



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS
DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM CÁLCIA**

ÉRICA CAPRONI

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

**Orientador:
Dr. Reginaldo Muccillo**

**São Paulo
2003**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Preparação de Eletrólitos Sólidos Cerâmicos de Zircônia

Estabilizada com Cálcia

Érica Caproni



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

Orientador: Dr. Reginaldo Muccillo

São Paulo

2003

A mente do homem é capaz de qualquer coisa
- porque tudo está dentro dela, todo passado
assim como todo futuro.
(Joseph Conrad)

*Aos meus pais,
Wagner e Margarida.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao Dr. Reginaldo Muccillo, pelos ensinamentos, apoio e orientação deste trabalho.

À Dr. Eliana N. S. Muccillo, pelas discussões e sugestões.

À FAPESP pela concessão da bolsa de Mestrado (01/08029-0).

Ao IPEN pela oportunidade de realizar o projeto.

À Dr. Ivana C. Consentino pela medidas de porosimetria de mercúrio e BET.

Ao Sr. Felipe B. J. Ferrufino e Dr. José R. Martinelli pelas medidas de picnometria de hélio.

À Yone V. França pelas análises de espalhamento laser e análise térmica.

Ao Sr. Isaac Sayeg do Instituto de Geociências da USP, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Às amigas, Renata e Sandra pela amizade e discussões.

Aos amigos, Dr. Fabio, Daniel e José Fernando, pelas conversas e dicas.

Aos colegas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, CCTM, e do Laboratório de Processos Cerâmicos da EPUSP.

Não poderia deixar de agradecer em especial aos meus pais, Wagner e Margarida, e aos meus irmãos, Anderson e Priscila, que sempre estiveram ao meu lado, pela paciência e apoio durante toda a execução deste trabalho.

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



Preparação de Eletrólitos Sólidos Cerâmicos de Zircônia

Estabilizada com Cálcia

Resumo

Érica Caproni

Soluções sólidas de $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$, $0,05 \leq x \leq 0,20$ foram preparadas por meio de mistura de pós de óxido de zircônio (ZrO_2) e de carbonato de cálcio (CaCO_3). Para a caracterização dos pós foram usadas as técnicas de espalhamento laser para a determinação da distribuição de tamanho de partículas, adsorção gasosa para a determinação de área de superfície específica e difração de raios X para a avaliação de teor de fases estruturais. Os compactos sinterizados foram analisados por meio de determinação de densidade aparente, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Os principais resultados mostram que eletrólitos sólidos de óxido de zircônio estabilizado com 12,5 mol% de óxido de cálcio na fase cúbica apresentam o maior valor de condutividade iônica. Além disso, a adição de 0,5 mol% de óxido de boro promove um aumento da condutividade iônica total da zircônia estabilizada com 12,5 mol% CaO, enquanto que a adição de maiores teores promove a transformação cúbica \rightarrow monoclínica, desestabilizando o óxido de zircônio e, conseqüentemente, diminuindo o valor da condutividade iônica total.

Preparation of calcia-stabilized zirconia solid electrolytes

Abstract

Érica Caproni

$(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$, $0.05 \leq x \leq 0.20$ solid solutions were prepared by mixing and thermal treating zirconium oxide and calcium carbonate powders. The powders were characterized by the following techniques: laser scattering for determining particle size distribution, gas adsorption for determining specific surface area, and X-ray diffraction for evaluating structural phases. After sintering, apparent density was determined, followed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy analyses. The main results show that 12.5 mol% CaO-stabilized ZrO_2 has the highest ionic conductivity value. Moreover, the addition of 0.5 mol% B_2O_3 increases the total ionic conductivity. Larger amounts of B_2O_3 promote the destabilization of the cubic phase via cubic \rightarrow monoclinic transformation, with a decrease in the total ionic conductivity.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Eletrólitos sólidos	1
1.2 Principais condutores de íon oxigênio	1
1.3 Técnicas de preparação dos eletrólitos sólidos à base de zircônia	3
1.4 Técnicas de caracterização dos eletrólitos sólidos à base de zircônia	5
1.5 Principais aplicações dos eletrólitos sólidos à base de zircônia	12
1.6 Eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com cálcia	15
1.7 Objetivos	18
2 MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1 Materiais de partida	19
2.2 Preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia	19
2.3 Preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia com adição de óxido de boro.....	20
2.4 Técnicas de análise dos pós cerâmicos	20
2.5 Técnicas de análise dos eletrólitos sólidos cerâmicos	22
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 Materiais de partida	24
3.2 Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia	28
3.3 Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia com adição de óxido de boro	48
4 CONCLUSÕES	68
5 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletrólitos sólidos

Eletrólitos sólidos podem ser definidos como materiais cristalinos ou amorfos com estrutura que permitem o transporte de íons, devido à formação de defeitos puntiformes (vacâncias ou intersticiais). Estes defeitos são originados principalmente através da formação de solução sólida. A substituição de íons por cátions aliovalentes promove a formação de defeitos para compensação de cargas elétricas [1, 2].

O transporte de íons nos eletrólitos sólidos se dá pelo processo de difusão, átomos substitucionais trocam de posição com defeitos da rede cristalina. O movimento dos íons em toda rede cristalina é dependente da temperatura e do número de defeitos presentes em toda rede cristalina.

Nos eletrólitos sólidos condutores iônicos, a contribuição eletrônica para a condutividade elétrica é insignificante. Os eletrólitos sólidos condutores iônicos mais comuns são os de íon oxigênio O^{2-} . Existem também os condutores de íons F^- , Li^- , Na^+ , Ag^+ , entre outros [1].

1.2 Principais condutores de íon oxigênio

Óxidos de estrutura fluorita

Os óxidos de estrutura fluorita são os principais materiais dentre os eletrólitos sólidos. A estrutura cristalina fluorita, com estequiometria AO_2 , pode ser vista na Figura 1. Consiste de uma rede cúbica de íons oxigênio (representados pelas esferas em azul), com cátions A ocupando o centro do cubo (representados pelas esferas em vermelho) [2].

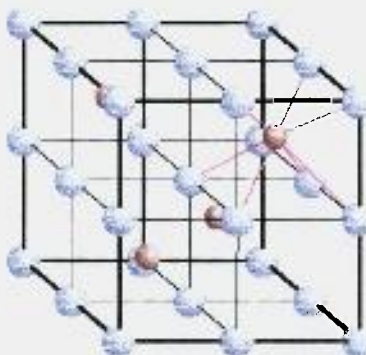


Figura 1: Estrutura cristalina fluorita [2].

Os óxidos mais comuns com estrutura fluorita são os óxidos de zircônio (ZrO_2), de cério (CeO_2) e de tório (ThO_2) [1, 3].

Óxido de zircônio

O óxido de zircônio é conhecido pelo seu polimorfismo, isto é, apresenta três formas estruturais principais: cúbica de face centrada (estrutura fluorita) desde seu ponto de fusão, 2680 °C, até 2370 °C, tetragonal (estrutura fluorita distorcida) de 2370 °C a 1150 °C, e monoclinica para temperaturas inferiores a 1150 °C [4, 5]. Esse polimorfismo inviabiliza as aplicações do óxido de zircônio em elevadas temperaturas, devido à variação de volume que provoca trincas em toda extensão do material, durante a mudança de fase tetragonal → monoclinica no resfriamento [5].

Para conseguir a fase cúbica à temperatura ambiente, o íon Zr^{4+} é parcialmente substituído por cátions di ou trivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , TR: terras raras) para formar uma solução sólida substitucional, promovendo a formação de vacâncias aniônicas para manter a neutralidade elétrica. Isto promove a estabilização total ou parcial da fase cúbica e o aumento da condutividade iônica [3, 4, 5].

1.3 Técnicas de preparação dos eletrólitos sólidos à base de zircônia

Existem várias técnicas para preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia. São técnicas via fase líquida, que permitem um maior controle da composição química, do tamanho de partículas, da distribuição granulométrica e da homogeneidade química dos materiais. As principais são: precipitação simultânea e coprecipitação dos hidróxidos, precursores poliméricos ou citratos, e sol-gel. A técnica que envolve reações no estado sólido, mais simples e de menor custo, é a da mistura de pós^[6, 7].

A técnica de mistura de pós consiste basicamente na reação entre reagentes na forma de óxidos, carbonatos ou nitratos. Estes são misturados, homogeneizados em meio seco ou meio líquido, conformados e submetidos a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas até obtenção do material desejado.

Um dos maiores problemas da preparação de soluções sólidas por mistura de pós é a dificuldade de se obter cerâmicas densas após conformação, utilizando temperaturas de sinterização não próximas do ponto de fusão do composto.

A sinterização é um processo termodinâmico, no qual um sistema de partículas na forma de pó ou compactado adquire uma estrutura coerente através da redução da área de superfície específica, resultando na formação de contornos de grãos, crescimento de pescoços de união interpartículas, decréscimo na porosidade e aumento do tamanho de grão, levando o sistema à densificação e contração volumétrica. A formação dos contornos de grão e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente^[8, 9].

