽¹⁾.

Pesquisas realizadas no Oak Ridge National Laboratory, USA, indicam a possibilidade do uso da combinação de materiais cerâmicos e metálicos na fabricação de cadinhos utilizados em fusões de urânio e suas respectivas ligas por indução à vácuo (2)

O uso de cadinhos de óxidos refratários na operação de refino, fabricação e lingotamento de ligas metálicas reativas, em substituição a cadinhos de grafite utilizados atualmente nas operações em forno de indução a vácuo, é uma possibilidade ainda não explorada.

O alto ponto de fusão e a boa inércia química da zircônia, tem conduzido ao uso deste material em diferentes aplicações a temperaturas acima de 1000°C.

Alterações no comportamento elétrico de materiais cerâmicos à temperatura ambiente podem ser obtidas a partir da adição de dispersões metálicas, constituindo-se desta forma um material compósito. Em trabalhos recentemente publicados, foi demonstrada a função da resistividade ou condutividade elétrica dos compósitos Al_2O_3-Ti (3), $Ag-NiO$ (4), $Ni-Al_2O_3$ (5) e $TiCN-ZrO_2$ (6) com a concentração do componente metálico, observando-se uma redução substancial da resistividade para composições com frações volumétricas superiores a 20%.

O uso de cadinhos a base de compósitos de matriz cerâmica apresentaria como vantagens a refratariedade dos materiais cerâmicos e a resistividade elétrica relativamente baixa de um metal, condições necessárias para operação em fornos de indução.

1.1-CERÂMICAS AVANÇADAS :

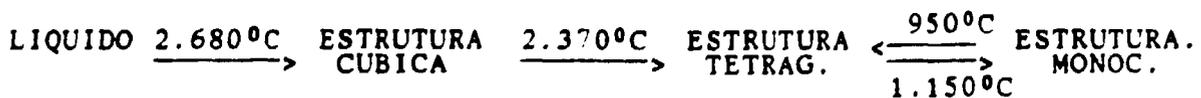
O termo *cerâmica avançada* define materiais cerâmicos obtidos a partir de matérias primas de elevado grau de pureza, por meio de processos de química fina e que são conformados e processados em condições rigorosas de controle a fim de apresentarem elevado desempenho.

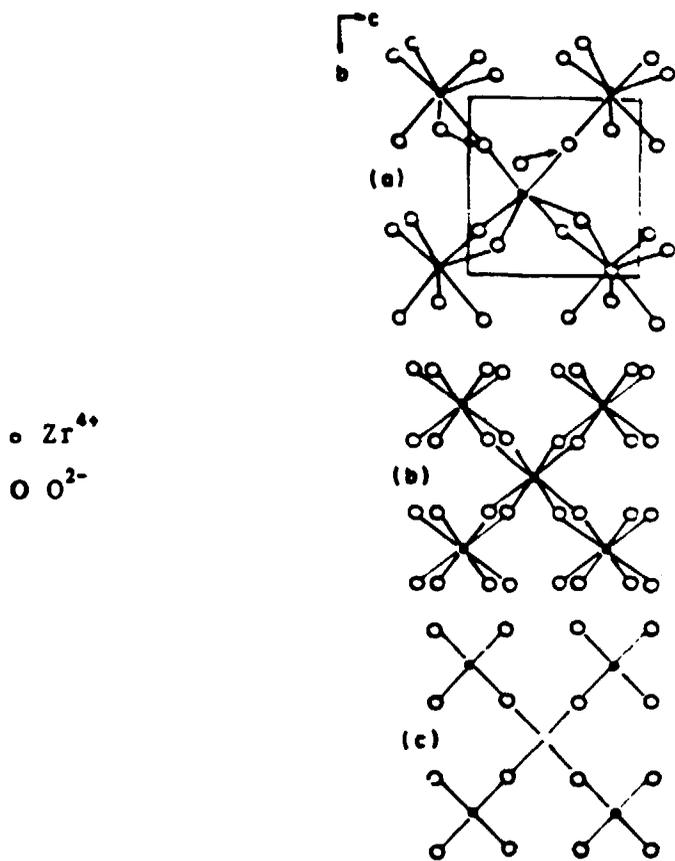
Atualmente componentes fundamentais utilizados em equipamentos de alta tecnologia são constituídos de cerâmicas avançadas. Algumas cerâmicas apresentam baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e a capacidade de suportarem altas temperaturas sem se deformarem, além de outras propriedades específicas de alguns destes materiais tais como: supercondutividade, condutividade iônica, propriedades nucleares, etc.

I.2-TRANSFORMAÇÕES DE FASE DA ZIRCÔNIA

Zircônia tem sido usada na conversão de energia como elementos de aquecimento em fornos elétricos que trabalham em atmosferas oxidantes na faixa de temperatura 1500 - 2500°C, como material de cátodo em fontes plasmáticas, e como eletrodos em dispositivos magnético-hidrodinâmicos (MHD). Além disso, zircônia é usada na fabricação de sensores de oxigênio e como eletrodos para a produção de hidrogênio a partir da termohidrólise da água⁽⁷⁾.

Zircônia exibe três formas cristalográficas bem definidas apresentadas na figura I.1: do ponto de fusão até 2370°C, a zircônia existe na forma cúbica de face centrada (fluorita); de 2370°C até 1150°C apresenta uma estrutura tetragonal. Em temperaturas inferiores a 1150°C encontra-se na estrutura monoclinica⁽⁸⁾. As transformações da zircônia podem ser esquematizadas como:





(8)
Fig. I.1 Estrutura Cristalina da Zircônia nas formas :
(a)-Monoclínica, (b)-Tetragonal, (c)-Cúbica

A transformação cúbica-tetragonal começou a ser estudada mais detalhadamente nos últimos anos, por envolver temperaturas relativamente elevadas. Essa transformação é controlada por difusão. A transformação tetragonal-monoclínica é do tipo martensítica. Essa denominação abrange não só aços mas também todos os materiais que apresentam reações similares à martensítica nos aços⁽⁹⁾. Na zircônia, esta transição ocorre 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 há ocorrência de histerese térmica (ver Fig. I.2). Além disso, esta transformação 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 em função do tempo isotermicamente⁽¹⁰⁾.

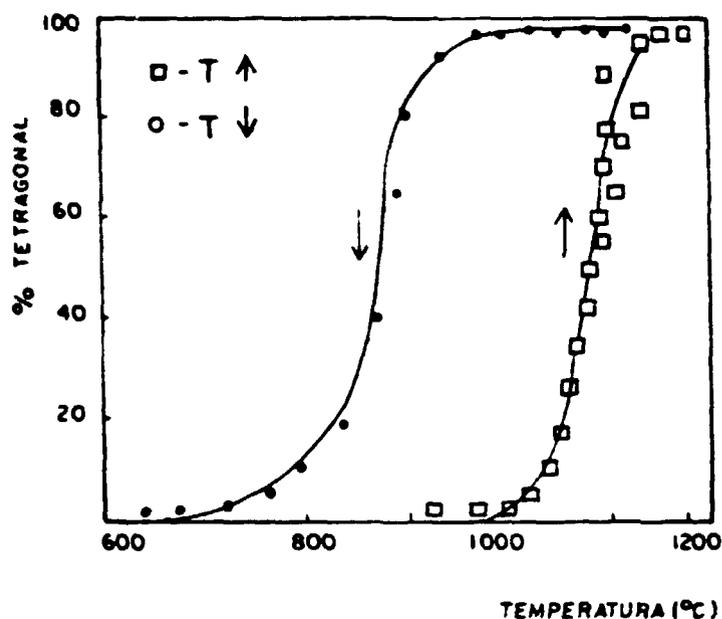


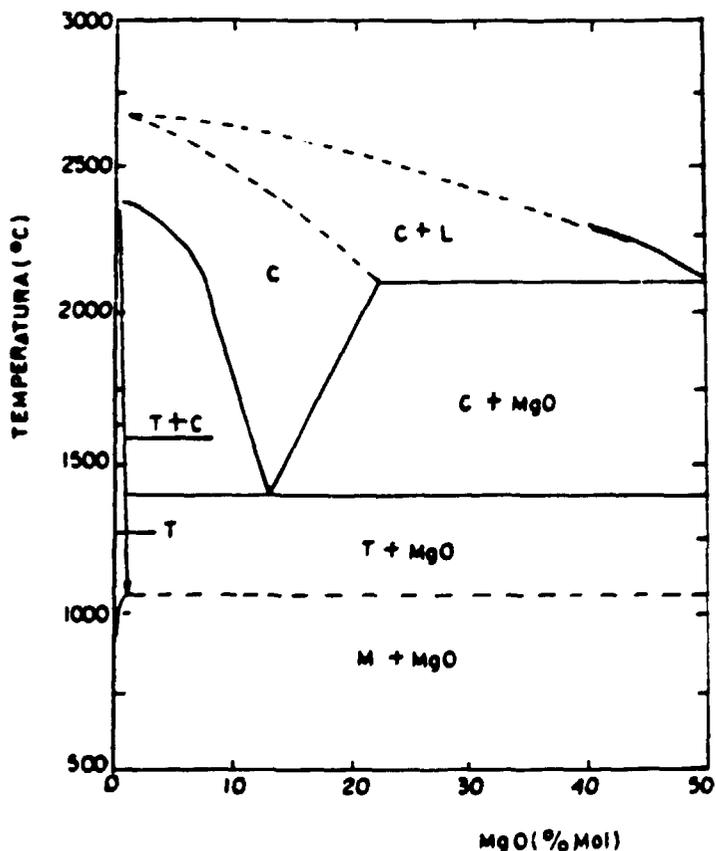
Fig.1.2-Transformação monoclinica \rightarrow tetragonal no aquecimento e resfriamento da zircônia pura, ocorrendo histerese térmica⁽¹⁰⁾.

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 volumétrica no resfriamento (3% a 5%) o que causa a ruptura de corpos densos de zircônia pura⁽¹⁰⁾. Este problema pode ser contornado estabilizando-se a estrutura do ZrO_2 .

A formação de solução sólida com óxidos cúbicos, tais como MgO , CaO , Y_2O_3 , e outros, permite a estabilização total ou parcial da zircônia na forma cristalográfica cúbica, desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão. Muitos trabalhos foram publicados investigando amplas faixas de temperaturas e composições para a zircônia estabilizada com magnésia. O diagrama de fases do sistema ZrO_2 - MgO tem passado por diversas revisões realizadas com base nas medidas de parâmetros da estrutura cristalina, difração de raios-x em alta temperatura e comportamento dilatométrico de um grande número de amostras⁽¹¹⁾.

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

inferiores a 1.400°C ⁽¹²⁾, decompondo-se em ZrO_2 tetragonal e MgO . O equilíbrio pode ser facilmente atingido dado o pequeno tamanho do íon Mg^{2+} , que inicia a formação de solução sólida com ZrO_2 a temperaturas muito mais baixas que os íons Ca^{2+} , Y^{3+} e Ce^{4+} . A figura 1.3 apresenta a versão atualizada do diagrama de fases para o sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ⁽¹¹⁾. Com base neste diagrama de fases, pode-se definir as duas principais regiões através de seus respectivos contornos de fase: o campo de fase cúbica e o cúbica + tetragonal.



Na fig.1.3 Diagrama de fases do sistema da $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ ⁽¹¹⁾.

I.3-PROCESSAMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS

A confecção de peças de cerâmicas avançadas pode ser resumida em quatro etapas básicas⁽¹³⁾:

-na primeira etapa há a obtenção das matérias primas extraídas dos minérios existentes na natureza (como SiO_2 , Zircão($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$), ZrO_2 , etc).

-na segunda etapa temos as preparações dos pós, envolvendo processos físico-químicos com a finalidade de ajustar a distribuição do tamanho das partículas para que posteriormente a densificação seja facilitada.

-a terceira etapa compõe-se da conformação dos materiais cerâmicos, que pode ser realizada por compactação de pós, colagem de barbotina, extrusão, etc.

-na etapa derradeira é realizada a sinterização, onde ocorrem mudanças relacionadas com tamanho e forma de grão e tamanho e forma de poros levando a um aumento da densificação do material. Nesta etapa podem ser utilizados os processos: tradicional (sem pressão), prensagem a quente e o de prensagem isostática, e a quente (H.I.P.).

I.3.1-Sinterização sem Pressão^(13,14)

A sinterização é um processo térmico que resulta na redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e normalmente densificação.

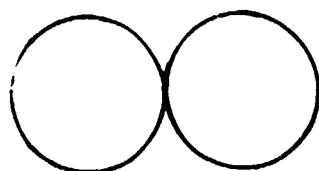
A redução da porosidade durante a sinterização aumenta a densificação da peça cerâmica, anteriormente constituída por partículas separadas por cerca de 25% a 60% em volume de porosidade. Para otimizar propriedades como resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, é desejável eliminar o quanto possível da porosidade. Deste modo, para que ocorra a sinterização é necessário um mecanismo para o transporte de material, e uma fonte de energia para ativar e manter este

transporte. Os mecanismos primários para o transporte são a difusão e o fluxo viscoso, e a fonte de energia é o calor juntamente com os gradientes térmicos causados pelo contato entre partículas e a tensão superficial.

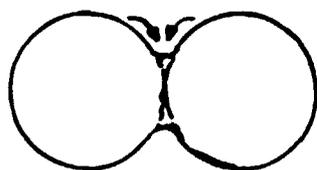
A sinterização pode ocorrer por diversos mecanismos que podem atuar isolada ou conjuntamente para promoverem a densificação do material. Entre estes mecanismos podemos citar: sinterização por fase vapor, sinterização de estado sólido, sinterização por fase líquida e sinterização com um líquido reativo.

1.3.1.1-Sinterização por Fase Vapor^(13,14)

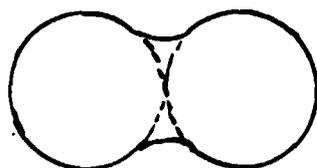
Este mecanismo raramente predomina em materiais cerâmicos. A energia responsável pelo processo é a diferença da pressão de vapor em função da curva da superfície. Como é mostrado na fig.1.4, há um transporte de material da superfície das partículas, que têm um raio de curvatura negativo e uma pressão de vapor muito menor. Quanto menor forem as partículas, maior será o raio de curvatura positivo e maior a força responsável pelo transporte da fase gasosa. Este mecanismo altera a forma dos poros e promove a ligação entre partículas adjacentes, e com isto, aumenta a resistência do material e diminui a permeabilidade causada pela porosidade aberta. Entretanto não há retração e, portanto, não produz densificação.



(a)-Partículas adjacentes em contacto.



(b)-Formação do pescoço por transporte.

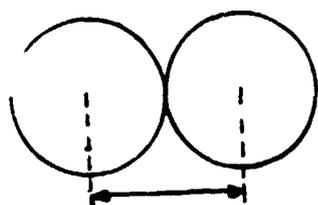


(c)-Conclusão do transporte por fase vapor, ligação entre as partículas.

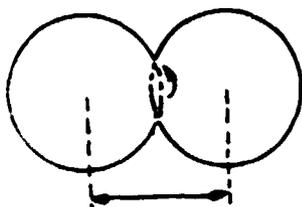
Fig. 1.4- Esquema do transporte de material por fase vapor.

1.3.1.2-Sinterização de Estado Sólido^(14,15)

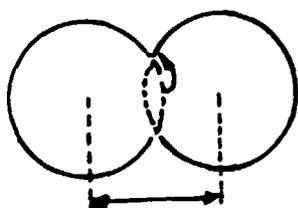
A sinterização de estado sólido é o processo mais importante na densificação de compósitos cerâmico/metal. Este processo envolve o transporte de material por difusão que consiste no movimento de átomos ou de vacâncias ao longo de uma superfície ou do contorno de grão ou ainda através do volume do material. A difusão superficial não resulta em retração enquanto que a difusão em volume (reticular), quer seja ao longo dos contornos de grão ou através de discordâncias, resulta em retração (ver fig.1.5).



(a)-Partículas adjacentes em contacto.



(b)-Formação do pescoço por difusão.



(c)-Diminuição da distância entre os centros das partículas, e ligação entre partículas.

Fig. 1.5- Esquema do transporte de material por processos de estado sólido.

A força responsável pelos mecanismos de sinterização de estado sólido é a diferença de energia livre ou o potencial químico entre as superfícies das partículas e os pontos de contato entre partículas adjacentes. Em geral, a taxa de retração aumenta com o aumento da temperatura e com o decréscimo do raio da partícula, e decresce com o tempo. Pós finos podem ser sinterizados mais rapidamente e em temperaturas mais baixas, comparativamente a pós com tamanhos de partículas maiores. São também muito importante para as propriedades finais do material, a uniformidade no empacotamento, a forma e a distribuição do tamanho das partículas. Se o empacotamento não for uniforme será muito difícil eliminar toda a porosidade durante a sinterização. Os aglomerados são uma fonte de não uniformidade. A não uniformidade também pode resultar durante a conformação, causada

pelo aprisionamento de gases, segregação de partículas, etc. A forma das partículas também é importante, por exemplo, se tivermos uma alta concentração de partículas alongadas, essas podem se ligar durante a conformação produzindo poros grandes e altamente irregulares de difícil remoção durante a sinterização.

A distribuição do tamanho de partículas é também crítica. Partículas de um único tamanho não empacotam eficientemente: corpos compactados são formados com poros grandes e com um volume vazio considerável. Estes corpos compactados atingirão altas taxas de retração e mesmo assim apresentarão porosidade significativa, à menos que durante a compactação as partículas fiquem bem empacotadas, e que durante a sinterização ocorra o crescimento de grão.

De modo geral temos como força responsável pela conversão de uma massa discreta de partículas em um corpo sólido, a redução da energia superficial onde a forma e a área de superfície das partículas definem a termodinâmica da densificação. Entretanto, como a ligação entre partículas e a migração de poros e do contorno de grão, os quais determinam as propriedades e a microestrutura final, dependem do transporte de massa na superfície da partícula, a morfologia das partículas também determina a cinética de densificação.

1.3.1.3-Sinterização por Fase Líquida⁽¹³⁾

A sinterização por fase líquida envolve a presença de um líquido viscoso na temperatura de sinterização, e é o mecanismo de densificação dos sistemas à base de silicatos. Este mecanismo ocorre quando o líquido molha completamente as partículas sólidas na temperatura de sinterização. O líquido nos canais entre as partículas resulta numa pressão capilar substancial, o que auxilia a densificação por mecanismos de rearranjo de partículas para se obter um melhor empacotamento e por aumento da pressão de contato entre as partículas, o que aumenta a taxa de transferência de material por solução e precipitação, fluência e deformação plástica, transporte de vapor e crescimento de grão.

1.3.1.4-Sinterização com um Líquido Reativo⁽¹³⁾

Neste mecanismo, um líquido está presente durante a sinterização e são observados os mesmos mecanismos responsáveis pela densificação presentes na sinterização por fase líquida. No entanto, o líquido muda de composição ou desaparece durante a sinterização.

1.4.CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SÓLIDOS

O movimento de portadores de carga em um sólido submetido a um campo elétrico resulta na condução elétrica. Dependendo do tipo de portador de carga, a condutividade elétrica pode ser eletrônica ou iônica. De modo geral ela é a soma destas duas contribuições, ou seja:

$$\sigma_T = \sigma_e + \sigma_i \quad (1)$$

onde σ_T é a condutividade total do material
 σ_e " " " eletrônica
 σ_i " " " iônica

1.4.1-Conductividade Eletrônica

Elétrons e buracos possuem uma mobilidade maior que os íons e portanto, mesmo livres em pequenas concentrações, contribuem para a condução elétrica.

A concentração desses portadores de cargas "livres" em materiais estequiométricos é função das massas efetivas e da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

1.4.2-Conductividade Iônica

Os íons (ou vacâncias) são portadores de carga que podem contribuir para a condução elétrica principalmente de materiais considerados isolantes.

A migração iônica é muito importante na condução elétrica de óxidos refratários. Sua presença está relacionada com a criação de defeitos intrínsecos (pares Schottky e ou Frenkel) e extrínsecos originados da presença de impurezas aliovalentes.

Para que um íon se movimente através da rede, sob a influência de um campo elétrico, é necessário que se forneça uma energia suficiente para que ele possa transpor uma barreira de potencial que separa duas posições vizinhas na rede.

Os efeitos do campo elétrico externo podem ser vistos como uma redução da energia de ativação necessária para este movimento. Essa energia pode ser de caráter térmico o que torna a condutividade uma função da temperatura.

Basicamente a condutividade em função da temperatura está dividida em 3 regiões:

Região I: (temperaturas elevadas) denominada região intrínseca, onde há a predominância de defeitos intrínsecos criados termicamente;

Região II: (temperaturas intermediárias) denominada região extrínseca, sendo a concentração de portadores de carga controlada principalmente pela presença de impurezas;

Região III: (temperaturas mais baixas) onde ocorre a precipitação de impurezas e a formação de complexos que diminuem a concentração de portadores de carga livres.

A condutividade iônica de um sólido em função da temperatura absoluta é dada pela expressão:

$$\sigma_i = \eta \left(\frac{2q^2 a^2 F}{KT} \right) \exp \left(\left(\frac{S_m}{KT} \right) - \left(\frac{E_m}{KT} \right) \right) \quad (2a)$$

onde η é a concentração de portadores de carga, S_m a entropia do defeito, E_m a energia de ativação térmica do movimento, q é a carga do portador, a é a distância inter-atômica média, F é a frequência de Debye e K a constante de Boltzmann.

Na região intrínseca, η está relacionado com a criação de defeitos intrínsecos, a partir da estatística de Boltzmann temos:

$$\eta = N \exp\left(\frac{S_f}{2K} - \frac{E_f}{2KT}\right) \quad (2b)$$

onde N é a concentração de posições iônicas, S_f a entropia de formação do defeito e E_f a energia de formação do defeito.