O processo de sinterização no estado sólido ocorre geralmente em três estágios: o estágio inicial, caracterizado pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação, seguido

pela formação e crescimento de pescoços; o estágio intermediário, caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados; e o estágio final, caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual da porosidade [8].

Para melhorar a densificação dos materiais cerâmicos preparados por mistura de pós, aditivos de sinterização podem ser utilizados [10 - 12].

Alguns aditivos de sinterização são responsáveis pela formação de uma fase líquida durante o processo de sinterização, pois apresentam baixo ponto de fusão em relação ao componente principal da mistura, promovendo o transporte rápido das espécies e, conseqüentemente, reduzindo a temperatura de sinterização e melhorando a densificação dos compactos cerâmicos.

A sinterização via fase líquida ocorre em três estágios [8]:

- 1) Processo de rearranjo: é o processo subsequente à formação da fase líquida, responsável pelo rearranjo das partículas sólidas por ação da força capilar exercida pelo líquido. Durante este estágio, o compacto comporta-se como um sólido viscoso devido à ação capilar e a fração de densificação é dependente da quantidade de líquido formado, do tamanho de partícula e da solubilidade do sólido no líquido.
- 2) Processo de solução/precipitação: é o processo onde as fases sólidas são dissolvidas no líquido e precipitam-se na região de contato, ocorrendo o transporte de matéria por difusão dos grãos pequenos para os grãos grandes.
- 3) Processo final: é o processo controlado pela sinterização sólida, já que a fase líquida já foi totalmente consumida. Ocorre a união das partículas sólidas, crescimento do pescoço e diminuição da densidade de contornos de grão. A densificação é lenta devido à existência do esqueleto sólido, o qual inibe rearranjos adicionais.

1.4 Técnicas de caracterização dos eletrólitos sólidos à base de zircônia

Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas pode ser determinada pela técnica de espalhamento laser, na faixa de 0,1 a 500 μm . É uma técnica aplicada para pós que se dispersam facilmente em água, álcool ou ar e também para suspensões e emulsões.

O princípio da técnica consiste na passagem das partículas em meio líquido através de um feixe de laser. Quando o feixe de luz atinge uma partícula, pode ser transmitido, adsorvido e espalhado, compreendendo a luz difratada, refletida e refratada. A luz espalhada é afetada pelo índice de refração relativo ao meio de suspensão das partículas, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e forma das partículas. Os detectores na câmara de análise medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada, sendo o sinal proveniente dos detectores convertido em informações a respeito da distribuição de tamanho de partículas ^[13, 14].

Área de superfície específica

A área de superfície específica de um sólido pode ser medida por meio de adsorção gasosa, teoria proposta por Brunauer, Emmet, Teller, mais conhecida como método BET, que descreve a adsorção física dos gases, geralmente nitrogênio, em superfícies sólidas. Parte da suposição de que as forças ativas na condensação das moléculas de gases já adsorvidas em uma camada são as responsáveis pela energia de ligação entre as múltiplas camadas adsorvidas. A adsorção física de gases por sólidos aumenta com a diminuição de temperatura e com o aumento da pressão, sendo um processo exotérmico ^[15 - 17].

A equação (1) relaciona as taxas de condensação e evaporação das moléculas do gás, assumindo um número infinito de camadas, sendo possível determinar o intercepto igual a $1/V_m C$ e o coeficiente angular igual a $(C-1)/(V_m C)$ fazendo uma regressão linear.

$$\frac{P}{V_a (P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{P_o} \right) \quad (1)$$

C : constante, é função exponencial da diferença entre o calor de adsorção e o calor latente de liquefação do gás (deve estar entre 50 a 300 quando se utiliza N_2)

V_a : volume de gás adsorvido à pressão P

V_m : volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de uma grama de sólido com uma camada monomolecular

P_o : pressão do gás saturado.

Conhecendo o volume da monocamada (V_m) é possível determinar a área de superfície específica (S) multiplicando a área ocupada por uma molécula do gás pelo total de moléculas que formam a monocamada, conforme a equação (2).

$$S = \frac{V_m NA A_{ef}}{VM} \quad (2)$$

NA : número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol)

A_{ef} : área efetiva da molécula de gás (para o N_2 é $16,2 \times 10^{-20}$ m²/ molécula)

VM : volume molar (22414 cm³/mol).

A técnica de medida consiste em inicialmente secar a amostra por meio de aquecimento. Em seguida a amostra é resfriada e o gás adsorvente é alimentado na câmara da amostra, a uma temperatura fixa, variando-se a pressão parcial do gás. São assim coletadas as curvas de adsorção que permitirão a determinação da S .

Análise térmica

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, quando a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [18].

Análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, quando a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [19, 20].

Análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica pela qual a diferença de temperatura entre o material estudado e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura da referência, sendo os materiais (amostra e referência) submetidos a uma programação controlada de temperatura. As variações de temperatura na amostra são devidas a reações endotérmicas ou exotérmicas [19, 20].

Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica que permite determinar a estrutura cristalina do material, além de quantificar as fases cristalinas presentes, a perfeição e a orientação dos cristais que compõe o material. Esta técnica consiste na detecção de um feixe de raios X difratado após incidir sobre o material. Quando os átomos estão regularmente espaçados em uma rede cristalina e a radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento, ocorrerá a difração desta radiação, sendo as interações construtivas descritas pela equação (3) de Bragg [19, 21].

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3)$$

n : número inteiro de comprimento de onda

λ : comprimento de onda da radiação incidente

d: espaçamento interplanar

θ : ângulo de incidência da radiação.

Densidade aparente

A densidade aparente de um material pode ser determinada por diferentes técnicas. Dentre as principais, podem ser citadas:

Método de Arquimedes

O método de Arquimedes consiste em imergir o sólido em um líquido e deixar ferver durante um tempo suficiente para que o líquido penetre nos poros abertos, se existirem. A densidade aparente do material (ρ_a), densidade do material sem presença de poros abertos, pode ser obtida pela equação (4).

$$\rho_a = (M_s \times \rho_L) / (M_u - M_i) \quad (4)$$

M_s : massa seca

ρ_L : densidade do líquido utilizado à temperatura T

M_u : massa úmida

M_i : massa imersa em líquido.

Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica que baseia-se na lei de capilaridade que governa a penetração dos líquidos em pequenos poros, sendo expressa pela equação (5) de Washburn.

$$D = - (1/P) 4\gamma \cos \varphi \quad (5)$$

D: diâmetro do poro aberto

P: pressão aplicada

γ : tensão superficial do mercúrio (valor recomendado 485 dinas/cm)

ϕ : ângulo de contato do mercúrio com o sólido (130°).

O volume de mercúrio que penetra nos poros é medido como função da pressão aplicada. As mais altas pressões resultam no preenchimento de poros cada vez menores. Qualquer que seja a geometria dos poros e o modelo empregado para descrevê-los, o volume de mercúrio que penetra nos poros e nos espaços vazios aumenta com aumento da pressão ^[17].

Além da densidade aparente do material, a técnica de porosimetria de mercúrio permite determinar o volume de poros abertos.

Picnometria de hélio

A picnometria de hélio é uma técnica que permite obter o volume esquelético de um sólido pela redução do fluxo de gás em uma câmara de medida causada pela presença de um sólido. Quando o gás hélio penetra nos poros e nas superfícies irregulares, o volume obtido permite determinar a densidade aparente de um sólido ^[22].

Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância ^[23] é uma técnica de caracterização elétrica de materiais. Os materiais cerâmicos podem ser tratados, com relação às suas propriedades elétricas, como associações em série de circuitos R//C (resistor em paralelo com capacitor). A resistência representa o grau de impedimento da migração de portadores de carga pelo meio (grão-grão ou

contorno de grão-contorno de grão) e a capacitância representa a capacidade de armazenamento de energia originária da aplicação do campo elétrico. Em eletrólitos sólidos a aplicação de uma tensão alternada a um sistema assim configurado pode promover o transporte de carga por diferentes mecanismos: difusão iônica no interior dos grãos, nos contornos de grão e a condução na interface com o eletrodo. O princípio da técnica de espectroscopia de impedância é submeter o material a uma tensão alternada em ampla faixa de frequências e analisar a relação tensão/corrente. A técnica permite em muitos casos separar as contribuições de cada mecanismo de condução de carga no material.

A Figura 2 mostra uma das representações da impedância, $-Z'' \times Z'$, chamada diagrama de Nyquist, que consiste na representação da componente imaginária da impedância em função da componente real.

$$\omega = 2 \pi f \quad (6)$$

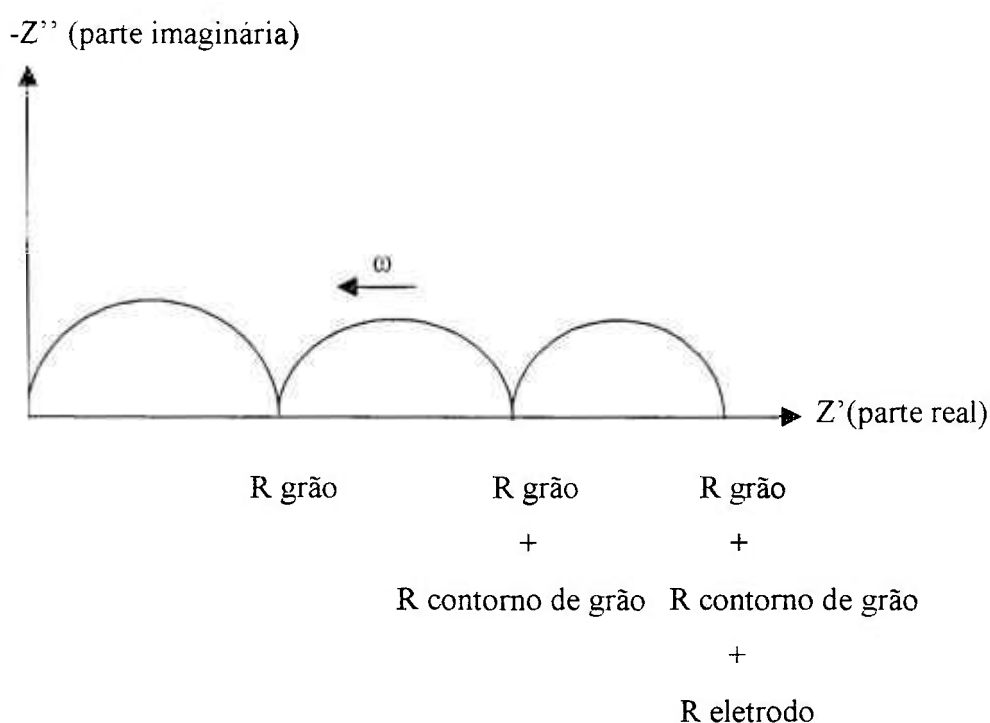


Figura 2: Esquema de um diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina.

Em uma análise de espectroscopia de impedância de materiais cerâmicos policristalinos, tendo como parâmetro a frequência, no diagrama de Nyquist, podem ser detectados três semicírculos com centros no eixo real. Os valores de resistência podem ser obtidos pela intersecção dos semicírculos com o eixo real. A letra ω e a seta representam a frequência angular e o sentido do aumento da frequência.

Os três semicírculos para baixa, média e alta frequências representam as contribuições da polarização do eletrodo, dos contornos de grão (intergranular) e dos grãos (intragranular), respectivamente. A separação dos semicírculos referentes à contribuição intragranular e intergranular, através de programas matemáticos, permite construir o gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica.

O gráfico de Arrhenius permite determinar a energia de ativação térmica (E) para o processo de condução elétrica, por meio da equação (7).

$$\rho = \rho_0 \exp (E/kT) \quad (7)$$

ρ : resistividade elétrica a uma temperatura absoluta T

ρ_0 : fator pré-exponencial da resistividade elétrica

k: constante de Boltzmann

T: temperatura absoluta.

Construindo-se um gráfico de $(\ln \rho)$ versus $(1/T)$ obtém-se um segmento de reta, do qual a energia de ativação térmica (E) pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta.

Microscopia eletrônica de varredura

A observação em microscópio eletrônico de varredura geralmente é realizada para se obter informações a respeito da morfologia dos materiais.

Nesta técnica, um feixe de elétrons é acelerado entre o cátodo e um ânodo, passando através de lentes condensadoras, varrendo a superfície da amostra numa câmara sob vácuo. A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons secundários e raios X característicos. Os elétrons gerados pela interação do feixe com a amostra são divididos em três tipos, retroespalhados, secundários e Auger, sendo os elétrons secundários os mais importantes para a formação da imagem. Esses elétrons são formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido a interação com elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo ^[24]. A imagem observada resulta da variação de contraste que ocorre quando o feixe se move ponto a ponto sobre a superfície da amostra.

1.5 Principais aplicações dos eletrólitos sólidos à base de zircônia

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão notável quanto os eletrólitos sólidos à base de zircônia. Devido à combinação de propriedades térmicas, mecânicas, químicas e da elevada condutividade iônica em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio, os eletrólitos sólidos à base de zircônia podem ser utilizados em dispositivos como sensores de oxigênio e células a combustível.

Sensores de oxigênio

O sensor de oxigênio ^[1, 5, 25] é uma célula galvânica, mostrada esquematicamente na Figura 3. É constituída por um eletrólito na forma de tubo fechado em uma extremidade, onde interna e externamente são depositados eletrodos, sendo um eletrodo de referência, isto é, com potencial de oxigênio conhecido.

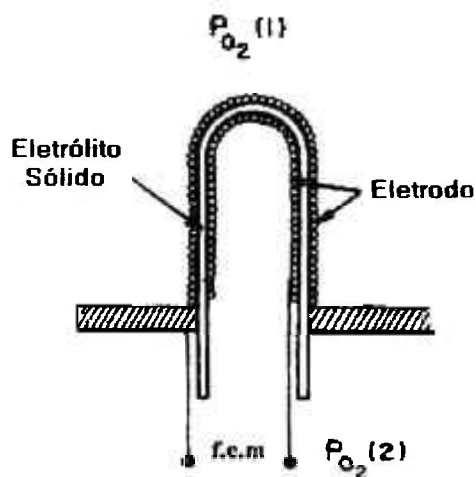


Figura 3: Esquema de uma célula galvânica ^[4].

Quando o tubo é submetido a diferentes pressões parciais de oxigênio, uma força eletromotriz é gerada através do eletrólito, expressa pela equação (8) de Nernst-Einstein.

$$E = (RT/4F) \ln (P_{O_2}^{(2)} / P_{O_2}^{(1)}) \quad (8)$$

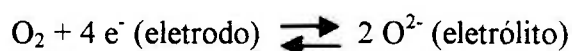
R: constante dos gases

T: temperatura absoluta

F: constante de Faraday

P_{O_2} : pressão parcial de oxigênio nos meios 1 e 2.

A reação eletroquímica que a representa é:



onde o gás oxigênio é dissociado e convertido em íons O^{2-} que migram através do eletrólito.

A capacidade sensorial do eletrólito sólido é consequência da migração de íons de oxigênio provocada por um gradiente de potencial de oxigênio, ou por um gradiente de pressão parcial de oxigênio entre as duas superfícies do eletrólito.

Os sensores de oxigênio são utilizados: na indústria automobilística para controlar a razão ar/combustível em veículos, para diminuição de gases poluentes e economia de combustível; e na indústria siderúrgica, para a determinação do teor de oxigênio durante a fabricação de aços.

Células a combustível

Os eletrólitos sólidos podem ser utilizados em células a combustível que operam a elevadas temperaturas, conhecidas como solid oxide fuel cells (SOFC) [1, 25, 26], para geração de energia elétrica por meio de um processo eletroquímico.

A célula a combustível opera como uma bateria que não precisa ser recarregada, e gera potência continuamente enquanto for alimentada por combustível e oxidante, sendo os resíduos menos poluentes que os resultantes de tecnologias convencionais. O esquema da célula a combustível pode ser visto na Figura 4.

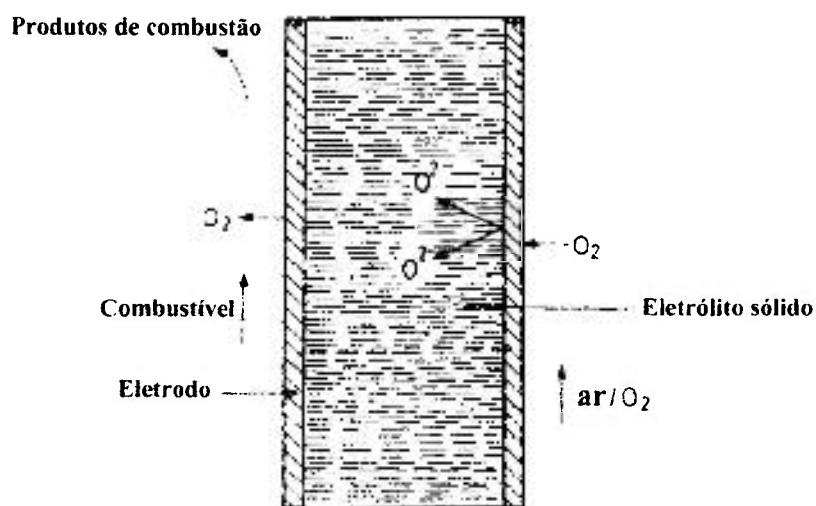


Figura 4: Esquema de uma célula a combustível [25].

Entre os componentes de uma célula a combustível tem-se o eletrólito sólido que é o condutor de íon oxigênio que se encontra entre o ânodo e o cátodo. No cátodo o oxigênio é dissociado e convertido em íons oxigênio que migram através do eletrólito. Na interface entre o ânodo e o eletrólito sólido, ocorre a reação entre os íons oxigênio e o combustível.