Na região extrínseca, η pode ser considerado constante, o que implica numa simplificação da equação (2a), ou seja:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_m}{KT}\right) \quad (3)$$

onde σ_0 é uma constante

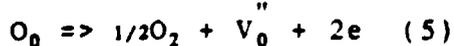
1.4.3-Condutividade nos Metais

Para sólidos metálicos a condutividade elétrica é predominantemente eletrônica, sendo os elétrons livres os responsáveis pela condução, ou seja

$$\sigma \approx \sigma_e \quad (4)$$

1.4.4-Condutividade na ZrO_2

Em zircônia pura, os principais portadores de carga são obtidos a partir da geração térmica de defeitos da forma⁽¹⁶⁾:



(nomenclatura de Kröger e Vink)

onde O_0 representa um átomo de oxigênio posicionado na rede cristalina, V_0'' uma vacância de oxigênio duplamente ionizada e "e" a carga do elétron.

Portanto para a zircônia há uma predominância de vacâncias intrínsecas de oxigênio criadas térmicamente, que são os portadores de carga majoritários responsáveis pela condutividade elétrica quando aquecida acima de 1500°C (região intrínseca).

Mesmo com a geração de portadores de carga extrinsecamente através da incorporação de íons aliovalentes, tais como Ca^{2+} ou Y^{3+} , a condutividade elétrica da zircônia aumenta substancialmente apenas para temperaturas acima de 600°C (região extrínseca), neste caso devido ao aumento da mobilidade das vacâncias de oxigênio.⁽¹⁷⁾

1.4.5-Condutividade de Materiais Compósitos

Para materiais compósitos metal/cerâmico constituídos por dispersões metálicas numa matriz isolante, a condutividade elétrica não resulta apenas da soma das contribuições eletrônica e iônica das fases metálica e isolante, mas depende da fração volumétrica e interconectividade das dispersões metálicas na matriz isolante⁽¹⁸⁾, fatores que serão estudados pela teoria da percolação e seus modelos associados.

1.5.AQUECIMENTO INDUTIVO

1.5.1 Considerações Gerais

O aquecimento por rádio frequência caracteriza-se pela geração de calor resultante da transferência de energia do campo eletromagnético aos materiais susceptíveis à rádio-frequência.

Em princípio, pode-se distinguir duas variantes do fenômeno:

(a) Aquecimento indutivo do material, quando esse é um condutor de eletricidade.

(b) Aquecimento capacitivo do material, quando esse é um dielétrico.

O aquecimento indutivo se baseia na produção de calor por correntes de Foucault (também conhecidas como correntes parasitas) e pelas perdas de histerese.

No aquecimento dielétrico, o material é colocado entre as placas de um capacitor no qual se aplica uma tensão alternada, resultando num aquecimento pelo movimento das cargas superficiais, causados pelo campo elétrico alternado. O aquecimento indutivo e capacitivo são chamados genericamente de aquecimento por rádio frequência.

O aquecimento por indução depende de um campo eletromagnético alternado, mas nem sempre de alta frequência. Sua gama de frequência pode ser considerada na faixa de 50 Hz até 10 MHz.

1.5.2 Perdas por Histerese

As perdas por histerese só ocorrem em materiais ferromagnéticos. A característica principal das substâncias ferromagnéticas é a presença de uma magnetização permanente, o que indica uma tendência natural dos momentos magnéticos de seus átomos ou moléculas alinharem-se sob suas mútuas interações.

A perda por histerese é o resultado do atrito causado pelo movimento dos domínios magnéticos, quando o material é magnetizado alternadamente.

Os domínios podem ser considerados como pequenos ímãs, os quais se orientam de acordo com o campo eletromagnético. A energia requerida para movimentá-los é convertida em calor.

No aquecimento indutivo, as perdas por corrente de Foucault são muito mais importantes do que as perdas por histerese. O aquecimento por indução é aplicado para materiais não ferromagnéticos onde perdas por histerese não ocorrem, e também para o aquecimento de materiais ferromagnéticos onde os propósitos requeiram temperaturas acima do ponto de Curie, onde não se pode contar com perdas por histerese⁽¹⁹⁾.

Neste trabalho, compósitos cerâmico/metálico são auto-aquecidos através da indução de correntes de Foucault

predominantes na transformação de energia eletromagnética em calor.

1.5.3 Perdas por Corrente de Foucault

Entende-se por correntes de Foucault (ou parasitas) correntes induzidas por um campo eletromagnético alternado em metais.

Uma vez que há uma corrente elétrica num condutor, tem-se a formação de linhas de força magnética, que originam às correntes de Foucault. Perdas por correntes parasitas ocorrem em qualquer material condutor de eletricidade colocado em um campo eletromagnético alternado⁽¹⁹⁾.

A direção do campo depende da direção da corrente. Se o sentido da corrente no condutor se tornar contrária, o campo magnético mudará sua orientação. Do mesmo modo, se a corrente é alternada o campo também é. Quando a corrente é máxima, o campo é máximo, pois ambos estão em fase. Pela lei de Lenz, as correntes de Foucault induzidas num material posicionado dentro de uma bobina, tem direção contrária à corrente da bobina. As correntes parasitas presentes num material com resistência R, gerará uma potência RI^2 a qual, por efeito Joule, dissipará na forma de calor.

1.5.4 Profundidade de Penetração

Quando uma onda eletromagnética incide na superfície de um material, a amplitude da densidade de corrente parasita I_x diminui exponencialmente dentro do material de acordo com a seguinte equação ⁽²⁰⁾

$$I_x = I_0 \cdot e^{-(2\pi/c)[\mu f/\rho]^{1/2}x} \quad (6)$$

onde I_0 é a amplitude da densidade de corrente na superfície, μ a permeabilidade magnética do material, ρ a resistividade elétrica, f a frequência da onda eletromagnética e c a velocidade da luz .

A figura I.6 mostra a variação da densidade de corrente. O eixo das ordenadas representa a razão da densidade de corrente I_x na distância x pela densidade de corrente I_0 .

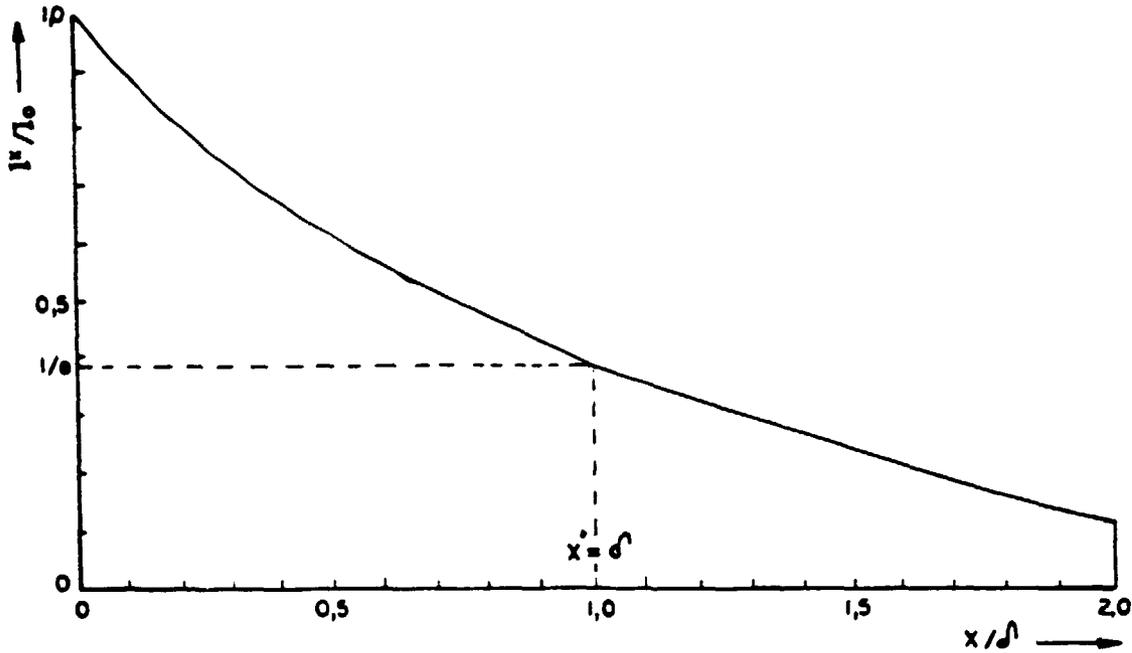


Fig.I.6-Distribuição da razão das correntes I_x/I_0 o material.

A uma dada distância x' em relação à superfície

$$x' = (1/2\pi) \cdot [\rho/\mu \cdot f]^{1/2} \quad (7)$$

a amplitude da onda incidente decai de 0.38 ($1/e$) de seu valor inicial. A magnitude da camada x' , é conhecida como profundidade de penetração e é denotada pela letra δ . Na equação (7) a frequência é dada em Hz e ρ em microhm.cm

Um exame simplificado do processo de distribuição de correntes sugerido por Steinmetz⁽²⁰⁾ é ilustrado graficamente na figura I.7.

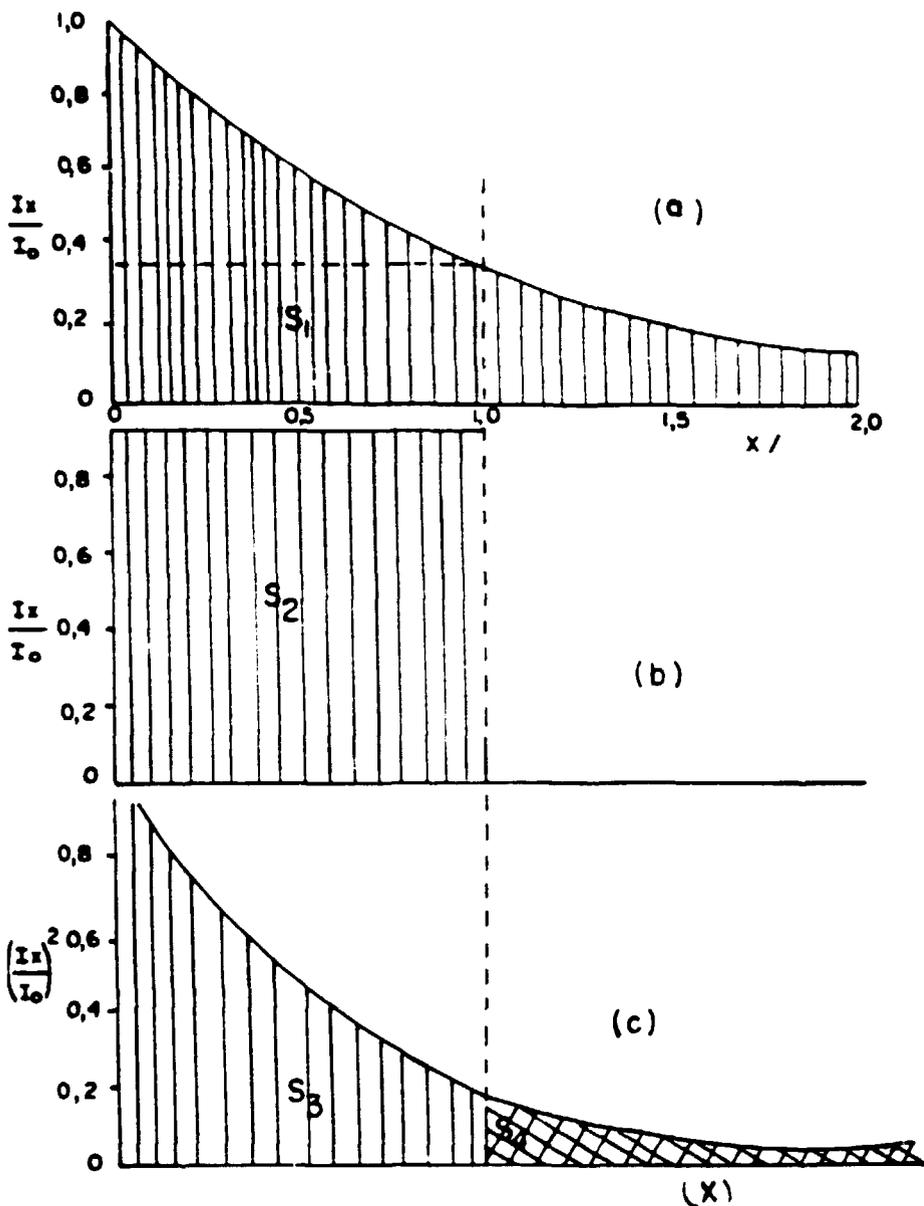


Fig. I.7-Variação na razão das correntes I_x/I_0 da superfície em direção ao centro da peça.

Na fig. I.7a e I.7b as áreas S_1 e S_2 são iguais. A quantidade de calor gerada por uma corrente passando em um metal é proporcional ao quadrado desta corrente, e a fig. I.7c mostra a razão I_x^2/I_0^2 . A área S_3 da fig I.7c é proporcional ao calor liberado na camada δ (profundidade de penetração), e a área S_4 caracteriza o calor gerado pela corrente nas camadas mais profundas. Uma observação destas áreas mostra que cerca de 90% do calor é liberado na camada δ , e só 10% nas outras camadas. Portanto, para todos os fins todo o calor é liberado dentro da profundidade de penetração estabelecida.

I.6-MODELOS TEÓRICOS USADOS PARA DESCRIÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE UM COMPÓSITO

A TEORIA DA PERCOLAÇÃO e seus modelos associados serão utilizados como tentativa de previsão e melhor entendimento da condutividade elétrica dos materiais compósitos.

Serão abordados A EQUAÇÃO DO MEIO EFETIVO DE BRUGGEMAN, TEORIA DA PERCOLAÇÃO, A EQUAÇÃO GERAL DO MEIO EFETIVO (G.E.M.), E O MODELO DE LANDAUER.

I.6.1-Equação do Meio Efetivo

Na teoria do meio efetivo⁽²¹⁾, cada grão (elipsoidal ou esférico) num compósito binário é circundado por um meio de condutividade (σ_m). Na fig.1.8 apresentamos possibilidades de distribuição de grãos isolantes numa matriz condutora.

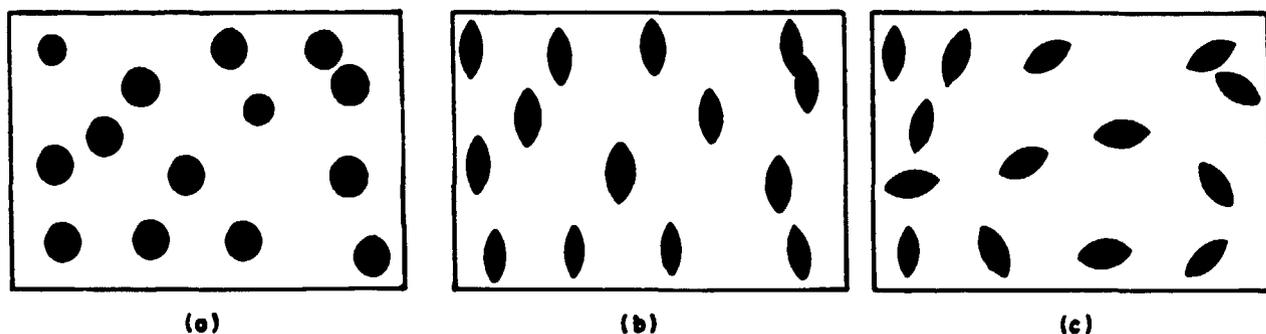


Fig. 1.8 grãos isolantes dispersos numa matriz condutora

(a) grãos isolantes esféricos

(b) " " elipsóides orientados

(c) " " " não orientados

Em termos de padrão de conectividade (V. Apêndice A1) este exemplo de compósito é 3-0, que é o caso de um condutor tridimensional com aglomerados de grãos isolantes não conectados dispersos numa matriz condutora. A condutividade (σ_m) deste meio compósito pode ser escrita como;

$$\sigma_m(f) = \sigma_h \cdot (1 - 3/2 \cdot f) \quad \text{para grãos esféricos} \quad (8a)$$

$$\sigma_m(f) = \sigma_h \cdot [1 - f/(1-L_f)] \quad \text{elipsóides orientados} \quad (8b)$$

$$\sigma_m(f) = \sigma_h \cdot (1 - m_f \cdot f) \quad \text{elipsóides não orientados} \quad (8c)$$

sendo:

σ_m a condutividade do meio compósito

σ_h " " da fase condutora

f a fração volumétrica da fase isolante

L_f o coeficiente de desmagnetização para o elipsóide orientado na direção d corrente.

$$m_f = 1/(1-L_f)$$

Quando a condutividade da fase isolante é muito baixa, ou seja $\sigma_i \approx 0$, a expressão usada para um condutor perfeito é :

$$\rho_m(\phi) = \rho_h \cdot (1 - 3\phi) \quad \text{grãos esféricos} \quad (9a)$$

$$\rho_m(\phi) = \rho_h \cdot (1 - \phi/L_\phi) \quad \text{" elipsóides orientados} \quad (9b)$$

$$\rho_m(\phi) = \rho_h \cdot (1 - m_\phi/\phi) \quad \text{" elipsóides não orientados} \quad (9c)$$

Aqui ρ_m é a resistividade do meio, ρ_h a resistividade da fase condutora ($\rho_h = 1/\sigma_h$), ϕ a fração volumétrica da fase condutora $\phi = (1-f)$, L_ϕ o coeficiente de desmagnetização e $m_\phi = 1/(1-L_\phi)$. Este tipo de compósito têm um padrão de interconectividade 0-3.

As equações (8) e (9) são válidas para valores de ϕ e f acima de 0.10, como mostrados nos cálculos realizados por Meredith⁽²²⁾.

Bruggeman⁽²¹⁾ formulou suas equações para um meio simétrico, idealizando que dentro do compósito os elipsóides estivessem orientados em filas, formando uma cadeia infinita. A orientação dos elipsóides é determinada por uma base aleatória e pela razão volumétrica entre as fases de condutividades σ_h e σ_l e frações volumétricas f de σ_l e ϕ de σ_h . Onde σ_l é condutividade da fase isolante.

A equação para a condutividade de um meio compósito simétrico, para elipsóides orientados é

$$f \cdot (\sigma_l - \sigma_m) / [\sigma_l + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m] + (1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m) / [\sigma_h + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m] = 0 \quad (10)$$

O termo $(1-L)/L$ é muitas vezes representado como $f_c/(1-f_c)$ ou $(1-\phi_c)/\phi_c$, onde $f_c=1-\phi_c$ e ϕ_c é a fração volumétrica crítica ou limiar de percolação.

Se $\sigma_l \neq 0$, a eq.(10) pode ser escrita como (V. Apêndice B1).

$$\sigma_m = \sigma_h \cdot [1 - f / (1 - L_f)] \quad (11)$$

A equação acima é usada para elipsóides orientados, e no caso de uma transição metal-isolante temos $f=1-L_f$ ou seja $\sigma_l \neq 0$ ou $\sigma_l = 1/\rho_{l \rightarrow \infty} = 0$, que é o caso de um material isolante onde a resistividade é muito alta. A eq.(10) também pode ser escrita em termos da resistividade ρ_h e da fração volumétrica ϕ . Impondo a condição de $\rho_{l \rightarrow \infty}$ temos; (Ver Apêndice B1)

$$\rho_m = \rho_h \cdot (1 - \phi / L_\phi) \quad (12)$$

Para a eq.(12) a fração volumétrica crítica ϕ_c é L_ϕ quando $\rho_m \neq 0$, ou $1/3$ para esferas. Note que para a simetria de Bruggemen o padrão de conectividade é 3-3 gerando novamente uma cadeia de elipsóides.

As eqs.(11) e (12) podem ser usadas para a análise de resultados experimentais, mesmo sabendo-se que partiu-se da hipótese de um compósito formado por uma cadeia infinita de

elipsóides, o que não se verifica na prática. Um meio assimétrico de Bruggeman pode ser visualizado como sendo produzido por grãos elipsóidais recobertos por uma segunda fase, como ilustrado para o caso de esferas na fig.1.9 .

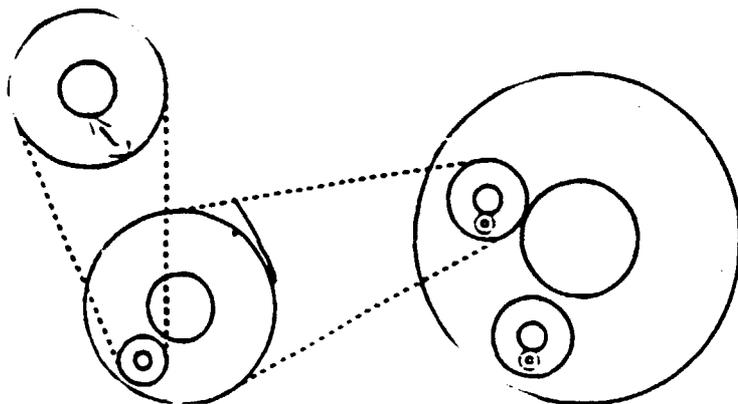


Fig.1.9 Meio Assimétrico de Bruggeman construído por esferas recobertas circunscritas.

Um meio composto pode ser visualizado como formado por uma matriz de uma das fases com partículas de uma segunda fase dispersa em seu interior. A equação completa do Meio Assimétrico de Bruggeman nos casos onde ambas as fases são finitas, foi definida por Meredith⁽²²⁾ e Landauer⁽²³⁾, bem como numa base mais rigorosa por Sen e colaboradores⁽²⁴⁾.

Quando a condutividade da fase isolante no composto é muito baixa ($\sigma_i \approx 0$), a equação do Meio Assimétrico de Bruggeman é expressa por:

$$\sigma_m = \sigma_h \cdot (1 - f)^{1/(1-L_f)} \quad \text{p/ elipsóides orientados} \quad (13a)$$

$$\sigma_m = \sigma_h \cdot (1 - f)^{m_f} \quad \text{p/ elipsóides não orientados} \quad (13b)$$

onde f é a fração volumétrica de um isolante altamente disperso. Em termos de conectividade, esta situação é 3-0 para $f < 1.0$.

A Equação do Meio Assimétrico de Bruggeman é principalmente usada para dispersões com padrões de conectividade (3-0 ou 0-3) ou como modelo de percolação para o estudo de

lençóis fráticos⁽²⁴⁾.

1.4.2-Teoria da Percolação

A TEORIA DA PERCOLAÇÃO descreve as mudanças de fases num sistema físico, o termo percolação significa filtragem, passagem de um líquido através de interstícios. Da teoria da percolação^(18,21) resulta uma equação fenomenológica para a condutividade de um compósito. Embora a mesma tenha sido desenvolvida para descrever sistemas de rede regulares, pode ser usada para estudo de sistemas reais, tais como ligas metálicas-óxidos, polímeros, compósitos e outros.

A Teoria da Percolação foi desenvolvida para sistemas onde uma das fases é altamente resistiva e a outra é altamente condutiva, ou seja nos limites extremos onde $\rho_1=(1/\sigma_1)\rightarrow\infty$ ou $\sigma_2=(1/\rho_2)\rightarrow\infty$, o que desvia substancialmente dos sistemas reais. As limitações da Teoria da Percolação foram estudadas com detalhes por Straley⁽²⁵⁾ e revisadas por Landauer⁽²⁶⁾.

Uma rede regular pode ser considerada como formada por sítios e ligações. Os sítios e as ligações estão relacionadas aleatoriamente com uma probabilidade P_c para cada sítio ou ligação, como ilustrado na fig 1.10, para o caso de uma rede bidimensional quadrada.

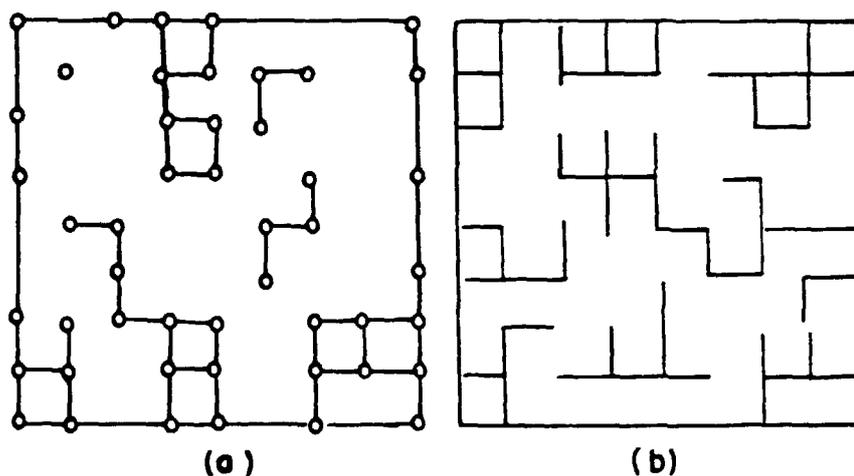


Fig.1.10 (a) Aglomerados de sítios. (b) Aglomerados de ligações

Note que todos os sítios são ligados a outros adjacentes com probabilidades "P" entre 0 e um valor crítico P_{cs} (para sítios) e P_{cb} (para ligações). A fig.I.10 mostra a formação de aglomerados finitos, isto porque as ligações abertas são condutoras e as fechadas isolantes. O interior da rede é perfeitamente isolante.

Quando uma rede muito grande (infinita por hipótese) é formada, há uma certa probabilidade (P_{cs} ou P_{cb}) de ocorrer percolação, isto porque há uma condutividade no interior da rede. A probabilidade (P_{cs} ou P_{cb}) para a condutividade do meio (σ_m) é dada pela relação $(P-P_{cs})^t$ para sítios ou $(P-P_{cb})^t$ para ligações, onde P_{cs} e P_{cb} são as probabilidades críticas ou limiares de percolação. Para redes tridimensionais valores de "t" entre 1.65 e 2.0 são os mais usuais⁽²⁷⁾.

Para cada tipo de rede há um único valor de P_{cs} ou P_{cb} . Exemplos são dados na Tabela I.1.

REDES	P_{cb}	P_{cs}	Z	V	$Z \cdot P_{cb}$	$\phi = V \cdot P_{cs}$
fcc	0.119	0.128	12	0.7405	1.43	0.147
bcc	0.179	0.245	8	0.6802	1.43	0.167
sc	0.247	0.311	6	0.5236	1.48	0.163
diamante	0.388	0.428	4	0.3401	1.55	0.146

Tab.I.1- Parâmetros críticos de percolação para alguns tipos de redes.

onde

fcc-rede cubica de face centrada

bcc- " " " corpo "

Z -fator de preenchimento

V -numero de coordenação

Para r edes tridimensionais P_{ca} e P_{cb} t em sido determinados com razo avel precis ao por simulações⁽²⁸⁾. A Tabela I.1 apresenta os fatores de preenchimento (filling factor, V) e o número de coordenação (Z) para cada r ede.

A mesma tabela nos mostra que o produto $Z \cdot P_{cb} \approx 1.5$ e o produto $v \cdot P_{ca} \approx 0.16$, para todos os casos. O produto $Z \cdot P_{cb} = Z_c$   o número crítico de ligações por sítio onde a percolação ocorre. O produto $Z \cdot P_{ca} = \phi_c$ pode ser considerado como a função volumétrica crítica para uma r ede tridimensional.

Considerando uma r ede regular em que os sítios são aleatóriamente ocupados com uma probabilidade P_{ca} por grãos condutores distribuidos numa matriz isolante, a probabilidade de cada grão vizinho estar ligado   P_{cb} . Neste caso a dificuldade é determinar a razão de P_{ca} e P_{cb} para que o caminho de condução seja formado por grãos interconectados. A partir deste ponto o sistema passa a conduzir.

Para sistemas tridimensionais ϕ_c representa o número de contactos por grãos condutores que é de aproximadamente 1.5⁽²¹⁾. Este número concorda com o resultado obtido para o produto $Z \cdot P_{cb}$ (V.Tab.I.1).

Num meio contínuo, a teoria da percolação prediz que na transição isolante-metal ou condutor-perfeitamente condutor, a condutividade é dada pela equação de percolação;

$$\sigma_n \propto [(1-f)/f_c]^t \quad (14)$$

$$\sigma_n \propto [(1-\phi)/\phi_c]^t \quad (15)$$

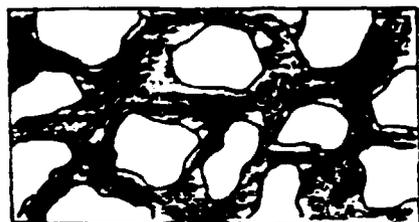
A eq. (14) aplica-se para um sistema metal-óxido metálico

A eq. (15) aplica-se para uma fase supercondutora dispersa num metal

Embora os valores de "t" geralmente variem dentro de uma faixa de 1,65 a 2,0, para alguns casos $t > 2,0$. Valores de $t > 2,0$ ocorrem quando as partículas condutoras apresentam formas geométricas regulares. Carmona e outros⁽²⁹⁾ obtiveram valores de $t \approx 3,1$ para grãos de grafite em polímeros; Deprez e Maclachlan⁽³⁰⁾ obtiveram valores de $t \approx 2,8$ para misturas a base de grafite; e Balberg⁽²⁷⁾ obteve valores de $t > 4,0$ estabelecendo uma correlação entre a estrutura e a condutividade do compósito utilizando o efeito tunel como explicação para a não universalidade dos valores de "t". Convém ressaltar que a teoria da percolação não apresenta resultados satisfatórios próximo do limiar de percolação⁽²¹⁾. Como tentativa para contornar esta dificuldade, uma nova equação foi desenvolvida, denominada de Equação Geral do Meio Efetivo (G.E.M.)⁽²¹⁾.

1.4.3-Equação Geral do Meio Efetivo (G.E.M.)

A condutividade de alguns meios compósitos podem ser representados como na Figura I.11.



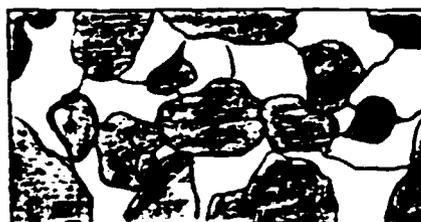
(a)



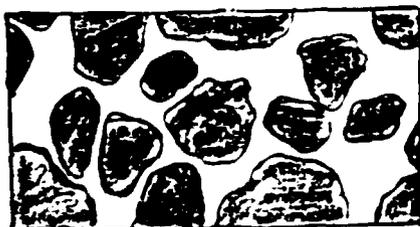
(b)



(c)



(d)



(e)

■ CONDUTOR
□ ISOLANTE

Fig.I.11-representação esquemática dos tipos de compósitos estudados. A G.E.M. é aplicada aos casos (b) e (d).

Fig.11a fase condutora envolve a fase isolante

Fig.11e temos o caso inverso da Fig.1.11a

Fig.11c nenhuma das fases se recobrem, temos um meio simétrico

Figs.11b e 11d temos casos intermediarios.

Quando $\sigma_1 \neq 0$ para um compósito do tipo (I.11b), temos

$$\sigma_n = \sigma_h \cdot [(1-f/f_c)]^{(f_c/(1-L_f))} \text{ para elipsóides orientados (16a)}$$

$$\sigma_n = \sigma_h \cdot [(1-f/f_c)]^{m_f \cdot f_c} \text{ para elipsóides não orientados (16b)}$$

$$\sigma_n = \sigma_h \cdot [(1-f/f_c)]^t \text{ nos casos gerais (16c)}$$

Esta equação foi proposta e usada por Mclachlan⁽³¹⁾.

A eq.(16a) reduz-se para a equação de um meio simétrico de Bruggeman quando $f_c=1-L_f$ e para o assimétrico quando $f_c=1$. A eq.(16a) também é válida próxima ou acima do limiar de percolação.

Para o compósito descrito na fig.(I.11d), com $\rho_1 \neq 0$, temos

$$\rho_n = \rho_h \cdot [(1-\phi/\phi_c)]^{\phi_c/\phi} \text{ para elipsóides orientados (17a)}$$

$$\rho_n = \rho_h \cdot [(1-\phi/\phi_c)]^{m_\phi \cdot \phi_c} \text{ para elipsóides não orientados (17b)}$$

$$\rho_n = \rho_h \cdot [(1-\phi/\phi_c)]^t \text{ nos casos gerais (17c)}$$

A equação acima tem a formulação matemática da teoria da percolação.

O expoente "t" das equações (16c) e (17c) é calculado por

$$t = f_c/(1-L_f) = \phi_c/L_\phi \text{ ou } t = m_f \cdot f_c = m_\phi \cdot \phi_c \quad (18)$$

que também pode ser resolvido com a relação

$$f_c = 1 - \phi_c \text{ para resultar (V. Apêndice B2)}$$

$$\phi_c = (L_\phi \cdot f_c)/(1-L_f) \text{ e } f_c = 1 - (L_\phi \cdot f_c)/(1-L_f)$$

Substituindo ambas em (18) temos

$$t = (m_f \cdot m_\phi)/(m_f + m_\phi) \quad (19)$$

Estas equações, em princípio, podem ser usadas para produzir deduções sobre distribuições espaciais de partículas esféricas em compósitos. Valores de m_f e m_ϕ são apresentados no gráfico da Fig.1 da ref.31. Os resultados obtidos por simulações das equações (17) e (18)^(31,32) diferenciam dos resultados experimentais, principalmente abaixo do limiar de percolação.

A G.E.M. foi formulada a partir das equações (16) e (17). Esta equação é

$$f \cdot (\sigma_1^{1/t} - \sigma_m^{1/t}) / (\sigma_1^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}) + (1-f) \cdot (\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t}) / ((\sigma_h^{1/t} + A\sigma_m^{1/t})) = 0 \quad (20)$$

A constante A é definida por

$$A = (1 - \phi_c) / \phi_c = f_c / (1 - f_c) = (1 - L_f) / L_\phi = m_\phi / m_f$$

A G.E.M. reduz-se para a equação simétrica de Bruggeman quando $L_f = L_\phi$ e $t=1$.

Muito embora a G.E.M. fosse desenvolvida a partir da interpolação da Equação do meio Efetivo de Bruggeman com a Teoria da Percolação, pode-se demonstrar que a mesma corresponde a interpolação das duas equações da percolação (Equações (14) e (15)). A equação G.E.M. (20) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} & f \cdot (\sigma_1^{1/t} - \sigma_m^{1/t}) / (\sigma_1^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}) + (1-f) \cdot (\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t}) / ((\sigma_h^{1/t} + A\sigma_m^{1/t})) = 0 \\ & = \phi \cdot (\rho_m^{1/t} - \sigma_1^{1/t}) / (\rho_m^{1/t} + A\rho_1^{1/t}) + (1-\phi) \cdot (\rho_m^{1/t} - \rho_h^{1/t}) / ((\rho_m^{1/t} + A\rho_h^{1/t})) \end{aligned} \quad (21)$$

Considerando $\sigma_1 \neq 0$ no lado esquerdo e $\rho_1 \neq 0$ no lado direito, a equação (21) resulta em (V.Apêndice B3):

$$\sigma_m = \sigma_h \cdot [(1-f/f_c)]^t \quad (22)$$

$$\rho_m = \rho_h \cdot [(1-\phi/\phi_c)]^t \quad (23)$$

que são as equações clássicas da teoria da percolação.

1.4.4-Modelo de Landauer

Para construir seu modelo, Landauer^(6.33) considerou um compósito bifásico onde grãos metálicos estivessem circundados por grãos de ambas as fases, apresentando com isso uma condutividade média uniforme (σ_{\square}) que seria a condutividade do compósito. Este modelo apresentou excelentes resultados na previsão do comportamento da condutividade elétrica do compósito TiCn-ZrO₂⁽⁶⁾. Neste modelo, a condutividade elétrica do compósito σ_{\square} é expressa por

$$\sigma_{\square} = 1/4 \cdot [A + (A^2 + 8 \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2)^{1/2}] \quad (24)$$

onde:

$$A = (3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1 + (3 \cdot V_2 - 1) \cdot \sigma_2$$

sendo:

σ_1 = condutividade elétrica da fase 1

σ_2 = condutividade elétrica da fase 2

V_1 = fração volumétrica da fase 1

V_2 = fração volumétrica da fase 2

Se a fase 1 é condutora e a fase 2 isolante, então a equação pode ser simplificada (V. Apêndice B3)

$$\sigma_{\square} = \sigma_1 \cdot (3 \cdot V_1 - 1) / 2 \quad \text{para } \sigma_1 \gg \sigma_2 \quad (25)$$

A principal desvantagem do modelo de Landauer (quando $\sigma_1 \gg \sigma_2$) é a falsa previsão para frações volumétricas abaixo do limiar de percolação, ou seja, para $V_1 = 1/3$ resulta em $\sigma_{\square} = 0$ (eq.25), o que não é observado experimentalmente, visto que existe condutividade elétrica não nula abaixo do limiar de percolação.

1.5-OBJETIVOS

Face a produção de zircônia em escala piloto no IPEN, e a disponibilidade nacional de nióbio e titânio, os sistemas zircônia-nióbio e zircônia-titânio são candidatos em potencial para uso como cadinhos em fornos de indução à vácuo. A elaboração de compósitos, a partir destes componentes, possibilitaria um material sensível a um auto-aquecimento em resposta ao campo eletromagnético.

O pré-aquecimento da zircônia favoreceria seu uso como material susceptor de rádio frequência a partir da temperatura ambiente.

Portanto este trabalho têm como objetivos investigar os efeitos da adição de dispersões metálicas de nióbio e titânio na resistividade elétrica da zircônia à temperatura ambiente e sua resposta em situ à rádio frequência.

II-PARTE EXPERIMENTAL

II.1-PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Compósitos de ZrO_2 -Nb e ZrO_2 -Ti na forma de pastilhas foram confeccionados a partir de pós de zircônia obtidos da calcinação a $900^\circ C/1h$ de hidróxido de zircônio em solução de sulfato de amônia, adicionando-se posteriormente na forma de pó 6% em mol de magnésia^{**}, e titânio^{***} ou nióbio^{****} em concentrações previamente escolhidas.

Foram feitas análises por espectrografia de emissão dos materiais utilizados neste trabalho, para se determinar os teores de impurezas. A tabela II.1 mostra os resultados obtidos das análises espectrográficas em ZrO_2 nominalmente puro, notando-se que os elementos silício e magnésio estão presentes em teores significativos. A tabela II.2 mostra os resultados obtidos com a mesma técnica para MgO, onde cálcio e ferro estão presentes em concentrações significativas. As tabelas II.3 e II.4 mostram respectivamente os resultados para pós de Nb e Ti, onde no caso do Nb, zinco e titânio são impurezas significativas e para Ti, zinco, ferro e fósforo apresentam-se com teores significativos.

Para a preparação dos compósitos foram utilizadas duas metodologias, descritas abaixo.

II.1.1-Metodologia I (MET. I)

Pós de ZrO_2 e MgO foram misturados em água deionizada durante 10 min usando um misturador tipo turbula[#]. A seguir realizou-se uma secagem em estufa a $100^\circ C/24h$.

Pastilhas de zircônia-6% mol magnésia foram previamente compactadas com pressão de 0,5 ton durante 15s, calcinadas a $1000^\circ C/1h$ e trituradas em amofariz de ágata.

O pó de zircônia-magnésia assim obtido foi misturado a seco com pós de nióbio e titânio em frações volumétricas de 0,1 a 0,5 no mesmo misturador durante 10 min.

*procedência Ipen lote 0688 **procedência C. Erba

***procedência Anidrol Prods.Quimicos

**** procedência F.T.I. Lorena

Turbula TC2 manufaturado por Swiss Electrotechnical Institution

Procedeu-se então a uma compactação unidirecional, utilizando-se uma prensa hidráulica de ação simples e matriz flutuante aplicando-se pressão de 2.0 ton durante 15s numa matriz com diâmetro interno de 12 mm. A lubrificação foi efetuada utilizando-se estearato de zinco. Obteve-se pastilhas com espessuras aproximadas de 2 mm.

II.1.2-Metodologia II (MET. II)

Pós de ZrO_2 e MgO foram misturados utilizando-se o mesmo procedimento da metodologia I.

Pastilhas de zircônia-6% mol magnésia foram previamente compactadas com pressão 0.5 ton durante 15s, submetidas a tratamento térmico a $1600^{\circ}C/2h$ ao ar e resfriadas rapidamente à temperatura ambiente, seguindo-se de moagem em moinho de bolas de alumina por 4 h.

O pó de zircônia-magnésia assim obtido foi misturado a seco com pós de nióbio e titânio utilizando-se do mesmo procedimento anterior.

Realizou-se então uma primeira compactação utilizando-se pressão de 1,0 ton durante 15s numa matriz de diâmetro 12 mm. Em seguida, as pastilhas foram trituradas em amofariz de ágata, misturadas por 10 min e novamente compactadas com pressão de 2,0 ton/15s na mesma matriz. Obteve-se pastilhas com espessuras aproximadas de 4 mm.

A densificação das pastilhas foram obtidas através da sinterização a vácuo (10^{-5} Torr.) à temperatura de $1600^{\circ}C/1h$, utilizando-se um sistema de vácuo Edwards acoplado a uma mufla de alta alumina inserida num forno elétrico tipo caixote.

Nas Figuras II.1 e II.2 são mostrados os fluxogramas detalhando os roteiros experimentais seguidos para obtenção dos compósitos $(ZrO_2)_{(1-x)}Ti_x$ e $(ZrO_2)_{(1-x)}Nb_x$ onde x varia de 0,1 a 0,5.

ELEMENTO	TEOR ($\mu\text{g/g}$)
B	1,0
P	40,0
Fe	40,0
Cr	10,0
Ni	2,0
Zn	20,0
Si	160,0
Al	20,0
Mn	1,0
Mg	200,0
Pb	2,5
Sn	2,5
Bi	2,5
Cu	5,0
Na	30,0

Tab.II.1 Concentração de impurezas em ZrO_2 detectadas por espectrografia de emissão.

ELEMENTO	TEOR ($\mu\text{g/g}$)
P	0,4
Fe	80,0
Cr	20,0
Ni	20,0
Zn	40,0
Si	35,0
Al	20,0
Mn	10,0
Pb	4,0
Sn	4,0
Cu	8,0
Ca	100,0
Sb	10,0

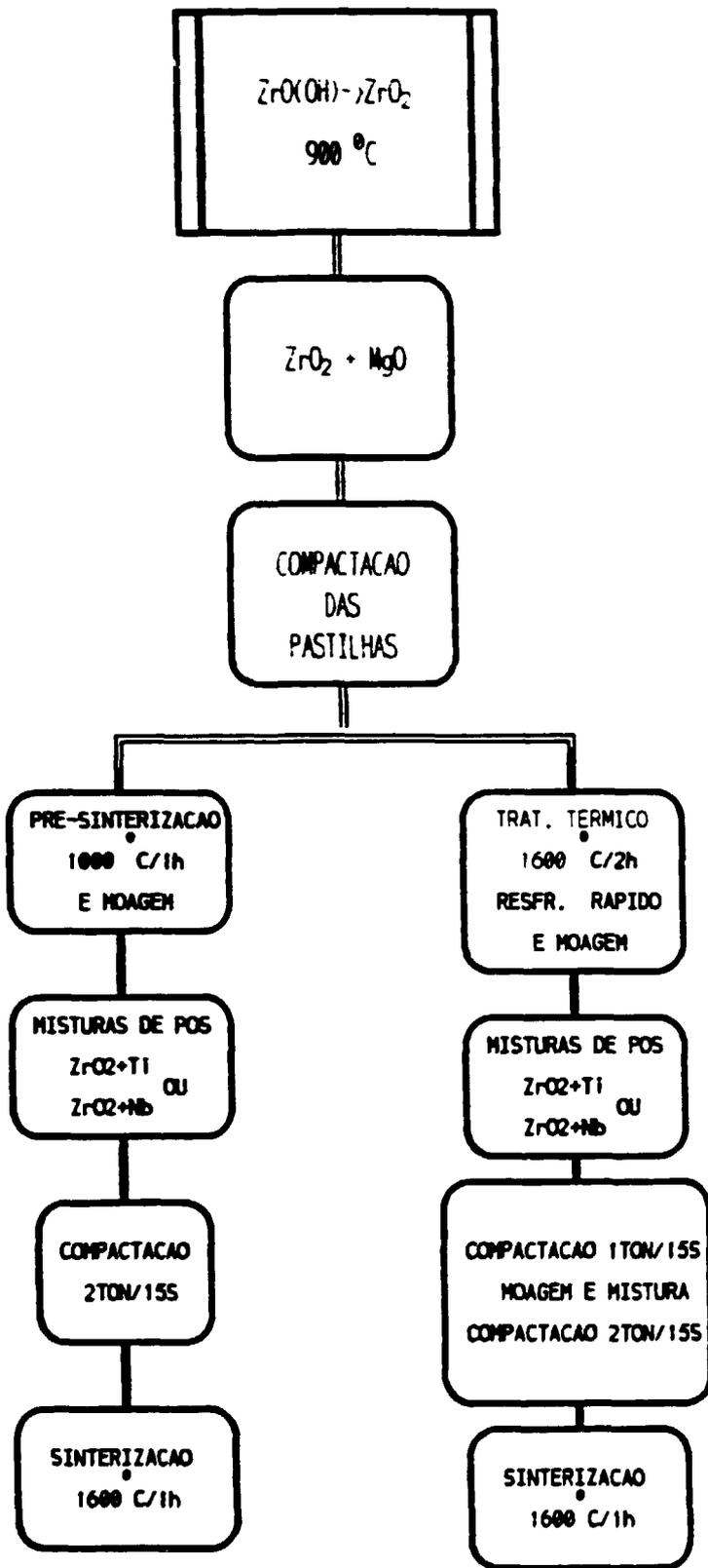
Tab.II.2 Concentração de impurezas em MgO detectadas por espectrografia de emissão.