1.6 Eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com cálcia

O óxido de cálcio apresenta uma estrutura cúbica que permite a estabilização total ou parcial da zircônia. A estabilização é função da concentração molar do óxido de cálcio adicionado na zircônia, como pode ser visto no diagrama de fases do sistema zircônia:cálcia na Figura 5. Para baixas concentrações molares de CaO a fase cúbica está em equilíbrio com a fase tetragonal, enquanto que para altas concentrações, a fase cúbica entra em equilíbrio com o CaZrO_3 .

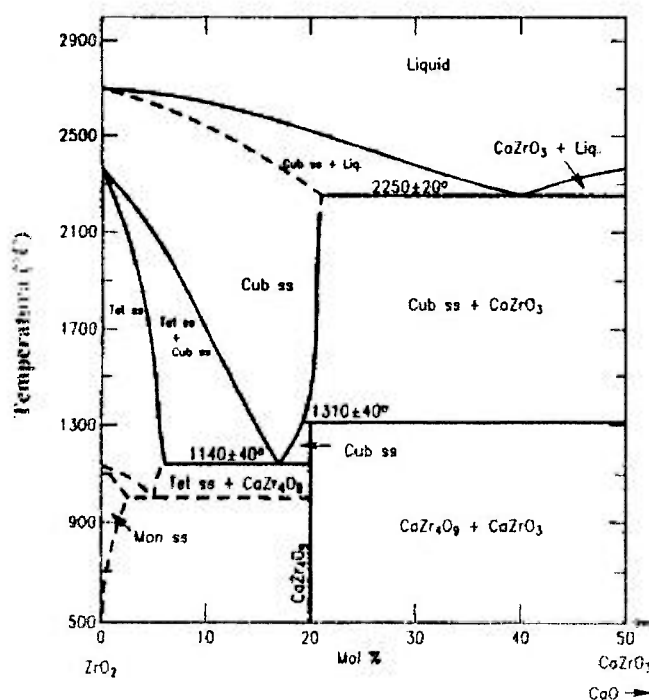


Figura 5: Diagrama de fases do sistema ZrO_2 : CaO [27].

Vários autores discutem esse sistema. A estabilização da zircônia na fase cúbica foi conseguida pela adição de 16 a 30 mol% CaO, sinterizadas a 2000 °C [28]. A fase cúbica foi formada para composições de 10 a 20 mol% CaO e sinterização a 1460 °C [29]. A estabilização da zircônia na fase cúbica foi obtida pela adição de 7 a 24 mol% CaO quando sinterizadas a 1800 °C, e 14 a 20 mol% CaO a 1400 °C [30]. A fase cúbica foi também obtida em amostras contendo 10 a 40 mol% CaO sinterizadas a 1500 °C [31].

Soluções sólidas de $(\text{ZrO}_2)_{0,84} (\text{CaO})_{0,16}$ foram obtidas pela técnica dos citratos, e sinterização a 1500 °C/2h, obtendo-se compactos totalmente estabilizados na fase cúbica [32]. Medidas de resistividade elétrica por espectroscopia de impedância permitiram determinar através do gráfico de Arrhenius a energia de ativação térmica de 1,29 eV para a resistividade intragranular, já que a resistividade intergranular foi insignificante devido provavelmente à pureza do material, não existindo assim impurezas que possam segregar nos contornos de grão.

Estudos mostram que a resistividade intergranular nos materiais pode ser atribuída principalmente à presença de impurezas que segregam nos contornos de grão [33].

Uma das principais impurezas presentes nos materiais à base de zircônia é a sílica. A sílica, durante o tratamento térmico de sinterização da cerâmica, segrega nos contornos de grão formando uma fase amorfa que aumenta a resistividade elétrica do material. Se a sílica promover a formação de fase amorfa no contorno de grão e não for favorável ao transporte de íons de oxigênio, a resistividade intergranular aumentará. O aumento da resistividade intergranular promoverá um aumento na resistividade total do eletrólito sólido e, conseqüentemente, diminuirá o valor de sua resposta elétrica como sensor de oxigênio.

A correlação entre a segregação do soluto e a condutividade nos contornos de grãos da $(\text{ZrO}_2)_{0,85} (\text{CaO})_{0,15}$ contendo menos que 80 ppm de sílica foi estudada [34]. O principal resultado

mostrou que a condutividade do contorno de grão é 10^3 vezes menor que a do grão, mesmo que exista uma monocamada de sílica e cálcio segregado no contorno de grão.

Em 2001 foi publicado um estudo da influência da adição de alumina (Al_2O_3) na condutividade intergranular da zircônia estabilizada com cálcia ^[10]. Al_2O_3 é o aditivo mais conhecido da zircônia por causa de sua função de retirar a sílica do contorno de grão e removê-la para pontos triplos. Soluções sólidas de $(\text{ZrO}_2)_{0,85} (\text{CaO})_{0,15}$ sem e com adição de Al_2O_3 foram obtidas pela técnica de mistura de pós em meio líquido e sinterização na faixa de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Os principais resultados mostraram que a densidade do material aumenta com a adição de Al_2O_3 , provavelmente devido a diminuição de impurezas, e que a resistividade intragranular foi constante para todas amostras, sem e com adição de Al_2O_3 , enquanto que a resistividade intergranular depende da temperatura de sinterização e do tamanho médio de partículas do Al_2O_3 . A resistividade intergranular na amostra sem adição de Al_2O_3 diminui com o aumento da temperatura de sinterização (resultado do aumento do tamanho de grão e diminuição do número de contornos de grão). Para as amostras sinterizadas na faixa de $1550 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$, observou-se um aumento na resistividade intergranular das amostras com adição de Al_2O_3 , podendo ser explicado pela dissolução do Al_2O_3 nos contornos de grão, aumentando-se assim o teor de fase vítrea.

O efeito da adição do óxido de boro (B_2O_3) na densificação de soluções sólidas de $(\text{ZrO}_2)_{0,87} (\text{CaO})_{0,13}$, obtidas pela técnica de mistura de pós e sinterização a $1200\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ foi estudado ^[11]. Foi observado um aumento na densificação do material pelo uso de pequenas concentrações de B_2O_3 , pois a fase líquida formada ajuda o rearranjo das partículas e a precipitação da solução. Com a adição de 10% peso de B_2O_3 a densidade diminui, provavelmente devido ao excesso de fase líquida formada.

1.7 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- a preparação, pela técnica de mistura de pós, e caracterização, por meio da técnica de espectroscopia de impedância, de eletrólitos sólidos de óxido de zircônio estabilizado com diferentes teores de óxido de cálcio;

- a determinação do teor de óxido de cálcio para o eletrólito sólido com maior valor de condutividade iônica;

- o estudo da sinterização, utilizando B_2O_3 como aditivo, do eletrólito sólido de zircônia:cálcia de máxima condutividade iônica; e

- o estudo do comportamento elétrico, por meio da espectroscopia de impedância, de eletrólitos sólidos de óxido de zircônio estabilizado com óxido de cálcio, sinterizado com óxido de boro como aditivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais de partida

Os materiais de partida utilizados para a preparação dos eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia foram:

- Óxido de zircônio ZrO_2 (Alfa Aesar – 99,5%)
- Carbonato de cálcio $CaCO_3$ (B. Herzog)
- Óxido de boro B_2O_3 (Aldrich Chemical Company – 99,98%).

2.2 Preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia

Eletrólitos sólidos cerâmicos de $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, foram preparados por meio de mistura de pós utilizando como materiais de partida ZrO_2 e $CaCO_3$. A homogeneização das composições foi feita em meio líquido (C_2H_5OH) sob agitação com vibração ultra-sônica por 45 min. Após a homogeneização o solvente foi evaporado em rotoevaporador (Fisatom modelo 802D) a $125\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ rpm}$ e seco a $100\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ h}$ em estufa (Fanem 315 SE). Os pós cerâmicos obtidos foram compactados uniaxialmente (prensa Schulz) a $100\text{ MPa}/0,75\text{ min}$ e isostaticamente (prensa National Forge Company) a $200\text{ MPa}/4\text{ min}$. Os compactos cerâmicos obtidos foram tratados termicamente a $850\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ (temperatura determinada por Análise Térmica), seguidos de sinterização a $1500\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$ em forno resistivo. A razão de aquecimento foi fixada em $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e a razão de resfriamento em $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3 Preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia com adição de óxido de boro

Eletrólitos sólidos cerâmicos de $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$, $0 \leq x \leq 0,10$, foram preparados por meio de mistura de pós utilizando como materiais de partida $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ (obtido por mistura de pós ZrO_2 e CaCO_3 em meio líquido e sinterização a $1500\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$) e B_2O_3 . A homogeneização das composições foi feita em almofariz de ágata por aproximadamente 10 min. Os pós cerâmicos obtidos foram compactados uniaxialmente a $100\text{ MPa}/0,25\text{ min}$ com auxílio de ligante (álcool polivinílico), e isostaticamente a $200\text{ MPa}/4\text{ min}$. Os compactos cerâmicos obtidos foram sinterizados a $1500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ em forno resistivo. As razões de aquecimento e resfriamento foram fixadas em $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4 Técnicas de análise dos pós cerâmicos

Distribuição de tamanho de partículas

A análise de distribuição de tamanho de partículas por espalhamento laser dos pós cerâmicos ZrO_2 e CaCO_3 foi feita com uma amostragem de aproximadamente 1 g à temperatura ambiente, sendo dispersa em água utilizando como dispersante pirofosfato de sódio, sendo a dispersão feita em ultra-som (Vibracell Sonics & Materials) durante 3 min. O equipamento utilizado foi o Granulômetro Cilas modelo 1064.