ELEMENTO	TEOR ($\mu\text{g/g}$)
Fe	3,3
Cr	6,5
Ni	6,5
Zn	200,0
Si	8,5
Al	3,5
Mn	2,0
Mg	6,5
Pb	6,5
Sn	4,0
Bi	2,0
V	4,0
Cu	2,0
Co	6,5
Ca	3,5
Ti	300,0

Tab.II.3 Concentração de impurezas em Nb detectadas por espectrografia de emissão.

ELEMENTO	TEOR ($\mu\text{g/g}$)
B	6,0
P	300,0
Fe	150,0
Cr	9,0
Ni	9,0
Zn	300,0
Si	10,0
Al	10,0
Mn	3,0
Mg	9,0
Pb	9,0
Sn	6,0
Bi	3,0
V	6,0
Cu	9,0
Ca	20,0

Tab.II.4 Concentração de impurezas em Ti detectadas por espectrografia de emissão.



Fluxogramas dos roteiros experimentais seguidos para obtenção dos compósitos $(1-x)ZrO_2(x)Ti$ e $(1-x)ZrO_2(x)Nb$.

Para simplificação assumiremos a notação ZrO_2 representando a mistura ZrO_2 -6% mol MgO.

Foram feitas análises sedigráficas dos pós cerâmicos ZrO_2 , Ti e Nb. Para estas análises foi utilizado um sedígrafo Micromeritics modelo 5100. Este instrumento permite a determinação da distribuição do tamanho de partículas entre $0,1\mu m$ e $300\mu m$.

Na análise sedigráfica utiliza-se o princípio da sedimentação, usando-se o fato de que a velocidade de equilíbrio de uma partícula num líquido viscoso depende da ação da força gravitacional, no qual o movimento da partícula pode ser expresso pela lei de Stokes.

Para partículas esféricas, a lei de Stokes é expressa por $D = K \cdot V^{1/2}$

$$\text{onde } K = \left[18 \cdot \frac{\eta}{(\rho - \rho_0) \cdot g} \right]^{1/2} \quad (26)$$

sendo:

D- diâmetro da partícula

V- velocidade de equilíbrio de sedimentação

ρ - densidade, η - viscosidade

ρ_0 - densidade do líquido dispersante

g - aceleração da gravidade

Para realizar a análise sedigráfica adiciona-se a um líquido adequado ao material a ser analisado e mantém-se esta mistura dispersa utilizando-se ultrassom e agitação mecânica. Um feixe de raios-X atravessa esta mistura e é medido após sua dispersão. A distribuição do tamanho de partículas é calculada por meio dos valores medidos da razão de transmissão da célula contendo o material, e os valores de transmissão da célula que contém somente o líquido dispersante.

As suspensões para análises sedigráficas foram feitas usando-se água deionizada e pirofosfato de sódio como agente dispersante para o caso da zircônia, etileno glicol em concentração de 70% para partículas de Ti e n-Butanol para partículas de Nb.

Na figura II.3 é mostrada a distribuição do tamanho de partículas obtida por análise sedigráfica para ZrO_2 processado pela metodologia I, onde observa-se uma distribuição de partículas com dimensões variando de 1.0 a 30.0 μm .

Na figura II.4 é mostrada a distribuição do tamanho de partículas obtida por análise sedigráfica para ZrO_2 preparado pela metodologia II, onde observa-se uma distribuição de partículas com dimensões variando de 1.0 a 20,0 μm .

Na figura II.5 é mostrada a distribuição do tamanho de partículas do pó de Ti, observando-se diâmetro médio equivalente de 30 μm .

Na figura II.6 é mostrada a distribuição do tamanho de partículas do pó de Nb, observando-se diâmetro médio equivalente de 42.04 μm .

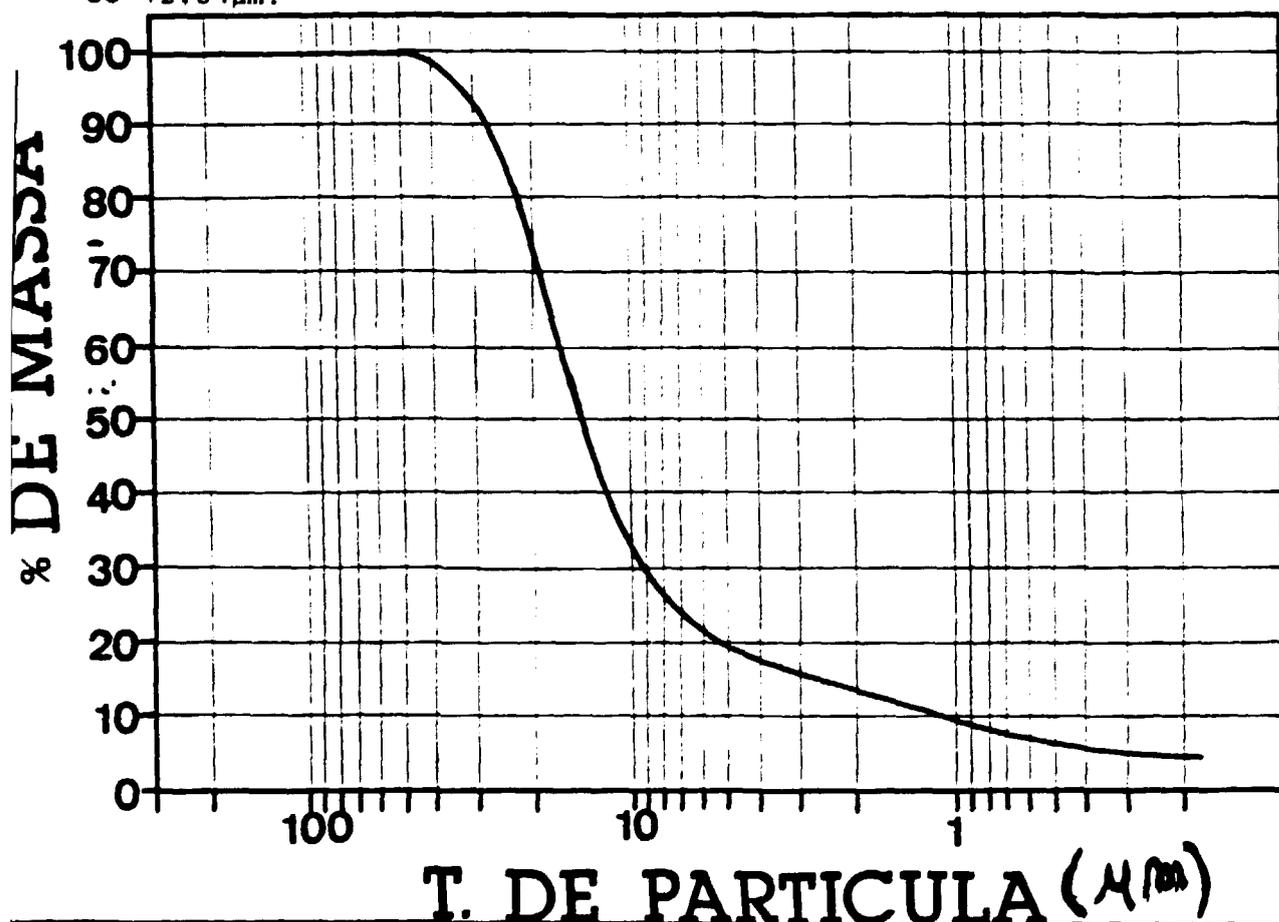
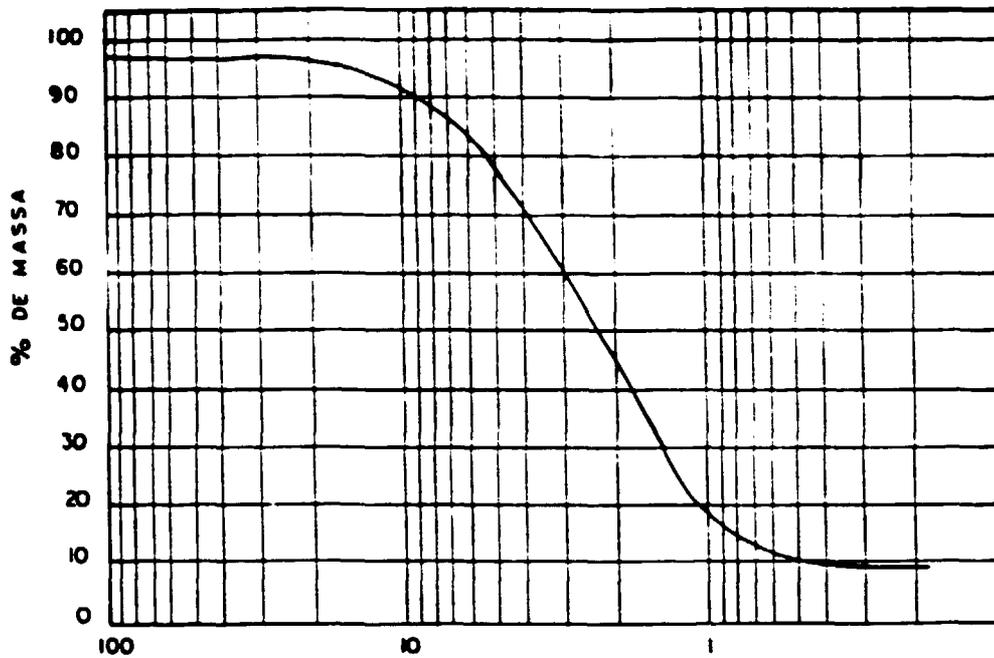
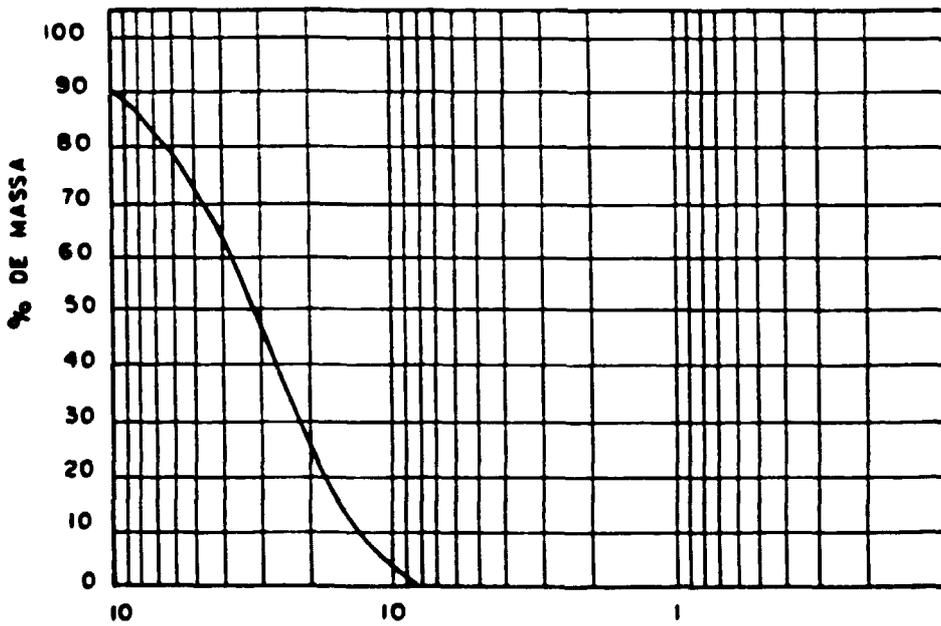


Figura II.3 -Distribuição do tamanho de partícula obtido por análise sedigráfica do pó de ZrO_2 (Met.I).



T. DE PARTÍCULA (μm)

Figura II.4 -Distribuição do tamanho de partícula obtido por análise sedigráfica do pó de ZrO_2 (Met. II).



T. DE PARTÍCULA (μm)

Figura II.5 -Distribuição do tamanho de partícula obtido por análise sedigráfica do pó de Ti.

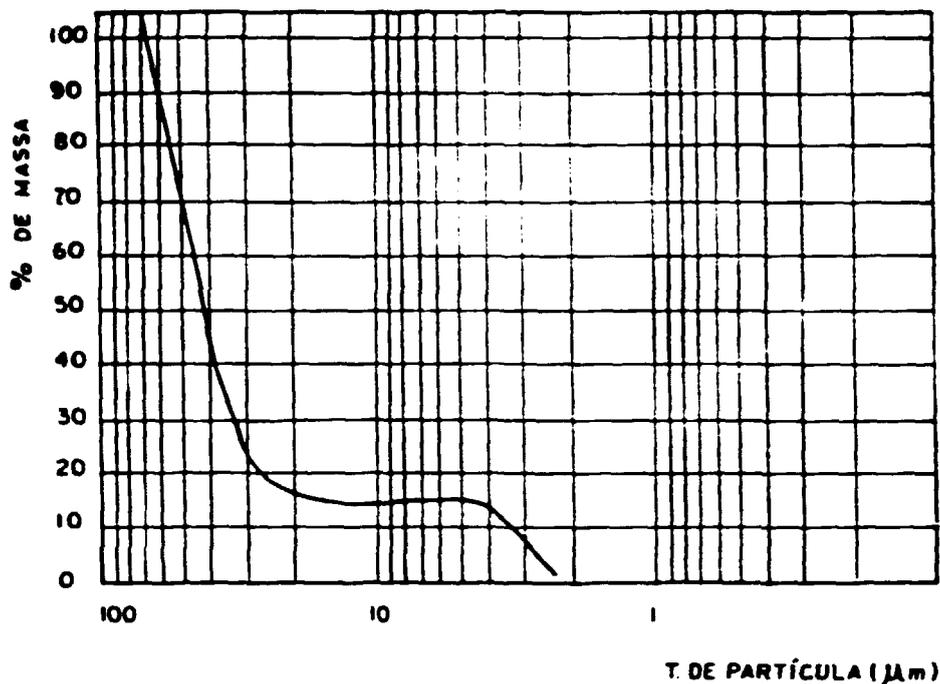


Figura 11.6 - Distribuição do tamanho de partícula obtido por análise sedigráfica do pó de Nb.

11.2 DETERMINAÇÃO DAS DENSIDADES GEOMÉTRICA E HIDROSTÁTICA

Foram determinadas as densidades geométrica e hidrostática das amostras antes e após a sinterização.

A densidade geométrica é definida como sendo o quociente da massa do corpo pelo seu volume externo. Para cálculo do volume, as dimensões das amostras foram medidas com um micrômetro, com precisão de 0,001 mm.

A massa foi determinada utilizando-se uma balança analítica Mettler modelo H 315 .

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 foram imersas em água em ebulição durante duas horas a fim de que os poros abertos sejam totalmente preenchidos.

As densidades das amostras foram então determinadas utilizando-se a seguinte equação :

$$d = \frac{M_c \cdot D}{(M_\mu - M_i)} \quad (27)$$

onde: d = densidade da amostra

M_c = massa da amostra seca

M_i = massa da amostra imersa em água

M_μ = massa da amostra úmida

D = densidade da água na temperatura em que foi feita a medida.

II.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS - X

A identificação das fases presentes no ZrO₂ e respectivos compósitos foi feita através de difratometria de raios-X, utilizando-se 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 λ = 0,15418 nm. Os métodos de difração (raios-x, nêutrons e elétrons) são de grande importância na análise microestrutural. Esses métodos fornecem informações a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristalitos.

II.4-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para se verificar a forma e distribuição das partículas de Nb e Ti na matriz de ZrO₂, e do tamanho médio de grão, foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura Phillips Modelo XL30 e o JEOL modelo JXA 6400.

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. Afim 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 são captados por um sistema coletor, acoplado a um amplificador de sinais resultando num sinal eletrônico. São observadas superfícies polidas, tendo-se a descrição qualitativa dos diferentes microconstituintes, e superfícies fraturadas, obtendo-se o tamanho médio de grão.

II.4.1-Preparação das Amostras para Análise Microestrutural

As amostras de compósitos do tipo $(1-x)ZrO_2 \cdot (x)Ti$ e $(1-x)ZrO_2 \cdot (x)Nb$ foram embutidas a frio com material polimérico, e polidas numa politriz Panamba D9-9U manualmente, utilizando-se sucessivamente pastas de diamante com a seguinte granulometria, $15\mu m$, $9\mu m$, $6\mu m$, $3\mu m$ e $1\mu m$.

Foi feito ataque térmico nas amostras por meio de um Forno de Indução Eletromagnética com atmosfera controlada de argônio ($1500^{\circ}C / 20 \text{ min.}$), para revelar as suas características microestruturais. Em seguida, depositou-se uma fina camada de ouro nas amostras pela técnica de sputtering. As amostras foram recobertas a fim de se evitar a deflexão do feixe eletrônico por carregamento eletrostático.

II.5-MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA

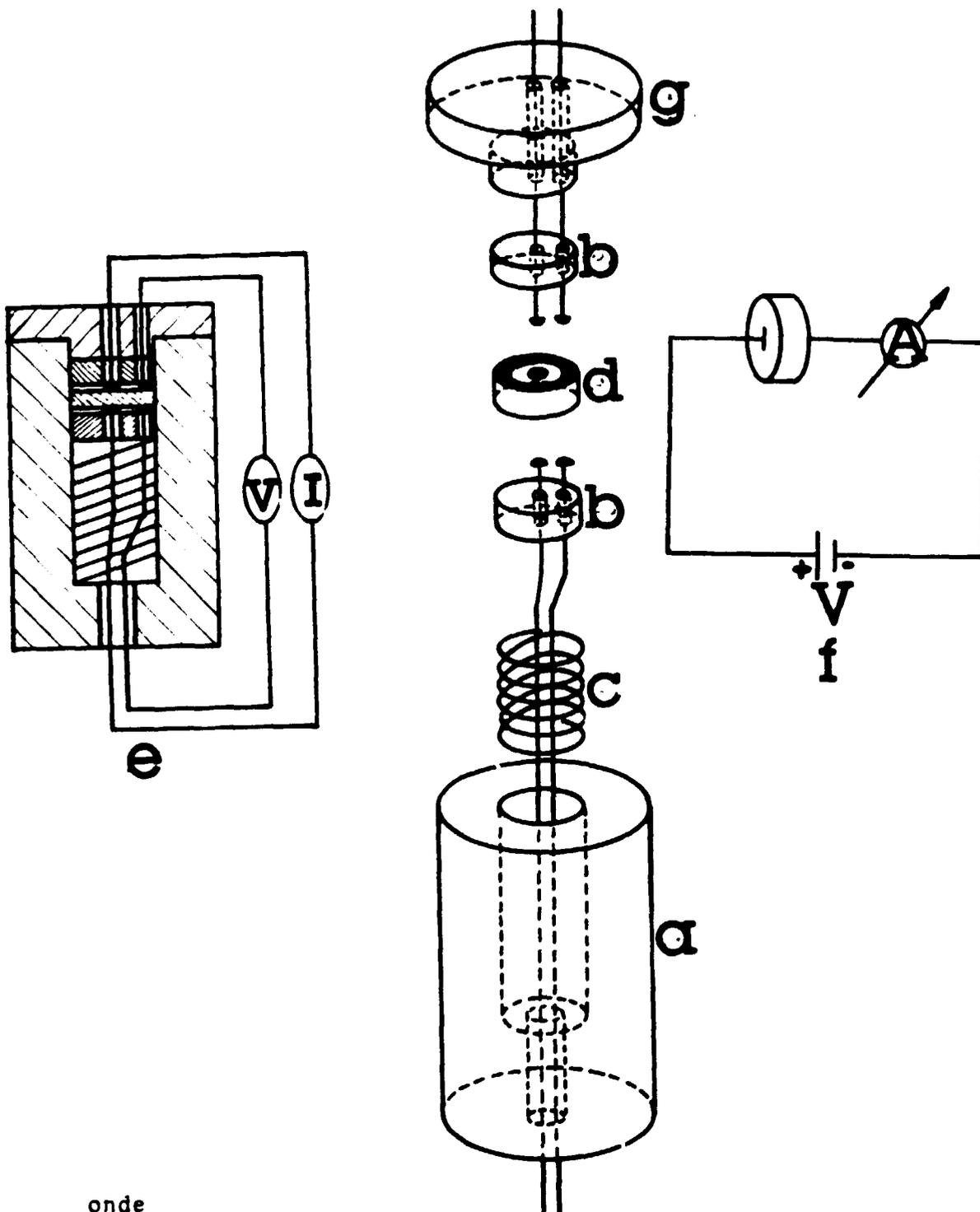
As medidas de resistividade elétrica foram feitas pelas técnicas dc de duas pontas na faixa de 1 a 10^{12} ohms utilizando um eletrômetro Keithley modelo 610C e dc das quatro pontas na faixa de 10^{-3} a 1 ohm utilizando-se um miliohmímetro HP modelo 4328 A. Um porta amostra esquematizado na figura II.7 foi utilizado para manter a amostra posicionada entre os eletrodos.

O cálculo da resistividade(ρ) foi efetuado determinando-se a distância entre os eletrodos(t), a área seccional dos eletrodos(S) e a resistência elétrica das amostras(R), utilizando-se a expressão:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{t} \quad (28)$$

II.5.1-Preparação das Amostras para Medidas de Resistência Elétrica

Para os compósitos obtidos pelas metodologia I e II, inicialmente foi feita deposição de eletrodos de ouro pela técnica de "sputtering". Para medidas na faixa de 1 a 10^{12} ohms recobriu-se totalmente as faces superior e inferior das amostras, e para medidas na faixa de 10^{-3} a 1 ohm os eletrodos foram depositados na região central e externa de ambas as faces das amostras formando um anel de guarda.



onde

- (a)-Tubo de lucite vazado para acondicionamento das amostras;
 (b)-Base de teflon para o apoio da amostra e para passagem das pontas de prova, (c)-Mola de aço, (d)-Amostra;
 (e)-Esquema do sistema de medida para o método das quatro pontas;
 (f)-Esquema do sistema de medida para o método das duas pontas;
 (g)-Tampa rosqueada do tubo de lucite.

FigII.7Montagens utilizadas para medida de resistividade elétrica

II.6 RESPOSTA AO CAMPO ELETROMAGNÉTICO DE RÁDIO FREQUÊNCIA

Ensaio em situ foram realizados com o objetivo de se verificar a resposta dos compósitos ao campo eletromagnético gerado num forno de indução, utilizando-se um gerador Politron 130KW.

O controle da intensidade do campo eletromagnético gerado nas bobinas do forno é efetuado ajustando-se a tensão de comando do forno, por uma chave instalada no painel de controle,

A faixa de operação varia de 80 a 220 V numa frequência fixa de 450 KHZ.

As montagens e testes são mostrados nas figuras II.8a, II.8b e II.8c.

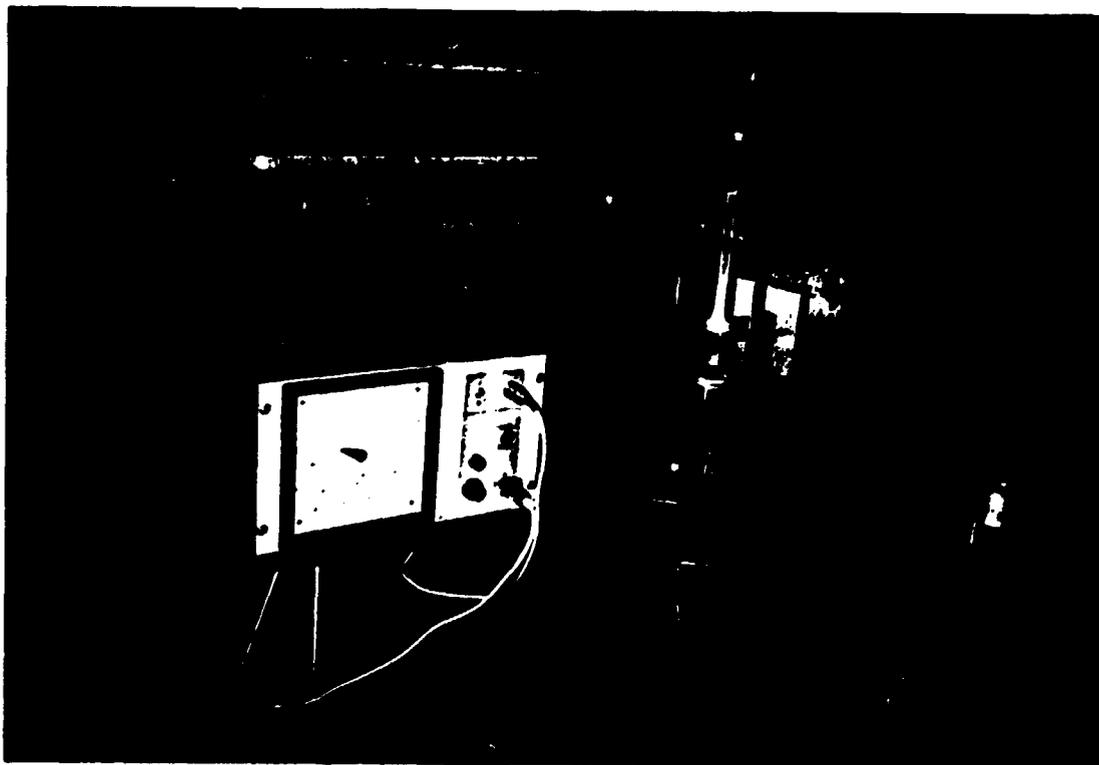


Fig.II.8a - Visão parcial do forno, pirômetro óptico e pastilha sendo submetida ao teste.

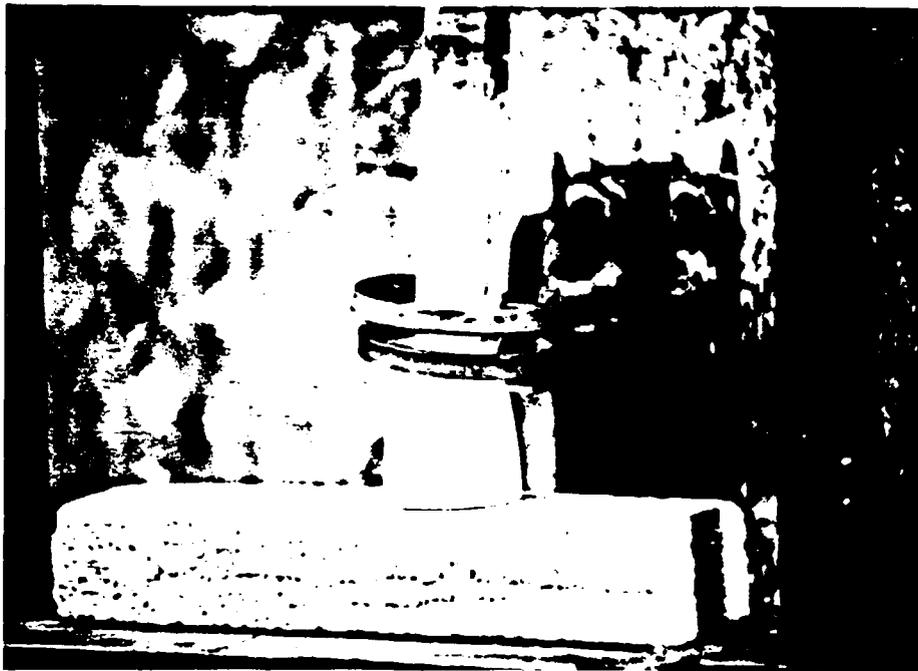


Fig.II.8b - Pastilha do composto $(0.6)ZrO_2(0.4)Ti$ posicionada no centro de uma espira de cobre com diâmetro de 4,5cm, submetida ao campo eletromagnético gerado pelo forno de indução, temperatura de $850^{\circ}C$ medida pelo pirômetro óptico.



Fig.II.8c - Pastilha do composto $(0.6)ZrO_2(0.4)Ti$ sendo submetida ao campo eletromagnético gerado pelo forno de indução, temperatura de $1300^{\circ}C$ medida pelo pirômetro óptico.

III RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 DENSIDADE DOS COMPÓSITOS

As tabelas III.1 e III.2 mostram os valores de densidade geométrica a verde (Dv) e densidade hidrostática após sinterização (Dh) dos compósitos $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot (x)\text{Nb}$ confeccionados seguindo as Metodologias I e II respectivamente.

FRAÇÃO V. (x)	Dv (g/cm ³)	% D.T. (%)	Dh (g/cm ³)	% D.T. (%)
0,10	3,615	61,7	4,0420	69,0
0,20	3,806	61,8	4,9280	80,0
0,30	4,034	62,4	5,1170	79,2
0,40	4,138	61,2	5,1660	76,4
0,50	4,509	63,8	5,3210	75,3

Tabela III.1-Densidade geométrica a verde (Dv) e densidade hidrostática após sinterização (Dh) dos compósitos $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot (x)\text{Nb}$, sinterizados a 1600 °C/1h.

FRAÇÃO V. (x)	Dv (g/cm ³)	% D.T. (%)	Dh (g/cm ³)	% D.T. (%)
0,10	3,9066	66,65	4,7311	81,0
0,20	4,0895	66,35	4,9095	80,0
0,30	4,3640	67,50	5,1170	79,0
0,40	4,6558	68,82	5,2979	78,0
0,50	4,8785	69,02	5,4498	77,0

Tabela III.2-Densidade geométrica a verde (Dv) e densidade hidrostática após sinterização (Dh) dos compósitos $(1-x)ZrO_2.(x)Nb$, sinterizados a 1600 °C/1h.

As tabelas III.3 e III.4 mostram os valores de densidade geométrica a verde (Dv) e densidade hidrostática após sinterização (Dh) dos compósitos $(1-x)ZrO_2.(x)Ti$ confeccionados seguindo as Metodologias I e II respectivamente.

FRAÇÃO V. (x)	Dv (g/cm ³)	% D.T. (%)	Dh (g/cm ³)	% D.T. (%)
0,10	3,335	61,1	4,4726	82,0
0,20	3,258	60,9	4,2875	80,0
0,30	3,173	60,5	4,0367	77,0
0,40	3,084	59,9	3,9432	76,6
0,50	3,009	59,8	3,8980	79,3

Tabela III.3-Densidade geométrica a verde e densidade hidrostática após sinterização dos compósitos $(1-x)ZrO_2.(x)Ti$, sinterizados a 1600 °C/1h.

FRAÇÃO V. (x)	Dv (g/cm ³)	%D.T. (%)	Dh (g/cm ³)	% D.T. (%)
0,10	3,5722	65,48	4,8569	89,0
0,20	3,4405	64,31	4,6212	86,0
0,30	3,5552	63,97	4,4694	85,0
0,40	3,1933	62,13	4,4178	86,0
0,50	3,0233	60,05	4,1756	83,0

Tabela III.4-Densidade geométrica a verde (Dv) e densidade hidrostática após sinterização dos compósitos (1-x)ZrO₂.(x)Ti, sinterizados a 1600 °C/1h.

Os valores de densidade geométrica a verde para compósitos ZrO₂.Nb encontram-se na faixa de 60% a 69% DT. Após sinterização a 1600°C/1h sob vácuo, as densidades das amostras atingem valores entre 75% e 80% DT utilizando-se a Metodologia I e entre 77% e 81% DT utilizando-se a Metodologia II para a preparação das amostras. Para compósitos de ZrO₂.Ti sinterizados as amostras atingem de 77% a 82% DT (Met.I) e 83% a 89% DT (Met.II).

Estes resultados demonstram que a Metodologia II é mais adequada quando comparada à Metodologia I para confecção destes compósitos pois apresentam melhores resultados de densificação, os quais são comparáveis aos obtidos para compósitos Ni-Alumina⁵.

A porosidade destes materiais compósitos resulta da presença de aglomerados metálicos, sendo que o aumento da porosidade pode ser correlacionado à concentração de partículas metálicas, resultando no decréscimo dos valores de densidade das amostras obtidas pela metodologia II.

III.2 IDENTIFICAÇÃO DE FASES

A fig. III.1 apresenta o difratograma de uma amostra de $ZrO_2-6\%MgO$ após compactação a frio e tratamento térmico a $1000^\circ C/1h$ com posterior moagem em amofariz de ágata (Met. I).

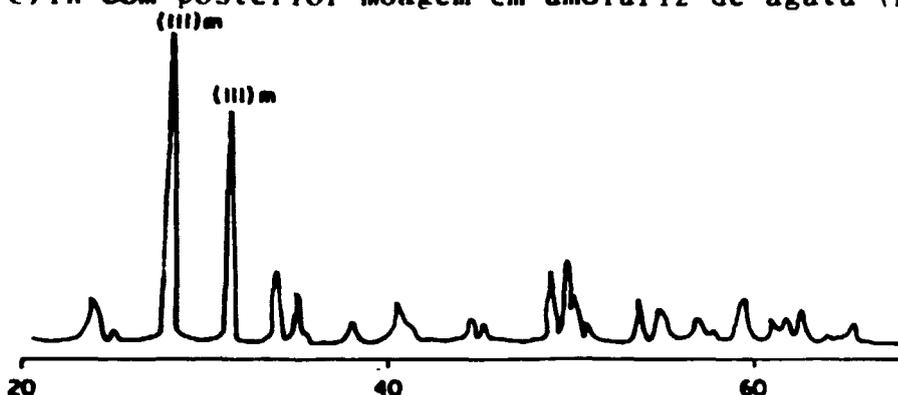


Figura III.1-Difratograma de Raios X dos pós de $ZrO_2-6\%MgO$ obtidos quando adotada a Metodologia I .

A fig. III.2 apresenta o difratograma de uma amostra de $ZrO_2-6\%MgO$ após compactação a frio, tratamento térmico a $1600^\circ C/2h$, resfriamento rápido a temperatura ambiente e posterior moagem (Met. II).

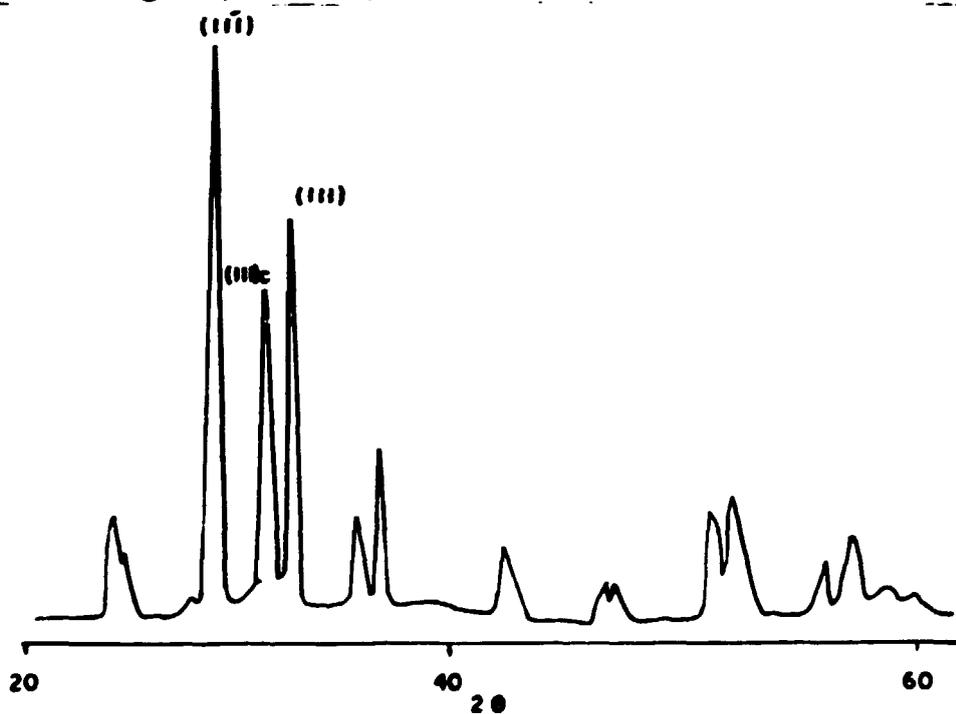


Figura III.2-Difratograma de Raios X dos pós de $ZrO_2-6\%MgO$ obtido quando adotada a Metodologia II.

Variou-se o ângulo de varredura 2θ de 20° a 60° . pois nesta faixa. encontram-se as raias mais intensas das fases monoclinica (28.2° e 31.6°), tetragonal (30.2°) e cúbica ($30,5^\circ$) da zircônia. Na fig.III.1 são observadas as intensidades das raias (1 1-1) e (1 1 1) correspondentes a fase monoclinica. Não foram observadas raias correspondentes às fases tetragonal e cúbica.

Na fig.III.2 são observadas as intensidades (1 1-1) e (1 1 1) correspondentes a 73% da fase monoclinica e (1 1 1) correspondentes a 27% da fase cubica. Estes resultados evidenciam as diferenças causadas pelas metodologias adotadas para o processamento de pós cerâmicos, que estão de acordo com o diagrama de fases para ZrO_2 -MgO.

As figuras III.3 e III.4 apresentam difratogramas obtidos para os compósitos $(0.5).ZrO_2.(0.5)Nb$ e $(0.5).ZrO_2.(0.5)Ti$ respectivamente, preparados pela Metodologia I. A fig.III.5 apresenta o difratograma do compósito $(0.5).ZrO_2.(0.5)Nb$ obtido pela Metodologia II. Em todos os difratogramas notam-se raias correspondentes a fase monoclinica da zircônia e raias correspondentes ao Nb ou Ti, não havendo indícios de estabilização na zircônia , indicando a perda de estabilização para os compósitos confeccionados pela Metodologia II.

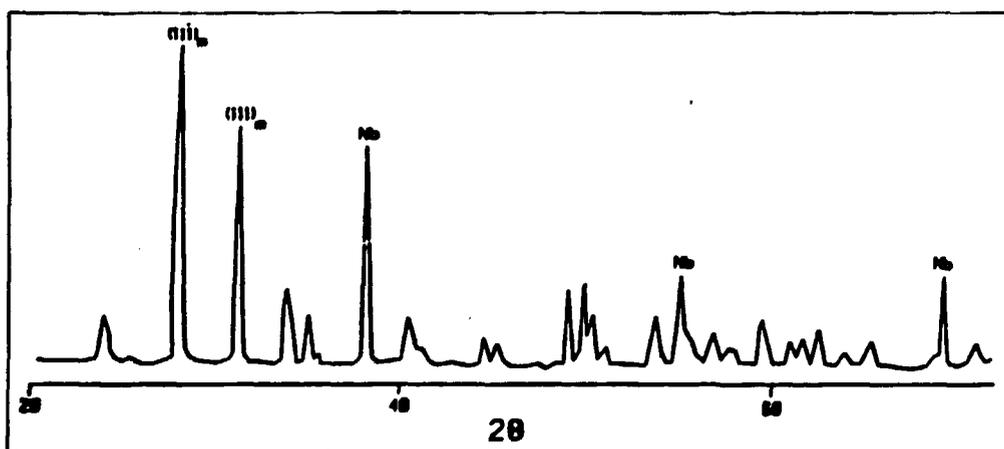


Fig.III.3-Difratograma de Raios X do Compósito $(0.5).ZrO_2.(0.5)Nb$ obtido pela Metodologia I.

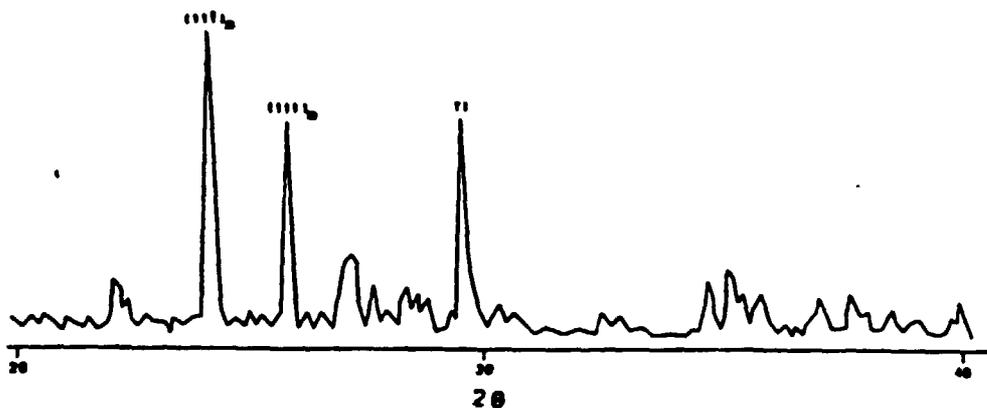


Fig.III.4-Difratograma de Raios X do Compósito $(0.5).ZrO_2(0.5)Ti$ obtido pela Metodologia I.

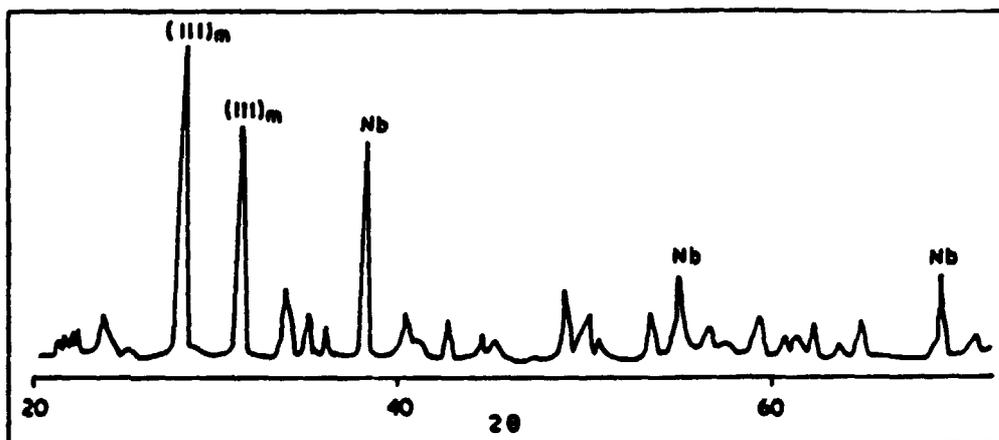


Fig.III.5-Difratograma de Raios X do Compósito $(0.5).ZrO_2(0.5)Nb$ obtido pela Metodologia II.

III.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Os efeitos da presença de dispersões metálicas na resistividade elétrica da zircônia foram observados através da medida destes valores em função da concentração de espécies metálicas presentes, como mostram as figuras III.6 e III.7 para compósitos preparados pelas Metodologias I e II, respectivamente. Observa-se que com o aumento da fração volumétrica de Nb ou Ti há uma substancial redução da resistividade do compósito. Este efeito se pronuncia a partir de frações volumétricas de 0,30 que representa o limiar de percolação para estes compósitos. Além disso, não foram observadas diferenças consideráveis entre as resistividades dos compósitos obtidos por diferentes metodologias.