Área de superfície específica

A análise de determinação da área de superfície específica dos pós cerâmicos ZrO_2 , CaCO_3 , $(\text{ZrO}_2)_{0,875}(\text{CaO})_{0,125}$ e B_2O_3 foi feita com uma amostragem de aproximadamente 1 g à

temperatura de 150 °C para a secagem das amostras e nitrogênio como gás adsorvente. Os equipamentos utilizados para esta análise foram Micromeritics modelo Gemini III 2375 para os pós ZrO_2 e $CaCO_3$ e Micromeritics modelo ASAP 2010 para os pós $(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}$ e B_2O_3 .

Análise térmica

Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da mistura cerâmica de ZrO_2 e $CaCO_3$, na proporção desejável para produzir $(ZrO_2)_{0,80} (CaO)_{0,20}$, foi feita com razão de aquecimento de 10 °C/min até 1300 °C sob atmosfera dinâmica de ar sintético. A mistura de pós $(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}$ com B_2O_3 , na proporção em peso 90:10, foi analisada com razão de aquecimento 10 °C/min até 1300 °C.

Para todas as análises o material de referência foi alumina- α e a amostragem de aproximadamente 0,050 g. O equipamento usado foi o Análise Térmica Simultânea Netzsch modelo STA 409.

Difração de raios X

A caracterização quanto ao teor de fases cristalinas por difração de raios X da mistura de pós $(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}$ com B_2O_3 na proporção em peso 90:10 submetida a diferentes tratamentos térmicos a 800, 900, 1000, 1050 e 1100 °C sem patamar, foi feita na faixa de $2\theta = 10^\circ$ a 45° , com radiação CuK_{α} , em um difratômetro Bruker AXS D8 Advance. Para a indexação das fases cristalinas foram utilizados os arquivos ICDD.

2.5 Técnicas de análise dos eletrólitos sólidos cerâmicos

Densidade aparente

A densidade aparente dos compactos cerâmicos sinterizados foi obtida conforme descrito a seguir:

Método de Arquimedes

Os compactos cerâmicos sinterizados foram imersos em água destilada em ebulição durante 2 h. Após o resfriamento do líquido, foram medidas a massa imersa em água destilada, a massa úmida e a massa obtida após secagem em estufa (Fanem 315 SE) a 100 °C/1 h. A balança usada foi Mettler Toledo AG 245.

Porosimetria de mercúrio

A caracterização quanto ao volume de poros abertos e determinação da densidade aparente, foi feita à baixa pressão (até 0,6968 psi) e à alta pressão (até 60000 psi). O equipamento usado foi Micromeritics Autopore III 9410.

Picnometria de hélio

A determinação da densidade aparente foi feita à temperatura de 20 °C. O equipamento usado foi Micromeritics Accu Pyc 1330.

Difração de raios X

A caracterização quanto ao teor de fases cristalinas por difração de raios X foi feita na faixa de $2\theta = 25^\circ$ a 65° para os compactos cerâmicos sinterizados com adição de diferentes teores

de CaO, e na faixa de $2\theta = 10^\circ$ a 80° , para os compactos cerâmicos sinterizados de zircônia:cálcia com adição de diferentes teores de B_2O_3 .

Espectroscopia de impedância

Para as medidas elétricas dos compactos cerâmicos sinterizados, foram pintadas com prata coloidal as faces paralelas das amostras, sendo a cura da solução feita a $400^\circ\text{C}/15$ min. As medidas foram feitas em câmara porta-amostras de inonel inserida em forno resistivo, em atmosfera ambiente. A temperatura foi monitorada com termopar tipo K (cromel-alumel). O equipamento usado foi o analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, acoplado a controlador HP e operado por meio de software desenvolvido no LIESG, Grenoble, França, sendo as medidas feitas na faixa de 300 a 500°C .

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os compactos cerâmicos sinterizados foram fraturados e as secções das cerâmicas fixadas sobre porta-amostra com auxílio de uma fita colante, e em seguida recobertos com ouro por sputtering. As superfícies de fratura foram observadas em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 440I da Oxford.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Materiais de partida

Distribuição de tamanho de partículas

A Figura 6 apresenta a curva da distribuição de tamanho de partículas para o pó de ZrO_2 . O tamanho médio de partículas determinado por meio da técnica de espalhamento laser foi $0,6 \mu m$.

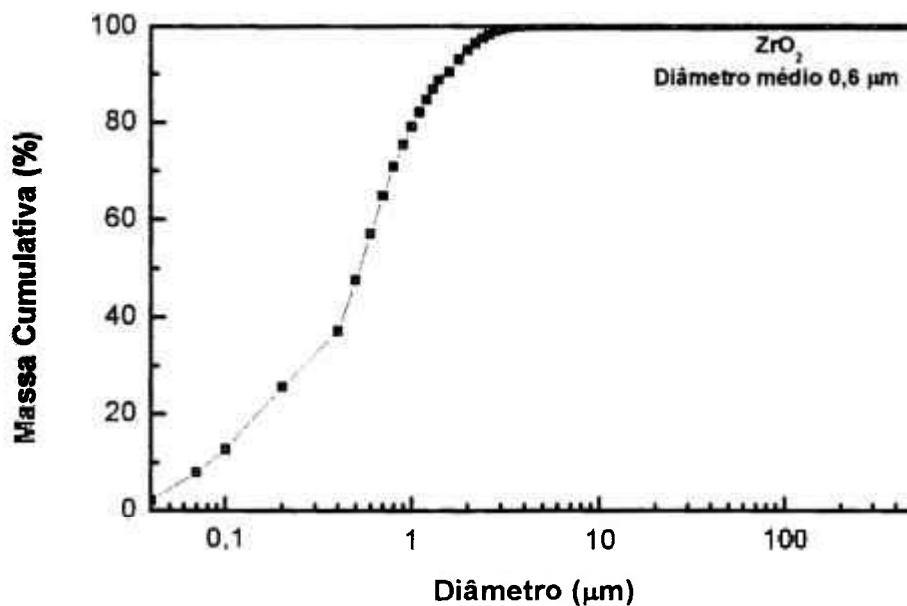


Figura 6: Curva da distribuição de tamanho de partículas do ZrO_2 , obtida pela técnica de espalhamento laser.

A Figura 7 apresenta a curva da distribuição de tamanho de partículas para o pó de $CaCO_3$, onde se observa uma distribuição bimodal e tamanho médio de partículas de $2,7 \mu m$.

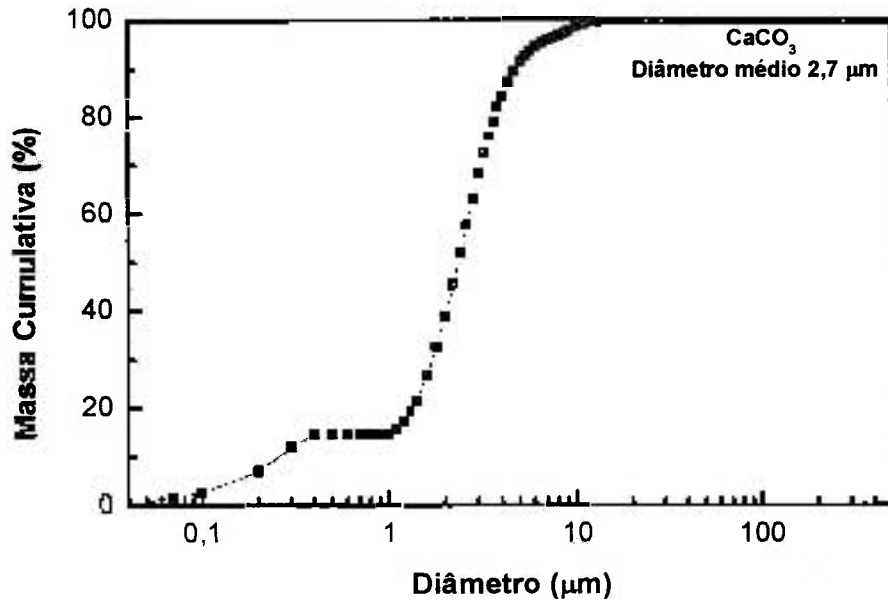


Figura 7: Curva da distribuição de tamanho de partículas do CaCO_3 , obtida pela técnica de espalhamento laser .

O tamanho médio de partículas dos sólidos é um parâmetro importante para o processamento de materiais cerâmicos quando se utiliza como técnica de preparação a mistura de pós, pois uma das maiores preocupações é conseguir uma alta densificação do produto final.