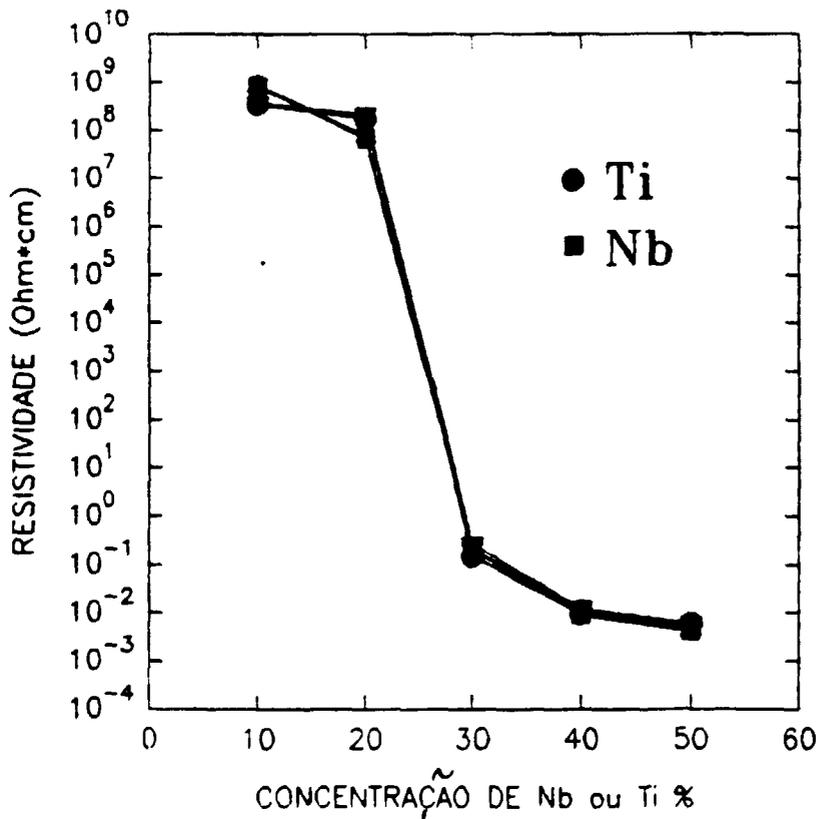


Fig.III.6 Resistividade elétrica dos compósitos $(1-x)ZrO_2 \cdot (x)Nb$ e $(1-x)ZrO_2 \cdot (x)Ti$ em função da fração volumétrica das dispersões metálicas. As amostras foram preparadas seguindo a Met. I.

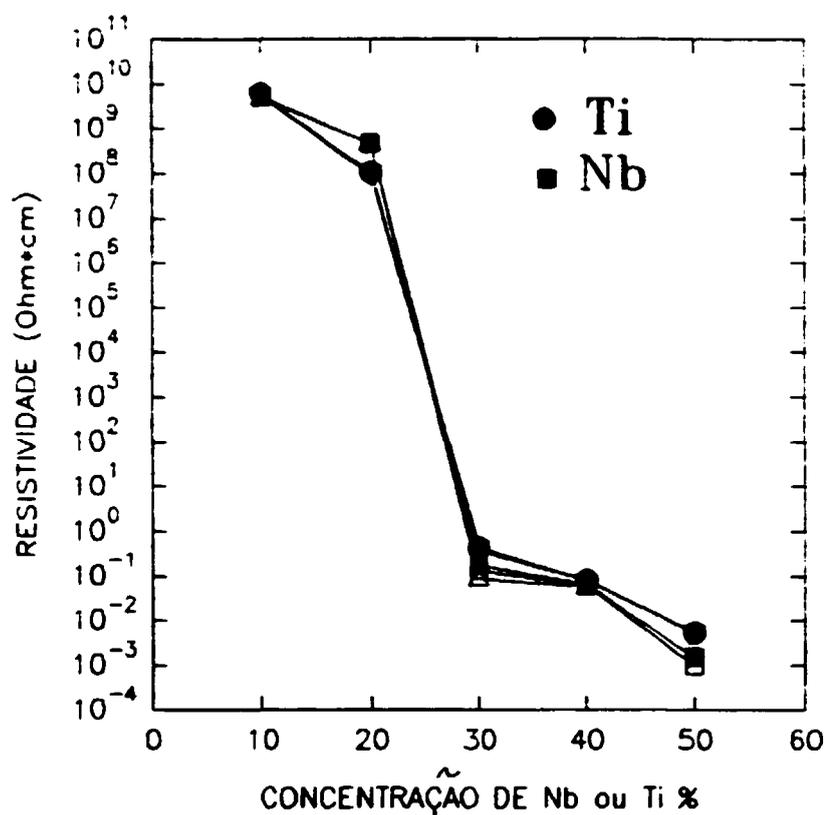
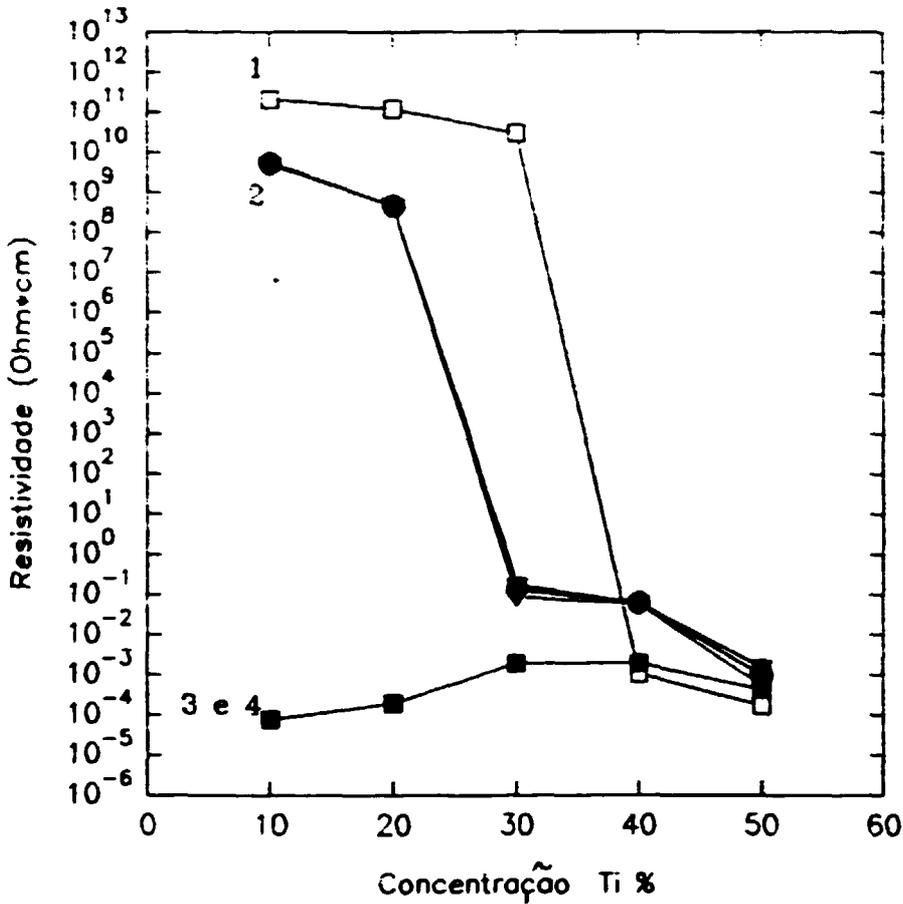


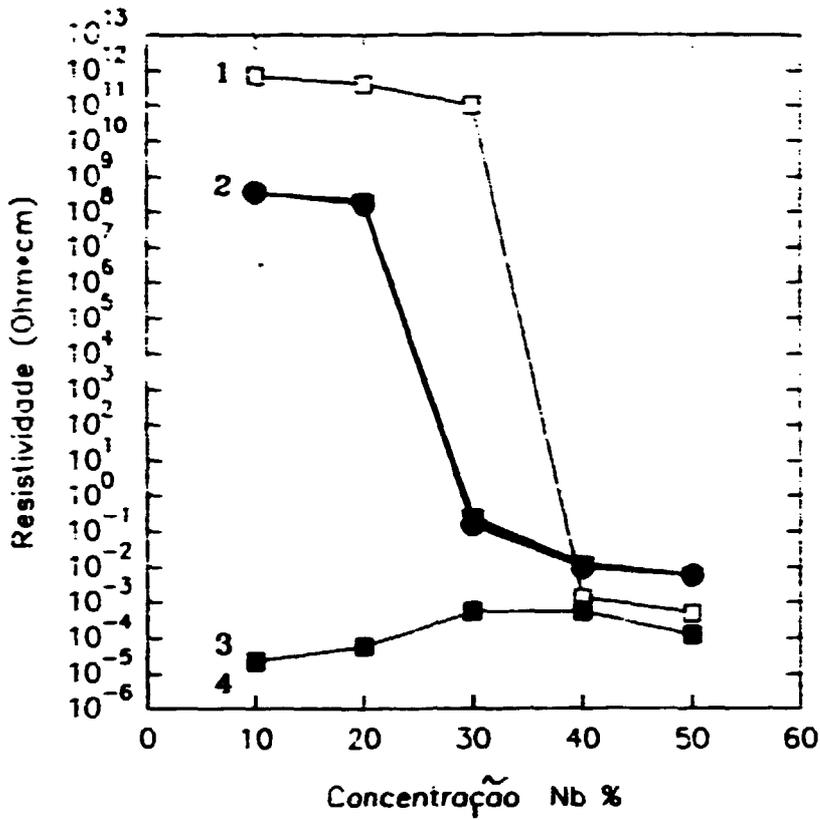
Fig. III.7 Resistividade elétrica dos compósitos $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot (x)\text{Nb}$ e $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot (x)\text{Ti}$ em função da fração volumétrica das dispersões metálicas. As amostras foram preparadas seguindo a Met. II.

Nas figuras III.8 e III.9 são comparados valores da resistividade obtidos experimentalmente com valores previstos pelos modelos de Landauer⁽⁶⁾, Teoria da Percolação⁽²¹⁾ e G.E.M.⁽²¹⁾ (os cálculos e tabelas encontram-se no apêndice F).



- 1 □ MODELO DE LANDAUER
- 2 ● EXPERIMENTAL
- 3 ▼ G.E.M.
- 4 ■ EQ. DA TEORIA DA PERCOLAÇÃO

Fig. III.8-Valores teóricos e experimentais da resistividade elétrica em função da fração volumétrica x no compósito $xZrO_2(1-x)Ti$



- 1 □ MODELO DE LANDAUER
- 2 ● EXPERIMENTAL
- 3 ■ G.E.M.
- 4 ▼ EQ. DA TEORIA DA PERCOLAÇÃO

Fig.III.9-Valores teóricos e experimentais da resistividade elétrica em função da fração volumétrica x no composto $xZrO_2(1-x)Nb$

As equações da Teoria da Percolação e da G.E.M. não se aplicam ao caso de compósitos do tipo ZrO_2-Nb ou ZrO_2-Ti pois as mesmas foram idealizadas para casos extremos onde as misturas apresentam fases de alta condutividade ($\sigma_{h \rightarrow \infty}$) ou alta resistividade ($\rho_{i \rightarrow \infty}$). As equações do modelo de Landauer apresentam valores que mais se aproximam dos resultados experimentais, principalmente acima do limiar de percolação, já que o mesmo adota como hipótese um compósito formado por grãos metálicos envolvidos por grãos de ambas as fases o que reproduz na prática a estrutura dos compósitos tratados neste trabalho.

A figura III.10 apresenta uma simulação da resistividade elétrica normalizada em função da fração volumétrica das dispersões metálicas, utilizando o modelo de Landauer. Neste gráfico identificamos o limiar de percolação ($f_c=1/3$) a partir do qual a condutividade elétrica apresenta mudanças significativas.

Observa-se também que a partir da fração volumétrica $f=0,50$ a fase condutora passa a ser predominante, o que justifica a faixa percentual escolhida para o estudo destes compósitos (de 10% a 50%). Acima da fração volumétrica de 0,50, as dispersões metálicas podem ser analisadas como solvente e a fase cerâmica como soluto.

É possível que cargas negativas sejam deslocadas para uma região da fase cerâmica que interfaceia as dispersões metálicas pela migração de elétrons da superfície da fase condutora para a superfície da fase isolante, causada pela diferença das Energias de Fermi (E_f) entre ambas as fases. As Funções Trabalho para o Nb e Ti são de aproximadamente 4,30 eV e 4,33 eV, e o gap de energia para a ZrO_2 é de 5,0 eV. A interpenetração dessas regiões carregadas pode influenciar na condutividade elétrica desses compósitos. A figura III.11 mostra a mudança na resistividade elétrica à temperatura ambiente dos compósitos $(0,6)ZrO_2(0,4)Nb$ e $(0,6)ZrO_2(0,4)Ti$ após tratamentos térmicos que variaram de 100 a 600 °C durante uma hora ao ar. Para o compósito $(0,6)ZrO_2(0,4)Ti$ a mudança na resistividade se acentua para temperaturas acima de 400 °C. Isto indica que uma

fina camada de óxido de titânio criada na superfície dos grãos de titânio, provoca mudanças na região de carga espacial em torno dessas partículas. Para o compósito $(0,6)ZrO_2(0,4)Nb$, a reação de oxidação é mais proeminente e por isso as medidas foram realizadas abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Em uma amostra deste material foi observada total oxidação quando atingida a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Este fato é consistente com a energia livre de Gibbs para ambos os metais, com a possibilidade de formarem-se o pentóxido de nióbio ($\Delta G = -384\text{Kcal}$ em 573 K) e o dióxido de titânio ($\Delta G = -183\text{Kcal}$ em 573 K).

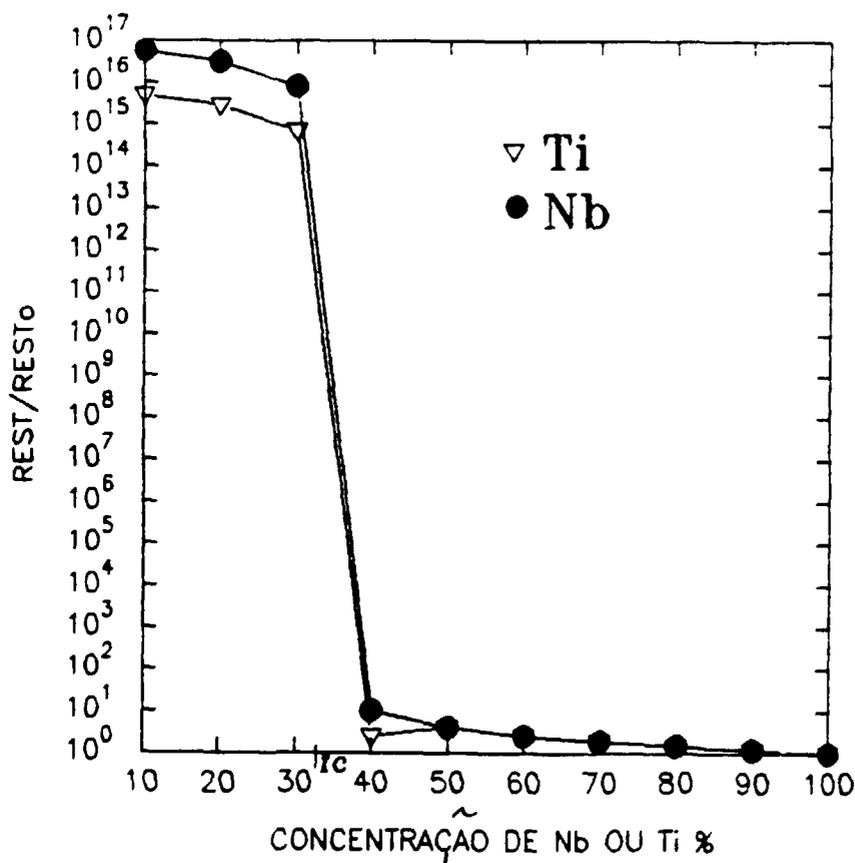


Fig. III.10-Simulação pelo modelo de Landauer da resistividade elétrica normalizada em função da fração volumétrica dos compostos ZrO_2-Nb e ZrO_2-Ti . Na figura f_c é o limiar de percolação.

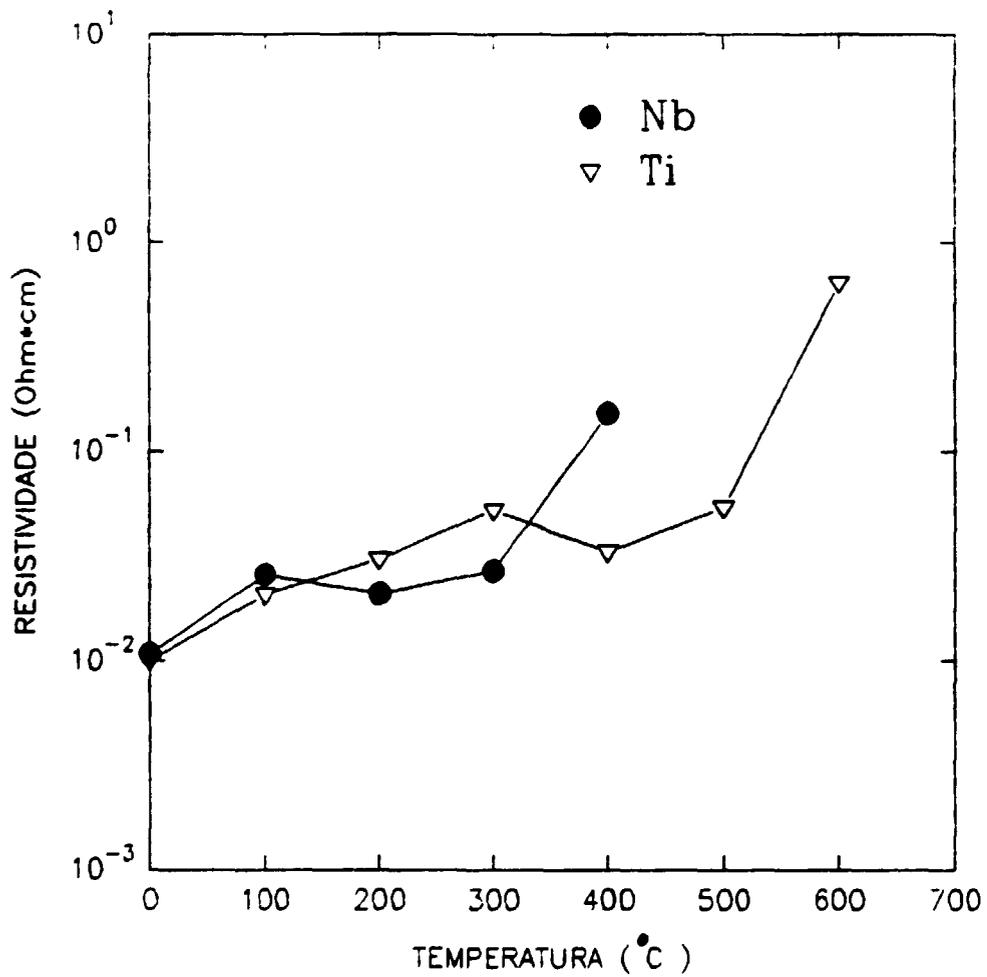


Fig.III.11-Resistividade elétrica dos compósitos (0.6)ZrO₂(0.4)Nb e (0.6)ZrO₂(0.4)Ti após tratamento térmico em ar.

III.4 RESPOSTA À RÁDIO FREQUÊNCIA

Nas tabelas III.5 e III.6 e figuras III.12 e III.13 mostramos a elevação da temperatura dos compósitos em função da concentração das dispersões metálicas de Nb e Ti na matriz de zircônia em resposta ao campo eletromagnético gerado por um forno de indução.

Para compósitos do tipo ZrO_2 -Ti operou-se o gerador eletromagnético com tensões na faixa de 80 a 160 V (Tabela III.5) monitorando-se temperaturas na faixa 700° a $1500^{\circ}C$ por intermédio de um pirômetro óptico. Este limite de temperatura foi estabelecido levando-se em consideração que a temperatura de fusão do Ti é de aproximadamente $1680^{\circ}C$.

Para compósitos do tipo ZrO_2 -Nb operou-se o gerador eletromagnético na faixa de 80 a 200 V (Tabela III.6) monitorando-se temperaturas na faixa de 650° a $2000^{\circ}C$, não observando-se fusões de amostras pois a temperatura de fusão do Nb é $2400^{\circ}C$ e do ZrO_2 , $2700^{\circ}C$.

Analisando-se estes resultados, observa-se que a resposta ao campo eletromagnético também se pronuncia a partir de frações volumétricas de 0,30, o que significa que somente acima do limiar da percolação portadores de carga em número suficiente estão presentes para contribuir com o pré-aquecimento deste material à temperatura ambiente em resposta à rádio frequência, elevando a temperatura do material na faixa onde a mobilidade dos portadores iônicos se torna apreciável. Desta forma, o auto-aquecimento à temperatura ambiente é originado de portadores de carga eletrônicos, passando a contribuir portadores de carga iônicos quando a mobilidade dos mesmos permitir.

TENSÃO. (V)	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA (x)				
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
80	*	*	700 ⁰ C	850 ⁰ C	1200 ⁰ C
100	*	*	1020 ⁰ C	1000 ⁰ C	1330 ⁰ C
120	*	*	1100 ⁰ C	1200 ⁰ C	1400 ⁰ C
140	*	*	1250 ⁰ C	1370 ⁰ C	1500 ⁰ C
150	*	*	1300 ⁰ C	1450 ⁰ C	
160	*	*	1400 ⁰ C		

Tabela III.5-Valores de temperatura dos compósitos $(1-x)ZrO_2(x)Ti$ quando submetidos ao campo eletromagnético.

TENSÃO. (V)	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA (x)				
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
80	*	*	650 ⁰ C	800 ⁰ C	980 ⁰ C
100	*	*	840 ⁰ C	980 ⁰ C	1140 ⁰ C
120	*	*	900 ⁰ C	1160 ⁰ C	1200 ⁰ C
140	*	*	1000 ⁰ C	1260 ⁰ C	1400 ⁰ C
150	*	*	1100 ⁰ C	1400 ⁰ C	1500 ⁰ C
160	*	*	1300 ⁰ C	1500 ⁰ C	1650 ⁰ C
180	*	*	1400 ⁰ C	1650 ⁰ C	1800 ⁰ C
200	*	*	1600 ⁰ C	1750 ⁰ C	2000 ⁰ C

Tabela III.6-Valores de temperatura dos compósitos $(1-x)ZrO_2(x)Nb$ quando submetidos ao campo eletromagnético.