Partindo-se de uma mistura de dois óxidos A e B por exemplo, considerando que as partículas são esféricas e sendo A em maior quantidade, o tamanho médio de partículas do óxido A deve ser maior que o do B, para garantir um melhor empacotamento entre as partículas durante a compactação. Durante a acomodação das partículas A, ocorrerá espaçamentos entre as mesmas, os quais serão melhor preenchidos por partículas de tamanho médio menores, como pode ser visto na Figura 8. Isto aumenta o número de contatos entre as partículas, facilitando assim a sinterização no estado sólido e conseqüentemente uma melhor densificação.

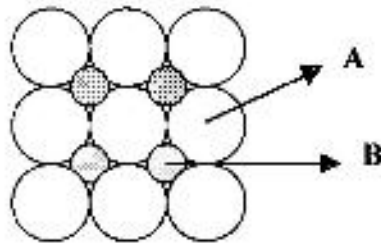


Figura 8: Esquema otimizado da acomodação de partículas entre óxidos A e B com diferentes tamanhos de partículas.

Área de superfície específica

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos de área de superfície específica (S) dos pós cerâmicos, pelo método BET.

Tabela 1: Valores obtidos pelo método BET.

Amostra	S (m ² /g)
ZrO ₂	2,7
CaCO ₃	6,3
(ZrO ₂) _{0,875} (CaO) _{0,125}	0,4
B ₂ O ₃	0,6

Considerando-se as partículas esféricas e conhecendo a densidade do material (ρ), é possível calcular o diâmetro esférico equivalente (d) através da equação (9) de Johnson^[35], como mostra a Tabela 2.

$$S = 6/\rho d \quad (9)$$

Tabela 2: Diâmetro esférico equivalente dos pós cerâmicos.

Amostra	ρ (g/cm ³)	d (μ m)
ZrO ₂	5,9	0,4
CaCO ₃	2,9	0,3
(ZrO ₂) _{0,875} (CaO) _{0,125}	5,7	2,6
B ₂ O ₃	2,5	4,0

Verifica-se que o valores obtidos para o pó CaCO₃ diferem dos obtidos pelo método de espalhamento laser, isto é, no método de espalhamento laser o diâmetro obtido deve ser o de partículas/aglomerados.

Os aglomerados suportaram os choques provocados pelas ondas ultra-sônicas, sem romper-se, e esta resistência deve-se provavelmente à presença de aglomerados sólidos ou à absorção do solvente do meio dispersante^[35].

Portanto, o resultado obtido pelo método BET mostra que as partículas de CaCO₃ são menores que as partículas de ZrO₂, o que garante uma melhor acomodação das partículas de CaCO₃ (em menor quantidade) com as de ZrO₂.

O pó cerâmico (ZrO₂)_{0,875} (CaO)_{0,125} apresentou uma área de superfície específica pequena, que já era previsto, pois é um pó sinterizado. Durante a sinterização as partículas tendem a se unir, aumentando o número de contatos, ocorrendo assim aumento do tamanho de partículas e conseqüentemente diminuição da área de superfície específica.

3.2 Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia

Análise térmica

A Figura 9 mostra as curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG), e a Figura 10 a curva termodiferencial (ATD) da mistura de ZrO_2 com $CaCO_3$ na estequiometria $(ZrO_2)_{0,80} (CaO)_{0,20}$.

Observa-se uma perda de massa de 7,5% (perda calculada de 7,9%), indicando a decomposição do $CaCO_3$ em CaO , ocorrendo em aproximadamente 790 °C, como mostra a curva DTG. Na curva ATD observa-se dois picos, um endotérmico em aproximadamente 800 °C relacionado à reação de decomposição do $CaCO_3$, e um exotérmico em aproximadamente 1120 °C, relacionado à transformação de fase monoclinica → tetragonal da zircônia.

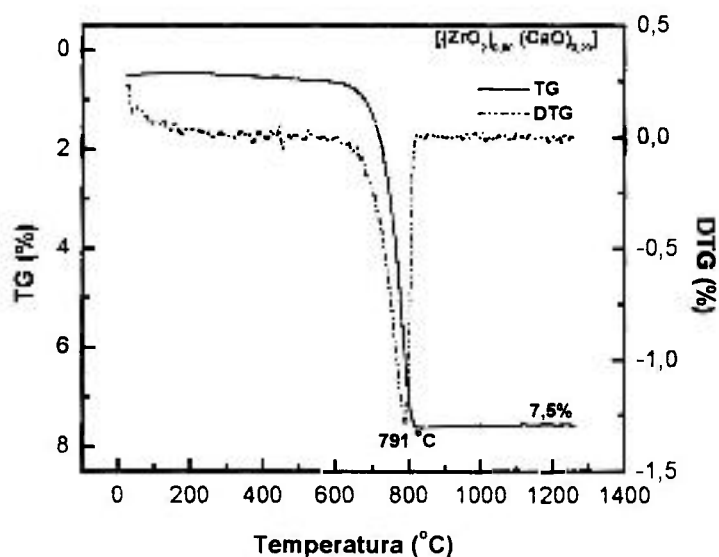


Figura 9: Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do pó $(ZrO_2)_{0,80} (CaO)_{0,20}$.

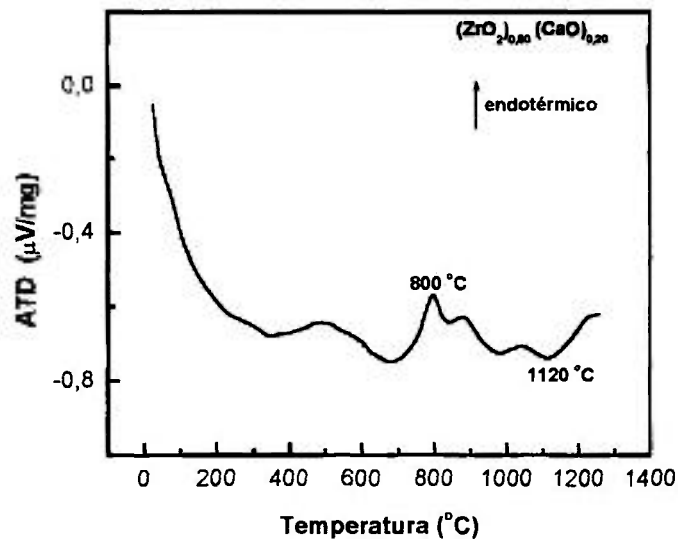


Figura 10: Curva termodiferencial (ATD) do pó $(\text{ZrO}_2)_{0,80} (\text{CaO})_{0,20}$.

Após a análise térmica, foi escolhido o tratamento térmico de 850 $^{\circ}\text{C}/24$ h para garantir a reação de decomposição do CaCO_3 para todas as composições, seguida de 1500 $^{\circ}\text{C}/5$ h para sinterização.

Densidade aparente

Método de Arquimedes

Os valores da densidade aparente (ρ_a) para os compactos cerâmicos sinterizados de $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, obtidos pelo método de Arquimedes, são mostrados na Tabela 3. A densidade teórica (ρ_T) foi calculada levando em consideração os parâmetros de rede, que podem ser vistos no item de difração de raios X (pág. 37).

Verifica-se que a densidade aparente e a densidade teórica diminuem com o aumento da concentração molar de CaO adicionado na matriz de zircônia.

Tabela 3: Densidade aparente (ρ_a) obtida pelo método de Arquimedes para os compactos cerâmicos sinterizados de $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$; desvio padrão de $\pm 0,01$.

x mol CaO	ρ_a (g/cm ³)	ρ_T (g/cm ³)	% ρ_T
0,05	5,32	5,98	88,9
0,075	5,12	5,90	86,8
0,10	4,60	5,83	78,9
0,125	4,23	5,76	73,4
0,15	4,10	5,68	72,2
0,175	3,99	5,60	71,3
0,20	3,78	5,53	68,4

Os eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia, diferentemente dos eletrólitos sólidos de zircônia:ítria e zircônia:magnésia, apresentam uma certa peculiaridade quanto à sua morfologia. As densidades aparentes são muito menores que as dos outros dois compostos. Sabe-se que isto é porque os compactos cerâmicos sinterizados de zircônia:cálcia apresentam estrutura “tipo rede” (network), com fases densas interconectadas e fases compostas de poros interconectados. Por isso, foram feitas medidas de densidade aparente por picnometria de hélio (a intrusão de moléculas de gás hélio permitiria, a princípio, determinar a densidade real das amostras), sendo o mesmo argumento válido para experimentos de porosimetria de mercúrio.

Porosimetria de mercúrio

A Tabela 4 apresenta os valores da densidade aparente (ρ_a) e da porcentagem de porosidade aberta (P_a) obtidos por porosimetria de mercúrio, para os compactos cerâmicos sinterizados de zircônia:cálcia.

Tabela 4: Resultado da análise por porosimetria de mercúrio para os compactos cerâmicos sinterizados de $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$.

x mol CaO	ρ_a (g/cm³)	%ρ_T	P_a (%)
0,15	<i>4,10</i>	72,2	28,0
0,20	<i>3,74</i>	67,6	32,5

Os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio são compatíveis com os obtidos pelo método de Arquimedes (valores nas Tabelas 3, 4 em itálico).