* Temperatura abaixo de 650⁰C não monitorada (sensibilidade do pirômetro óptico).

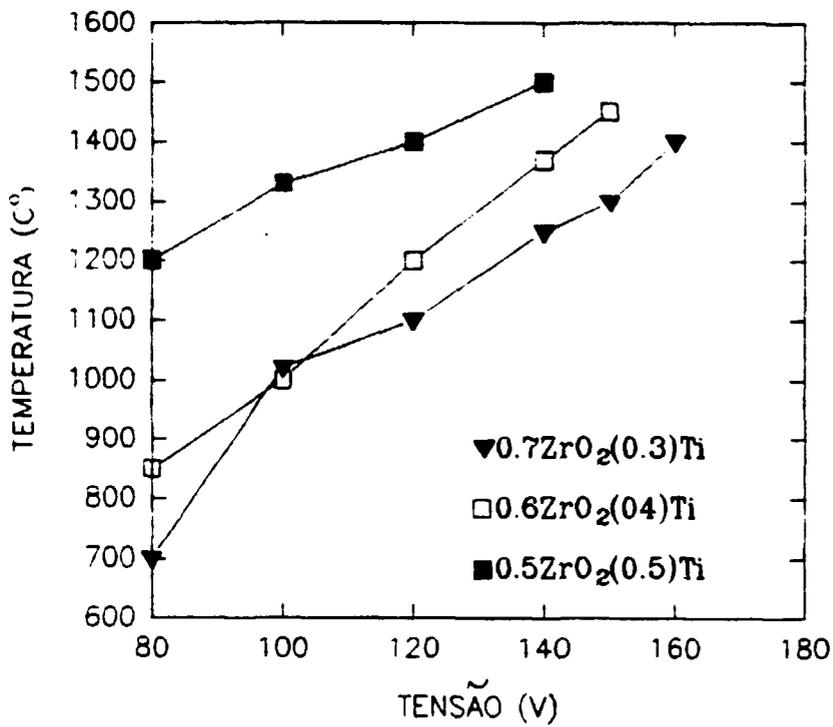


Fig. III.12-Respostas ao campo eletromagnético dos compósitos do tipo ZrO₂-Ti.

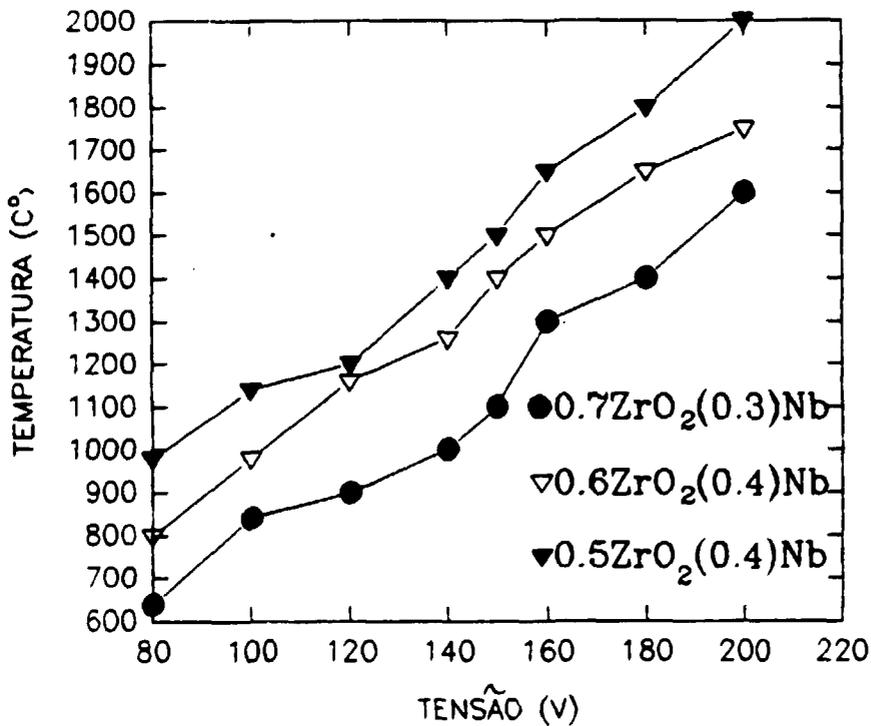


Fig. III.13-Respostas ao campo eletromagnético dos compósitos do tipo ZrO₂-Nb.

III.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A fig.III.14 apresenta a micrografia da superfície polida do compósito $(0,8)ZrO_2(0,2)Nb$ obtido por microscopia eletrônica de varredura.

Notamos nesta microestrutura a formação de um pescoço entre partículas de nióbio, e grãos de zircônia com dimensões inferiores às das partículas de nióbio.

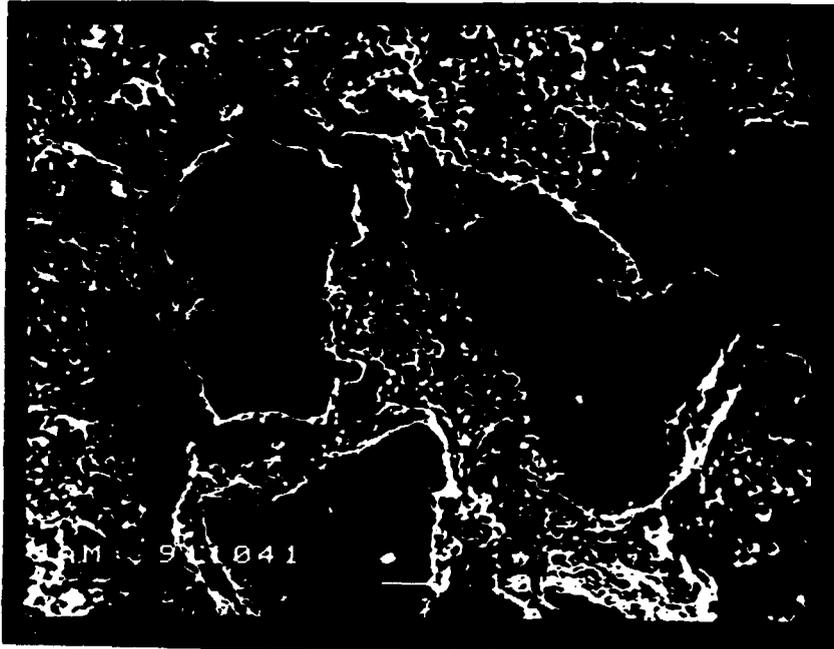


Fig.III.14-Micrografia do compósito $(0,8)ZrO_2(0,2)Nb$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A fig.III.15 apresenta a micrografia da superfície polida do compósito $(0,8)ZrO_2(0,2)Ti$ obtido por microscopia eletrônica de varredura.

Esta microestrutura apresenta grãos de zircônia com contornos bem definidos, enquanto que partículas de titânio formam aglomerados distribuídos de forma irregular na microestrutura.



Fig.III.15-Micrografia do compósito $(0,8)ZrO_2(0,2)Ti$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A fig.III.16 apresenta a micrografia da superfície polida do compósito $(0,5)ZrO_2(0,5)Nb$ obtido por microscopia eletrônica de varredura.

Notamos nesta microestrutura a ocorrência do fenômeno de interconectividade entre os grãos metálicos, que constitui um dos fatores responsáveis pela condutividade elétrica nos compósitos, em concordância com a teoria da percolação.



Fig.III.16-Micrografia do compósito $(0,5)ZrO_2(0,5)Nb$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.

A fig.III.17 apresenta a micrografia da superfície polida do compósito $(0,6)ZrO_2(0,4)Ti$ obtido por microscopia eletrônica de varredura, onde notamos maior concentração de aglomerados metálicos quando comparada a microestrutura do compósito $(0,8)ZrO_2(0,2)Ti$ (Ver fig.III.15). Nesta microestrutura observa-se que as partículas de titânio não apresentaram crescimento de grão considerável quando comparadas aos grãos de zircônia. A figura III.18 mostra o espectro de E.D.X. da figura III.17 confirmando a presença de titânio nestes aglomerados metálicos.



Fig.III.17-Micrografia do compósito $(0,6)ZrO_2(0,4)Ti$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.

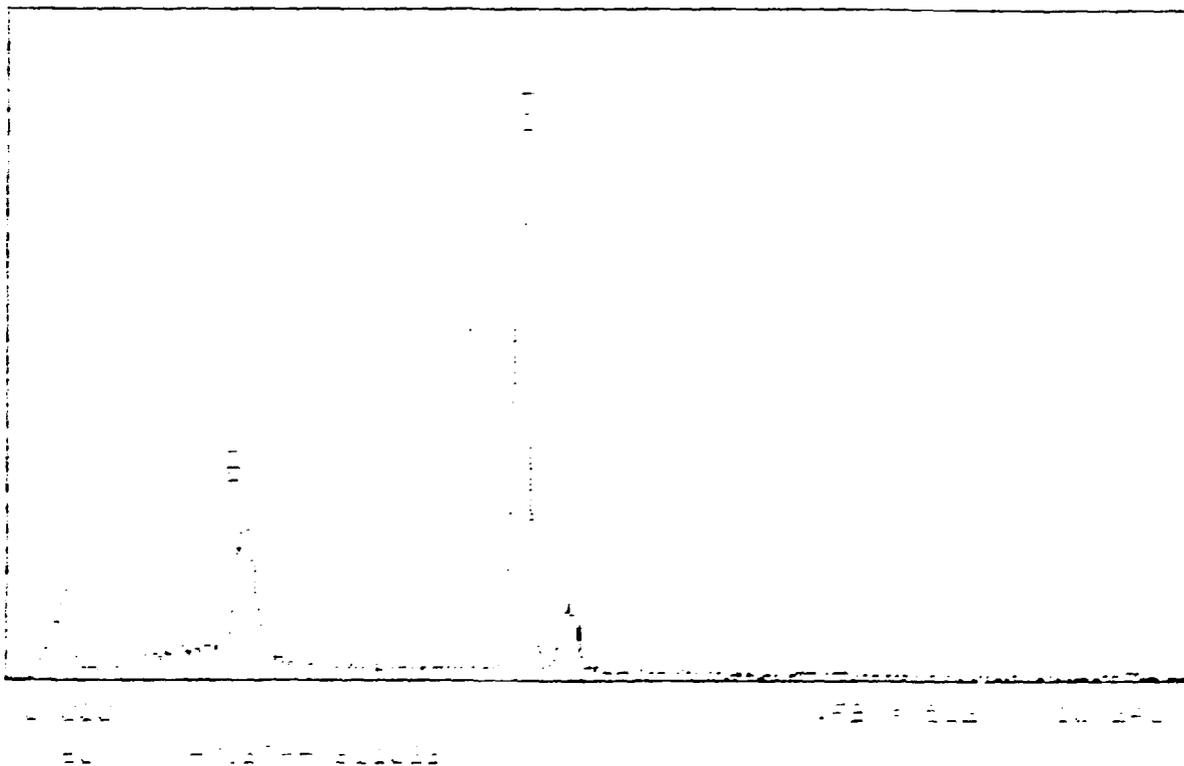


Fig. III.18-Espectro de E.D.X.de um aglomerado de Ti destacado da micrografia do compósito $(0,6)ZrO_2(0,4)Ti$ (fig.III.17).

A figura III.19 apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um compósito $(0,5)ZrO_2(0,5)Nb$ não submetido ao aquecimento por indução eletromagnética, e a figura III.20 apresenta a micrografia do mesmo compósito após o este aquecimento.

Observamos um maior crescimento de grão na amostra submetida ao campo eletromagnético, provocado pela elevação da temperatura acima da sinterização ($1600\text{ }^{\circ}C$).

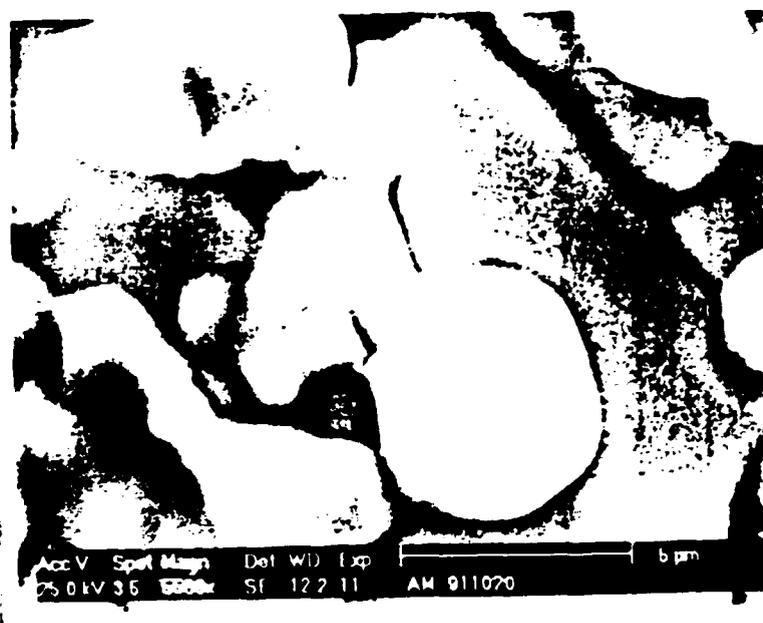


Fig.III.19-Micrografia do compósito $(0,5)ZrO_2(0,5)Nb$ obtida por microscopia eletrônica de varredura antes do auto-aquecimento no forno de indução.



Fig.III.20-Micrografia do composto $(0,5)ZrO_2(0,5)Nb$ obtida por microscopia eletrônica de varredura após auto-aquecimento no forno de indução à $2000^{\circ}C$.

A figura III.21 apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada do composto $(0,5)ZrO_2(0,5)Ti$ após auto-aquecimento no forno de indução eletromagnética, mostrando também uma distribuição não homogênea de Ti na matriz de ZrO_2 , o que facilita a formação de aglomerados. Esta distribuição também pode ser notada na figura III.22 que apresenta o E.D.X. da mesma amostra.

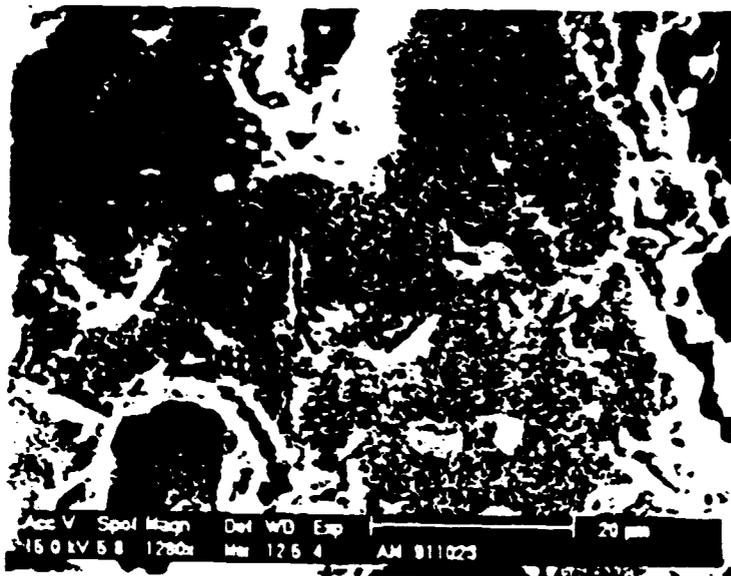


Fig.III.21-Micrografia da superfície fraturada do composto $(0,5)ZrO_2(0,5)Nb$ obtida por microscopia eletrônica de varredura após auto-aquecimento no forno de indução.

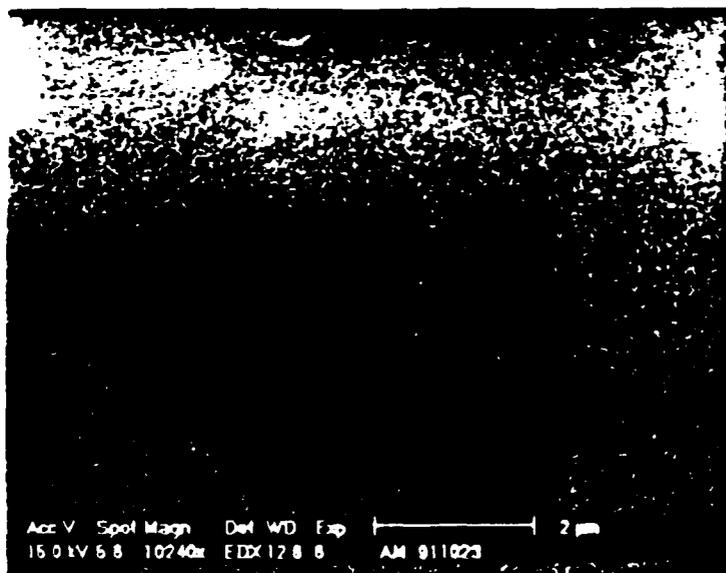


Fig. III.22 E.D.X. do Ti do composto $(0,5)ZrO_2(0,5)Ti$ após auto-aquecimento no forno de indução.

Observa-se portanto que as características microestruturais dos compósitos contendo Nb e Ti diferenciam substancialmente, o que deve influenciar na resposta destes materiais à rádio frequência. Estas diferenças originam-se das diferentes características dos pós metálicos, sejam de natureza química ou física. Os compósitos do tipo ZrO_2 -Ti se apresentam mais densos que os do tipo ZrO_2 -Nb (Ver Tabelas III.2 e III.4), o que está relacionado com as microestruturas, pois enquanto nos compósitos do tipo ZrO_2 -Ti as partículas de titânio ocupam espaços intergranulares, diminuindo a porosidade, as partículas de nióbio nos compósitos do tipo ZrO_2 -Nb distribuem-se ao longo dos contornos de grão facilitando a presença de poros.

IV-CONCLUSÕES

Comparando os resultados de densificação, observa-se que a preparação de compósitos do tipo ZrO_2 -Ti ou ZrO_2 -Nb após tratamento térmico de pós de ZrO_2 a $1600^{\circ}C$ por duas horas, resfriamento rápido e moagem seguido de mistura com pós de Ti e Nb, dupla prensagem e sinterização a $1600^{\circ}C/1h$ (Metodologia II) apresenta valores de densidade superiores à de compósitos preparados por outro procedimento experimental (Metodologia I).

A taxa de densificação diminui com o aumento da concentração das dispersões metálicas.

Os difratogramas de ambos compósitos apresentam somente raias correspondentes a fase monoclinica da zircônia e raias correspondentes ao Nb ou Ti, não havendo indício de estabilização.

A utilização de modelos teóricos deve ser vista como um auxílio para melhor compreensão das propriedades e dos fenômenos que contribuem para a condutividade elétrica dos compósitos. Nestes modelos, a forma, orientação, distribuição e interconectividade das partículas metálicas dispersas na matriz isolante são fatores importantes que definem as propriedades elétricas. O modelo de Landauer apresentou resultados mais próximos dos experimentais por conter em suas hipóteses a distribuição geométrica das partículas metálicas que mais se aproxima da distribuição para os compósitos ZrO_2 -Nb e ZrO_2 -Ti.

Os compósitos do tipo ZrO_2 -Nb e ZrO_2 -Ti apresentam microestruturas diferenciadas, enquanto os grãos de nióbio distribuem-se na matriz de zircônia de acordo com o modelo de Landauer, ou seja grãos de Nb e ZrO_2 envolvidos mutuamente; as partículas de Ti formam grandes aglomerados contornados pelos grãos de ZrO_2 .

A adição de dispersões metálicas de Nb e Ti em matriz de zircônia provoca alterações no comportamento elétrico deste material à temperatura ambiente. A redução da resistividade elétrica da zircônia pode ser explorada como um artifício usado

para o pré-aquecimento deste material quando submetido à rádio frequência, elevando a temperatura na faixa onde a mobilidade dos portadores iônicos se torna apreciável. Este resultado pode ser interpretado como a percolação de regiões microscópicas carregadas eletricamente em torno das dispersões metálicas.

V-APÊNDICES

APÊNDICE A - Padrões de Conectividade:

A conectividade é a uma das melhores maneiras de entendermos as mudanças nas características físicas de um sólido multifásico. Os materiais multifásicos são combinados por métodos que procuram o melhor acoplamento entre suas fases. A conectividade é importante porque controla os padrões de fluxo elétrico ou magnético, bem como as propriedades de transporte entre as fases. Cada fase de um compósito pode ser autoconectada em 0, 1, 2 ou três dimensões. Limitando-se a análise a compósitos bifásicos, há dez padrões de conectividade possíveis, designados como 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2 e 3-3. Estes padrões de conectividade são ilustrados usando-se figuras de cubos distribuídos em blocos. (Fig. A1)

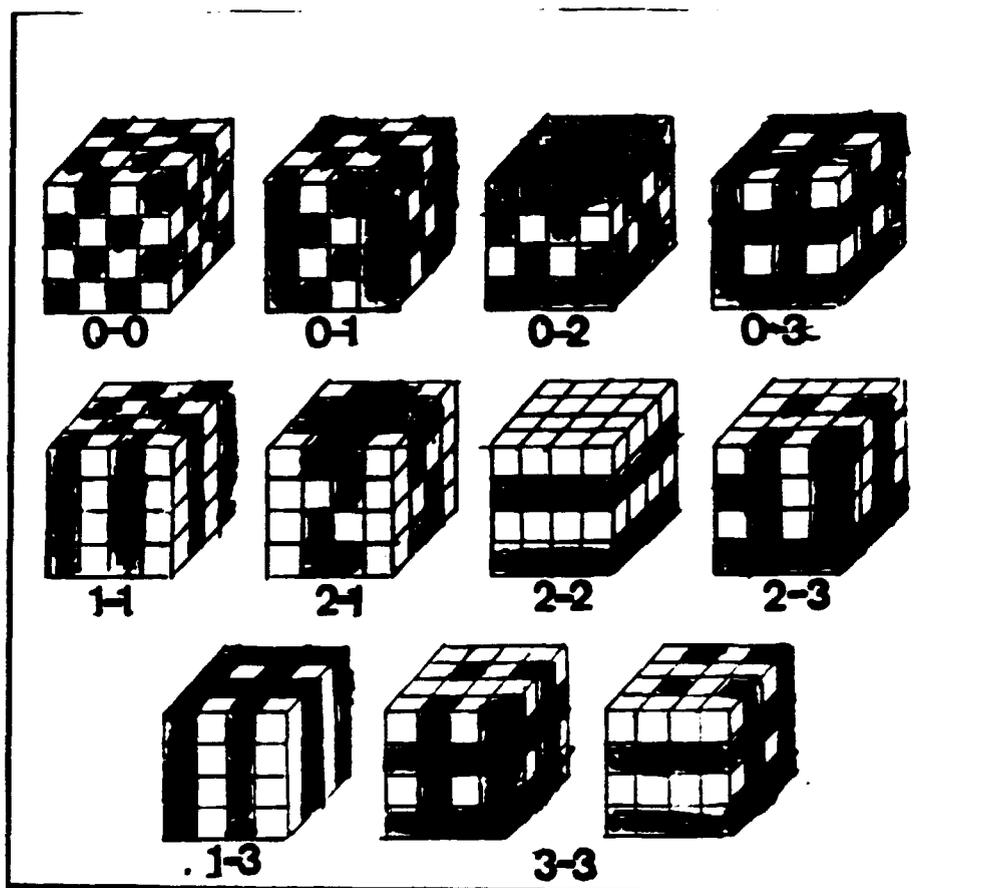


Fig. A1 - Padrões de conectividade para compósitos binários.