Portanto, a diminuição da densidade aparente com o aumento do teor de CaO é função da porcentagem de porosidade aberta no material, como pode ser observado na Tabela 4, com um aumento de aproximadamente 4% de porosidade aberta, com o aumento do teor de CaO na zircônia.

As curvas de distribuição de diâmetros de poros para os compactos cerâmicos sinterizados estão nas Figuras 11 (a) $(ZrO_2)_{0,85}(CaO)_{0,15}$ e (b) $(ZrO_2)_{0,80}(CaO)_{0,20}$; os valores de diâmetro de poros destes pós estão compreendidos entre 0,9 e 1,1 μm .

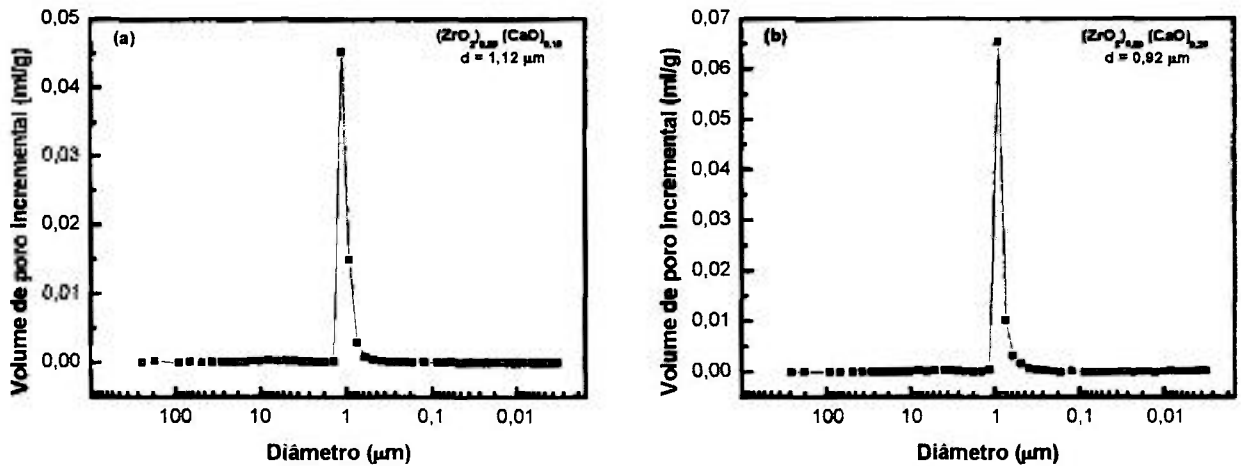


Figura 11: Curvas de distribuição de poros dos compactos cerâmicos sinterizados (a) $(\text{ZrO}_2)_{0,85} (\text{CaO})_{0,15}$ e (b) $(\text{ZrO}_2)_{0,80} (\text{CaO})_{0,20}$.

Picnometria de hélio

A Tabela 5 apresenta os valores da densidade aparente (ρ_a) obtidos por picnometria de hélio para os compactos cerâmicos sinterizados. Os valores obtidos diferem dos obtidos pelo método de Arquimedes; porém, ocorre também a diminuição da densidade aparente com o aumento do teor de CaO.

Tabela 5: Resultado da análise por picnometria de hélio para os compactos cerâmicos sinterizados de $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$.

x mol CaO	ρ_a (g/cm^3)	% ρ_T
0,075	5,78	98,0
0,175	5,33	94,8

Para entender melhor essa diferença, valores da densidade aparente obtidos pelo método de Arquimedes, e pelas técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria de hélio, foram plotados juntamente com as densidades teóricas, em função da concentração molar de CaO adicionada à zircônia, como mostra a Figura 12.

Os valores obtidos por picnometria de hélio são os que mais se aproximam das densidades teóricas. O método de Arquimedes e as técnicas de porosimetria e picnometria partem de um mesmo princípio físico, isto é, a intrusão de moléculas nos poros abertos. Como a molécula de gás hélio é muito menor que as moléculas de água e de mercúrio, poderiam preencher com maior facilidade os poros abertos, já que as cerâmicas de zircônia:cálcia apresentam estrutura “tipo rede” (network) com poros interconectados, o que dificultaria o preenchimento desses poros por moléculas maiores, explicando assim a diferença entre os resultados obtidos.

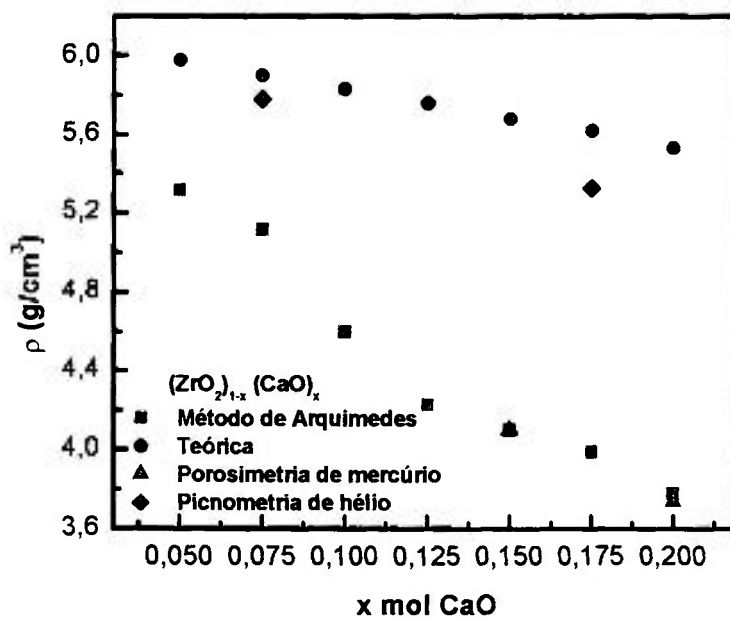


Figura 12: Densidade aparente em função da concentração molar de CaO adicionada a zircônia.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os compactos cerâmicos sinterizados de $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, são mostrados na Figura 13, onde c representa a fase cúbica, t a fase tetragonal e m a fase monoclinica.

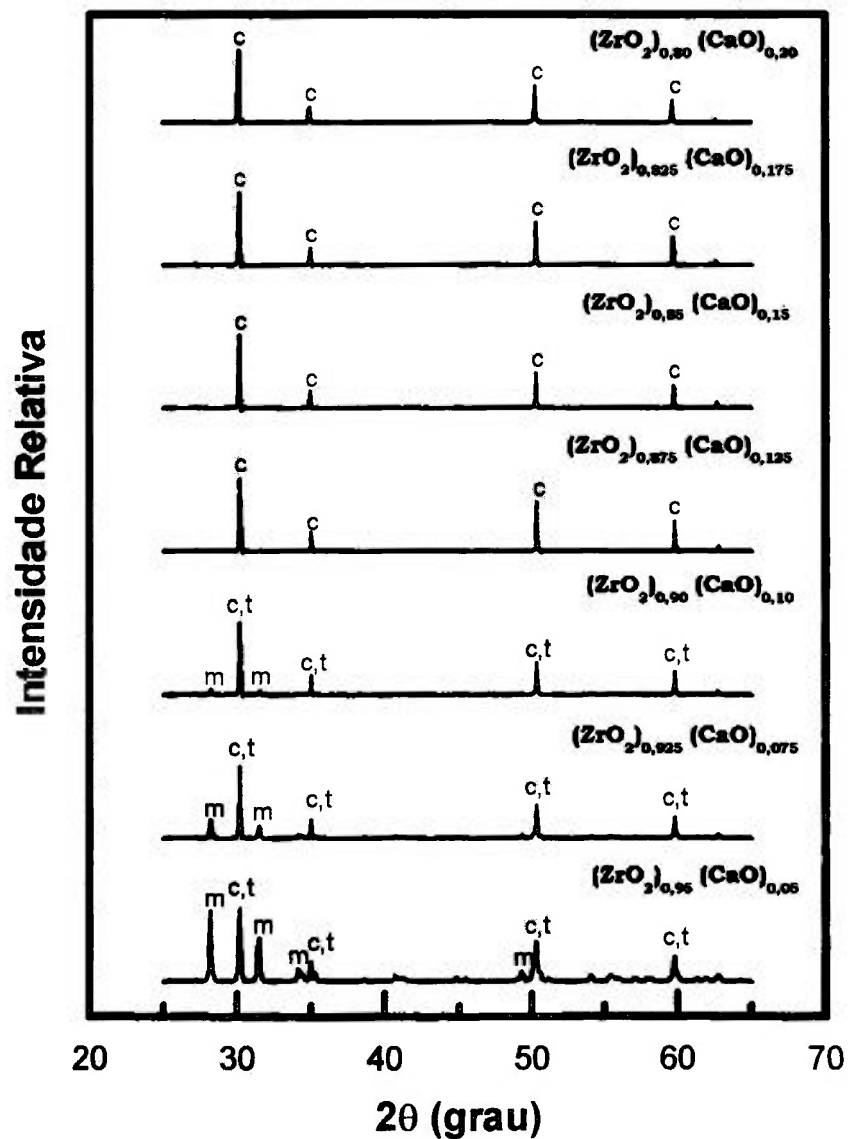


Figura 13: Difratogramas de raios X do compactos cerâmicos de $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$, $0,05 \leq x \leq 0,20$.