Na figura A1 cada fase têm 0, 1, 2 ou 3 dimensões de conectividade. No compósito 3-1 a fase hachurada está conectada tridimensionalmente, e a não hachurada unidimensionalmente. símbolo \leftrightarrow indica a direção da conexão.

São mostradas duas visões do padrão 3-3 devido as interpenetrações das redes, de difícil visualização neste plano de representação.

Um padrão de conectividade 2-1, por exemplo, tem uma fase auto-conectada bidimensional e outra unidimensional ou autoconectada em fibras (Fig. A1). Os padrões de conectividade não são geometricamente únicos. No caso de um padrão 2-1, as fibras de uma segunda fase podem ser perpendiculares a camadas de uma primeira fase ou paralelas a estas camadas.

Para um compósito isotrópico, um padrão 0-3 ou 3-3, representa uma distribuição de grãos metálicos não conectados distribuídos numa segunda fase isolante, mas a distribuição destes grãos seria tal que poderiam estar no limiar de percolação, ou seja acima do limiar a conectividade mudaria de 0-3 para 3-3 (uma transição isolante-condutor). A mudança de 0-3 para 3-3 pode ser induzida por mudanças na temperatura, pressão ou meio químico. Para uma alta concentração volumétrica de partículas metálicas o compósito pode passar de 3-3 para 3-0.

APÊNDICE B - Dedução da equação (11)

DA equação (10), temos

$$f \cdot (\sigma_1 - \sigma_m) / [\sigma_1 + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m] + (1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m) / [\sigma_h + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m] = 0$$

para $\sigma_1 = 0$ temos

$$f \cdot (-\sigma_m) / [((1-L)/L) \cdot \sigma_m] + (1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m) / [\sigma_h + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m] = 0$$

$$\frac{[(1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m) \cdot ((1-L)/L)] \cdot \sigma_m - f \cdot \sigma_m \cdot [\sigma_h + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m]}{(1-L)/L \cdot \sigma_m \cdot [\sigma_h + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m]} = 0$$

$$[(1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m) \cdot ((1-L)/L)] \cdot \sigma_m - f \cdot \sigma_m \cdot [\sigma_h + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m] = 0 \quad + \sigma_m$$

$$[(1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m) \cdot ((1-L)/L)] - f \cdot [\sigma_h + ((1-L)/L) \cdot \sigma_m] = 0$$

$$[(1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m) \cdot ((1-L)/L)] - f \cdot \sigma_h - f \cdot ((1-L)/L) \cdot \sigma_m = 0 \quad \times L/(1-L)$$

$$[(1-f) \cdot (\sigma_h - \sigma_m)] - f \cdot \sigma_h \cdot L/(1-L) - f \cdot \sigma_m = 0$$

$$(1-f) \cdot \sigma_h - (1-f) \cdot \sigma_m - f \cdot \sigma_h \cdot L/(1-L) - f \cdot \sigma_m = 0$$

$$[(1-f) - f(L/(1-L))] \sigma_h - [1-f+f] \cdot \sigma_m = 0$$

$$[(1-f) - f(L/(1-L))] \sigma_h - \sigma_m = 0$$

$$\sigma_m = [1-f - f \cdot L/(1-L)] \sigma_h$$

$$\sigma_m = [1 - f(1+L/(1-L))] \sigma_h$$

$$\sigma_m = [1 - f(1+L-L)/(1-L)] \sigma_h$$

$$\sigma_m = [(1 - f/(1-L))] \sigma_h$$

mas como para meios anisotrópicos $L=L_\phi=L_r$, temos

$$\sigma_m = [(1 - f/(1-L_r))] \sigma_h \quad (11)$$

APÊNDICE C - Dedução da equação (19)

DA equação (18), temos

$$t = f_c / (1 - L_f) = \phi_c / L_\phi \quad \text{ou} \quad t = m_f \cdot f_c = m_\phi \cdot \phi_c \quad (18)$$

Que também pode ser resolvido com a relação

$$f_c = 1 - \phi_c$$

de (18) $\phi_c = (L_\phi \cdot f_c) / (1 - L_f)$ que substituindo em (18) nos dá

$$f_c = 1 - (L_\phi \cdot f_c) / (1 - L_f) = [1 - L_f - L_\phi \cdot f_c] / (1 - L_f)$$

$$f_c = [1 - L_f - L_\phi \cdot f_c] / (1 - L_f)$$

$$f_c - f_c \cdot L_f = 1 - L_f - L_\phi \cdot f_c$$

$$f_c [1 - L_f + L_\phi] = 1 - L_f \Rightarrow f_c = (1 - L_f) / [1 - L_f + L_\phi] \quad (I)$$

substituindo $m_f = 1 / (1 - L_f)$ e $m_\phi = 1 / L_\phi$ em (I), temos

$$f_c = (1 / m_f) / [1 / m_f + 1 / m_\phi] = m_\phi / (m_f + m_\phi) \quad (II)$$

de (19) $\phi_c = m_f / \phi_c \cdot f_c$ (III)

substituindo (II) em (III), vêm

$$\phi_c = (m_f / m_\phi) \cdot [m_\phi / (m_f + m_\phi)] = m_f / (m_f + m_\phi) \quad (IV)$$

substituindo (IV) em (18), temos

$$t = m_f \cdot m_\phi / (m_f + m_\phi) \quad (19)$$

APÊNDICE D - Deduções das equações (22) e (23)

DA equação (21), temos

$$f \cdot (\sigma_1^{1/t} - \sigma_{\bullet}^{1/t}) / (\sigma_1^{1/t} + A\sigma_{\bullet}^{1/t}) + (1-f) \cdot (\sigma_h^{1/t} - \sigma_{\bullet}^{1/t}) / (\sigma_h^{1/t} + A\sigma_{\bullet}^{1/t}) = 0$$

Impondo a condição de $\sigma_1 = 0$, resulta em

$$f \cdot (-\sigma_{\bullet}^{1/t}) / (+A\sigma_{\bullet}^{1/t}) + (1-f) \cdot (\sigma_h^{1/t} - \sigma_{\bullet}^{1/t}) / (\sigma_h^{1/t} + A\sigma_{\bullet}^{1/t}) = 0$$

$$-f/A + (1-f) \cdot (\sigma_h^{1/t} - \sigma_{\bullet}^{1/t}) / (\sigma_h^{1/t} + A\sigma_{\bullet}^{1/t}) = 0$$

$$-f/A = (f-1) \cdot (\sigma_h^{1/t} - \sigma_{\bullet}^{1/t}) / (\sigma_h^{1/t} + A\sigma_{\bullet}^{1/t})$$

$$-f/A (\sigma_h^{1/t} + A\sigma_{\bullet}^{1/t}) = (f-1) \cdot (\sigma_h^{1/t} - \sigma_{\bullet}^{1/t})$$

$$-f/A \cdot \sigma_h^{1/t} - f \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} = (f-1) \cdot \sigma_h^{1/t} - (f-1) \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t}$$

$$(f-1) \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} - f \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} = f/A \cdot \sigma_h^{1/t} + (f-1) \cdot \sigma_h^{1/t}$$

$$(f-1 - f) \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} = (f/A + f-1) \cdot \sigma_h^{1/t}$$

$$(-1) \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} = (f/A + f-1) \cdot \sigma_h^{1/t}, \text{ como } A = f_c / (1-f_c) \Rightarrow$$

$$(-1) \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} = (f-1 + f \cdot ((1-f_c)/f_c)) \cdot \sigma_h^{1/t}$$

$$(-1) \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} = 1/f_c \cdot (f_c f - f_c + f - f f_c) \cdot \sigma_h^{1/t}$$

$$(-1) \cdot \sigma_{\bullet}^{1/t} = 1/f_c \cdot (f - f_c) \cdot \sigma_h^{1/t}$$

$$\sigma_{\bullet} = (1 - f/f_c)^t \cdot \sigma_h \quad (22)$$

Analogamente para ρ_1 no lado direito da equação (21) temos

$$\rho_{\bullet} = (1 - \phi/\phi_c)^t \cdot \rho_h \quad (23)$$

APÊNDICE E - Dedução da equação (25)

DA equação (24), temos

$$\sigma_{\text{e}} = 1/4 \cdot [A + (A^2 + 8 \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2)^{1/2}]$$

onde:

$$A = (3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1 + (3 \cdot V_2 - 1) \cdot \sigma_2$$

Se σ_1 , V_1 , σ_2 , V_2 são respectivamente as condutividades elétricas e frações volumétricas das fases condutoras e isolantes e impondo a condição de $\sigma_1 \gg \sigma_2$ temos que

$$A \approx (3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1 \quad (I)$$

substituindo (I) em (24), temos

$$\sigma_{\text{e}} = 1/4 \cdot [(3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1 + (((3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1)^2 + 8 \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2)^{1/2}]$$

$$\# \text{ mas como } \sigma_1 \gg \sigma_2 \Rightarrow ((3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1)^2 + 8 \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \approx ((3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1)^2 \Rightarrow$$

$$\sigma_{\text{e}} = 1/4 \cdot [(3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1 + (((3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1)^2)^{1/2}]$$

$$\sigma_{\text{e}} = 1/4 \cdot [(3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1 + ((3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1)]$$

$$\sigma_{\text{e}} = 1/2 \cdot (3 \cdot V_1 - 1) \cdot \sigma_1 \quad (25)$$

APÊNDICE F

Simulações realizadas com os modelos sugeridos para a condutividade e resistividade elétricas e os resultados experimentais para a resistividade elétrica.

MODELO DE LANDAUER

		$xZrO_2(1-x)Nb$		$xZrO_2(1-x)Ti$	
V1 (x)	V2 (1-x)	σ_{\square} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$) ⁻¹	ρ_{\square} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$)	σ_{\square} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$) ⁻¹	ρ_{\square} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$)
0,10	0,90	1,43E-12	6,98E+11	4,80E-12	2,08E+11
0,20	0,80	2,50E-12	4,00E+11	8,40E-12	1,19E+11
0,30	0,70	1,00E-11	1,00E+11	3,36E-11	2,98E+10
0,40	0,60	8,00E+02	1,25E-03	9,52E+02	1,05E-03
0,50	0,50	2,00E+03	5,00E-04	2,00E+03	5,00E-04
0,60	0,40	3,20E+04	3,13E-05	9,52E+03	1,05E-04
0,70	0,30	4,40E+04	2,27E-05	1,31E+04	7,64E-05
0,80	0,20	5,60E+04	1,47E-05	1,67E+04	6,00E-05
0,90	0,10	6,80E+04	1,47E-05	2,02E+04	4,94E-05
1,00	0,00	8,00E+04	1,25E-05	2,38E+04	4,20E-05

Tabela 1-Resultados de σ_{\square} e ρ_{\square} para o modelo de Landauer usando-se a equação (25)

EQUAÇÃO DA TEORIA DA PERCOLAÇÃO

ϕ	f (1- ϕ)	ZrO ₂ -Nb		ZrO ₂ -Ti	
		σ_{\square} (Ohm*cm) ⁻¹	ρ_{\square} (Ohm*cm)	σ_{\square} (Ohm*cm) ⁻¹	ρ_{\square} (Ohm*cm)
0,10	0,90	4.44E+04	2.25E-05	1.32E+04	7.57E-05
0,20	0,80	1,76E+04	5,67E-05	5,25E+03	1,90E-04
0,30	0,70	1,79E+03	5,58E-04	5,33E+02	1,88E-03
0,40	0,60	1,79E+03	5,58E-04	5,33E+02	1,88E-03
0,50	0,50	8,12E+03	1,23E-04	2,42E+03	4,14E-04

Tabela II-Resultados de σ_{\square} e ρ_{\square} para a Teoria da Percolação, usando-se as equações (23) e (24)

G.E.M.

ϕ	f (1- ϕ)	ZrO ₂ -Nb		ZrO ₂ -Ti	
		σ_{\square} (Ohm*cm) ⁻¹	ρ_{\square} (Ohm*cm)	σ_{\square} (Ohm*cm) ⁻¹	ρ_{\square} (Ohm*cm)
0,10	0,90	4,44E+04	2,25E-05	1,32E+04	7,57E-05
0,20	0,80	1,76E+04	5,67E-05	5,25E+03	1,90E-04
0,30	0,70	1,79E+03	5,58E-04	5,33E+02	1,88E-03
0,40	0,60	1,79E+03	5,58E-04	5,33E+02	1,88E-03
0,50	0,50	8,12E+03	1,23E-04	2,42E+03	4,14E-04

Tabela III-Resultados de σ_{\square} e ρ_{\square} para a Equação Geral do Meio Efetivo (G.E.M.), usando-se a equação (22).

Na temperatura ambiente

$\rho_{Nb} = 1,25E-05$ Ohm*cm

$\rho_{Ti} = 4,20E-05$ Ohm*cm

$\rho_{ZrO_2} = 1,00E+12$ Ohm*cm

Para as tabelas III e IV

usou-se $t=1.65$, $\phi_c=1/3$ e $f_c=2/3$

METODOLOGIA I					
		(1-x)ZrO (x)Nb		(1-x)ZrO ₂ (x)Ti	
x	(1-x)	ρ (Ohm·cm)	Erro	ρ (Ohm·cm)	Erro
0,10	0,90	3,50E+08	0,01E+08	8,37E+08	0,19E+8
0,20	0,80	1,90E+08	0,20E+08	7,10E+07	0,46E+7
0,30	0,70	2,02E-02	0,54E-02	2,01E-02	0,10E-2
0,40	0,60	1,08E-02	0,14E-02	1,00E-2	0,10E-2
0,50	0,50	5,85E-3	0,06E-03	4,33E-3	0,23E-3

Tabela IV-Valores de resistividade elétrica dos compósitos obtidos com a metodologia I.

METODOLOGIA II					
		(1-x)ZrO (x)Nb		(1-x)ZrO ₂ (x)Ti	
x	(1-x)	ρ (Ohm·cm)	Erro	ρ (Ohm·cm)	Erro
0,10	0,90	5,94E+09	0,14E+09	5,08E+09	0,24E+9
0,20	0,80	1,05E+08	0,10E+08	4,78E+08	0,07E+8
0,30	0,70	4,10E-01	0,40E-01	1,31E-01	0,43E-2
0,40	0,60	7,65E-02	0,80E-02	5,97E-2	0,24E-2
0,50	0,50	5,39E-3	0,22E-03	1,01E-3	0,48E-3

Tabela V-Valores de resistividade elétrica dos compósitos obtidos com a metodologia II.

V-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]-J. W. Koger; C. E. Holcombe; J. G. Banker, "Coating on grafite crucibles used in melting uranium". Paper presented at the International Conference on Metallurgical Coating, 5-8 april, v 39: Thin Solid Films, San Francisco, California, 1976. p 297-303.

[2]-N. C. Jessen Jr.; C. E. Holcombe Jr; A. B. Townsend, "Application of metal oxide refractories for melting and casting reactive metals". Proceedings of Sixth International Vacuum Metallurgy Conference on Special Melting, 23-27 april, 1979, San Diego, California, 1979, v 31, p 381-400.

[3]-G. Brauchotte; G. Cizeron, "Sintering of (alumina + titanium) powder mixtures and elaboration of the corresponding cermets", J. Materials Science 24: 3123-3136, 1989.

[4]-J. Kieffer ; J. B. Wagner Jr., "Electrical conductivity of metal-metal oxide composites". Paper presented at the San Diego, C. A. Meeting of the Society, 19-24 october, 1986, San Diego, California, 1987, v 734, p 198-205.

[5]-E. Breval; Z. Deng; S. Chiou, "Sol gel prepared Ni-Al₂O₃ composite materials", J. Materials Science, 27: 1464-1468, 1992.

[6]-E. Barbier; F. Thevenot, "Electrical resistivity in the titanium carbonitride-zirconia system", J. Materials Science 27: 2383-2388, 1992.

[7]-A. M. Anthony, "High temperature refractory applications of zirconia", In Science and Technology of Zirconia, eds., A. H. Heuer and L. W. Hobbs, 1981. v 1 , p 147.

[8]-E. C. Subbarao, "Zirconia an overview". In *Advances in Ceramics-Science and Technology of Zirconia*, eds., A. H. Heuer and L. W. Hobbs, American Ceramic Society, 1981, p 1-24.

[9]-C. M. Wayman, "Martensitic transformations", In *Advances in Ceramics-Science and Technology of Zirconia*, eds., A. H. Heuer and L. W. Hobbs, American Ceramic Society, 1981, p 64-81.

[10]-R. Stevens, "An introduction to zirconia", Magnesium Elektron Publication, 113 2nd edition, 1986.

[11]-SIM. S. M. and Stubican, V. S., "Phase relations and ordering in the system ZrO_2 - MgO ", *J. Am. Ceram. Soc.* 70(7): 521, 1987.

[12]-K. P. Jagannathan, S. K. Tiku; H. S. Ray; A. Ghosh; E. C. Subbarao, "Technological applications of solid eletrolytes", Ed. E. C. Subbarao, Plenum Press 1980.

[13]-F. F. Y, Wang, "Ceramic fabrication process", In *Treatise on Materials Science and Technology*, V.9, Academic Press, 1976.

[14]-J. A. Varela; E. Longo, "Princípios de sinterização em estado sólido", *Cerâmica*, 30 (172): 95-102, 1984.

[15]-J. A. Cornie; Y. M. Chiang; D. R. Uhlmann, "Processing of metal and ceramic matrix composites", *Ceramic Bulletin* 65(2): 293-304, 1986.

[16]-pp 17 in ref. 10.

[17]-A. M. Anthony, "La conductibilité électrique des oxides refractaires a haute température", *Rev. Int. Hautes Temper. et Refract.*, t7: 365-367, 1970.

[18]-S. De Bondt; L. Froyen, "Electrical conductivity of composites: a percolation approach ", J. Materials Science, 27: 1983-1988, 1992.

[19]-R. N. Farias Jr. , "Purificação e crescimento de LiF em forno de aquecimento por indução", São Paulo, 1985 (Dissertação mestrado IPEN).

[20]-M. G. Lozinski, " Industrial applications of induction heating", Hungary , Pergamon, 1969.

[21]-D. S. Mclachlan; Michael Blaszkiewicz; Robert E. Newnham., ". Electrical resistivity of composites" J. Am. Ceram Soc. 73 (8): 2187-2203, 1990.

[22]-R. E. Meredith and C. W. Tobias, "Conduction in heterogeneous systems". In Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, ed., C. W. Tobias Interscience, New York, 1962, v 2, p15-47.

[23]-R. Landauer, " Electrical conductivity in inhomogeneous media", In American Institute of Phisics Conference Proceedings, Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media, J. C. Garland and D. B. Tanner, eds., American Institute of Phisics, New York, 1978, v 40, p 2-45.

[24]-N. Sen; C. Scala; M. H. Cohen, " A self similar model for sedimentary rocks with an application to the dielectric constant of fused glass beads", Geophysics, 46: 781-95, 1981.

[25]-J. P. Straley, " Scaling preditions for physical properties" In Annals of the Israel Physical Society, Percolation Process and Structures, Vol. 5, eds., G. Deutscher, R. Zallen and J. Adler, Israel Physical Society, Jerusalem, Israel 1983, v 5, p 356 .

[26]-R. Landauer, " The Electrical resistance of binary metallic mixtures", J. Appl. Phys., 23: 779-784, 1952.

[27]-I. Balberg "Tunnelling and nonuniversal conductivity in composite materials" Phys. Rev. Lett. 59: 1305-1308, 1987.

[28]-J. P. Fitz Patrick; R. B. Malt; F. Spaepen, " Percolation theory and the conductivity of random close packed mixtures of hard spheres", Phys. Lett. 47: 207-208, 1974.

[29]-F. Carmona; R. Conet; P. Delhaes," Piezoresistivity of heterogeneous solids", J. Appl. Phys. 61: 2550-57, 1987.

[30]-N. Deprez; D. S. Mclachlan, " The analysis of the electrical conductivity of graphite powders during compaction", J. Appl Phys. 21: 101-107, 1988.

[31]-D. S. Mclachlan," An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures", J. Phys. C. Solid State Phys. 20: 865-77, 1987.

[32]-D. S. Mclachlan," Equations for the conductivity of macroscopic mixtures", J. Phys. C. Solid State Phys. 19: 1339-54, 1986.

[33]-D. S. Mclachlan, " Equation for the conductivity of metal insulator mixtures", J. Phys. C. State Phys., 18: 1891-1897, 1985.



M20226

Cidade Universitária - "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11040 - Piratuba
Telefone (PABX) 511-6611 - End. Telegráfico IPENUCLEAR
Telex (11) 88882 - IPEN - BR
São Paulo - Brasil