A mudança da relação de fases monoclinica/cúbica é dependente do teor de CaO. Para baixos teores de CaO observa-se as fases monoclinica e cúbica (e/ou tetragonal). A partir de 12,5 mol % CaO não se observa a fase monoclinica. Não foram detectados picos referentes ao CaO isolado, indicando a formação de soluções sólidas de zircônia:cálcia pela introdução de cátions divalentes (Ca^{2+}) no lugar do zircônio (Zr^{4+}).

Portanto, a quantidade mínima de CaO necessária para estabilizar o ZrO_2 na fase cúbica é 12,5 mol%, de acordo com os valores publicados ^[1, 3].

Com o intuito de quantificar as fases presentes, determinou-se a fração volumétrica da fase monoclinica (V_m) por meio das equações abaixo ^[36].

$$V_m = \frac{P X_m}{1 + (P - 1)X_m} \quad (10)$$

P: valor tabelado para cada concentração de CaO, e

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_c(111)} \quad (11)$$

$I_{m,c}$ são as intensidades relativas dos picos referentes às fases monoclinica e cúbica, para os diferentes planos cristalográficos.

A Figura 14 mostra os teores de fases monoclinica e cúbica em função da concentração molar de CaO adicionada à zircônia.

À medida que o óxido de cálcio é adicionado ao óxido de zircônio, a fase cúbica é formada. Para 12,5 mol% CaO, a estabilização é total, isto é, concentrações iguais ou maiores que 12,5 mol% CaO estabilizam totalmente o óxido de zircônio na fase cúbica quando sinterizados a 1500 °C, concordando com resultados anteriores ^[29, 30, 31, 37].

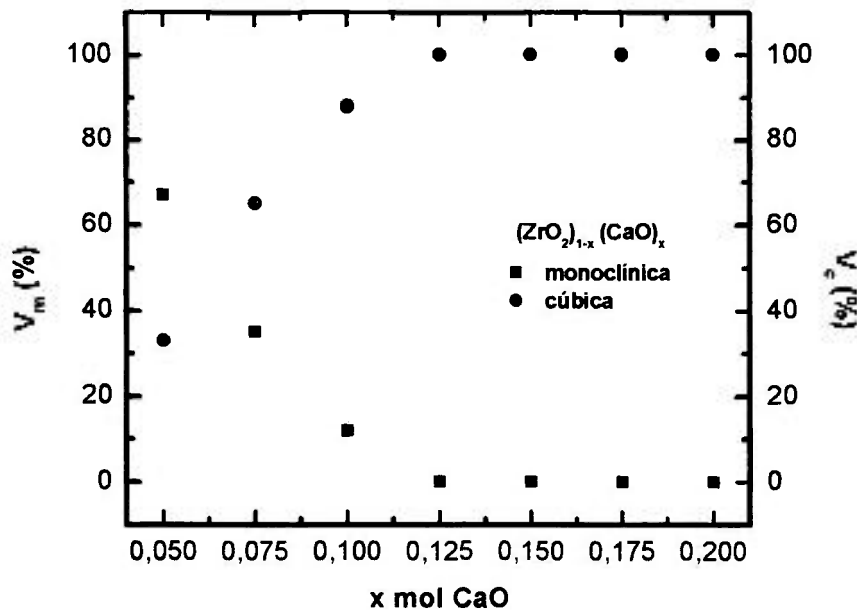


Figura 14: Valores dos teores de fases monoclinica (V_m) e cúbica (V_c) em função da concentração molar de CaO.

A partir da análise de difração de raios X, foram determinados os parâmetros de rede, utilizando-se o software CELREF V3 [38].

A Figura 15 mostra a variação do parâmetro de rede com a concentração molar de CaO. Os valores experimentais determinados foram comparados com valores publicados [3, 39].

Os parâmetros de rede experimentais, a partir de 7,5 mol% CaO, aumentam linearmente com o aumento da concentração molar de CaO, de acordo com a Lei de Vegard [40], que estabelece que o parâmetro de rede de uma solução sólida é diretamente proporcional à porcentagem atômica do soluto presente. Os valores dos parâmetros de rede experimentais encontrados para as amostras com 15 e 20 mol% CaO estão em boa concordância com os publicados. Baixos valores dos parâmetros de rede (•) podem parcialmente se referir à incompleta solução do CaO na fase fluorita (cúbica) [3].

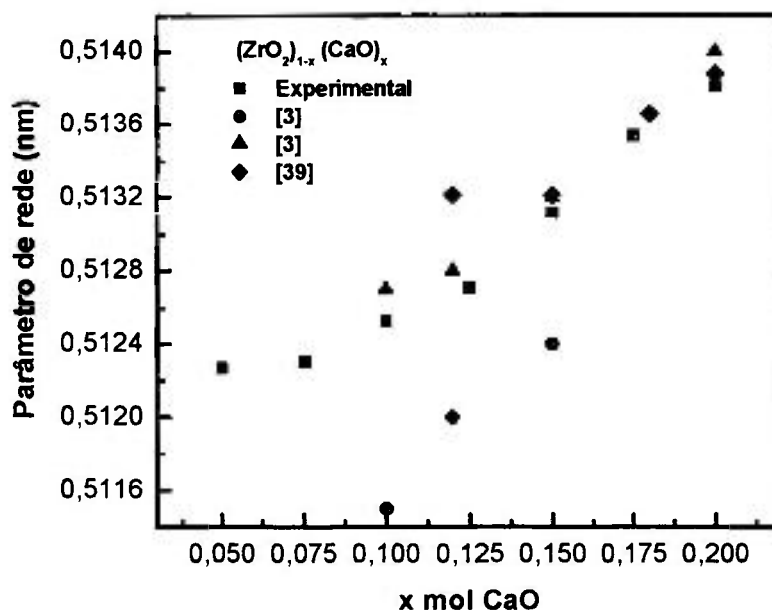


Figura 15: Valores do parâmetro de rede da zircônia:cálcia em função da concentração molar de CaO.

Espectroscopia de impedância

A Figura 16 apresenta os diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados de $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, medidos a temperaturas próximas de 360°C . Na Figura 17 são mostrados os diagramas de impedância obtidos a temperaturas próximas de 440°C . Os números que substituem os pontos em cada diagrama referem-se ao logaritmo decimal da frequência em Hz.

A variação da resistividade elétrica dos eletrólitos sólidos de zircônia:cálcia é típica de eletrólitos sólidos, diminuindo com o aumento da temperatura.

Para concentrações de CaO abaixo de 12,5 mol%, há superposição dos semicírculos a altas frequências (AF), relacionados à resistividade intragranular, com o semicírculo a baixas frequências (BF), relacionado à resistividade devida aos efeitos do bloqueio dos portadores de

carga nos contornos de grão (ou resistividade intergranular), como pode ser visto nas Figuras 16 (a), (b) e (c) e nas Figuras 17 (a), (b) e (c). O espalhamento de resultados no limite inferior de frequências é devido à polarização dos eletrodos de prata, isto é, nesta temperatura os íons oxigênio apresentam dificuldade de promover a reação com o eletrodo.

Esse comportamento é um indicativo que baixas concentrações de CaO na zircônia promovem formação de menor concentração de vacâncias de oxigênio, produzindo assim pequeno número de portadores de carga responsáveis pela condutividade iônica no material. Um outro fator que pode explicar esse comportamento é que amostras contendo uma alta relação de fases monoclinica/cúbica podem apresentar uma alta resistência ao transporte iônico, pois a fase monoclinica apresenta maior resistividade iônica que a fase cúbica [41]. Consequentemente, amostras contendo ambas fases apresentarão no diagrama de impedância semicírculos correspondentes à cada fase. Como as frequências características de relaxação das fases monoclinica e cúbica são próximas, resultará na superposição de semicírculos, já que as três composições apresentam as duas fases, como pode ser visto nos difratogramas de raios X da Figura 13.

Os diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados contendo 12,5 e 15 mol% CaO apresentaram dois semicírculos bem definidos, um a altas frequências (resistividade intragranular) e um a baixas frequências (resistividade intergranular), como pode ser visto nas Figuras 16 (d) e (e) e 17 (d) e (e). Os compactos contendo 17,5 e 20 mol% CaO, Figuras 16 (f) e (g) e 17 (f) e (g), apresentaram um semicírculo bem definido em uma ampla faixa de frequências e uma pequena contribuição a baixas frequências, provavelmente devido à presença de porosidade do material, que é função da quantidade de CaO adicionado na zircônia. Uma

explicação adicional seria a não solubilidade total do CaO na matriz de zircônia, atuando como uma segunda fase.

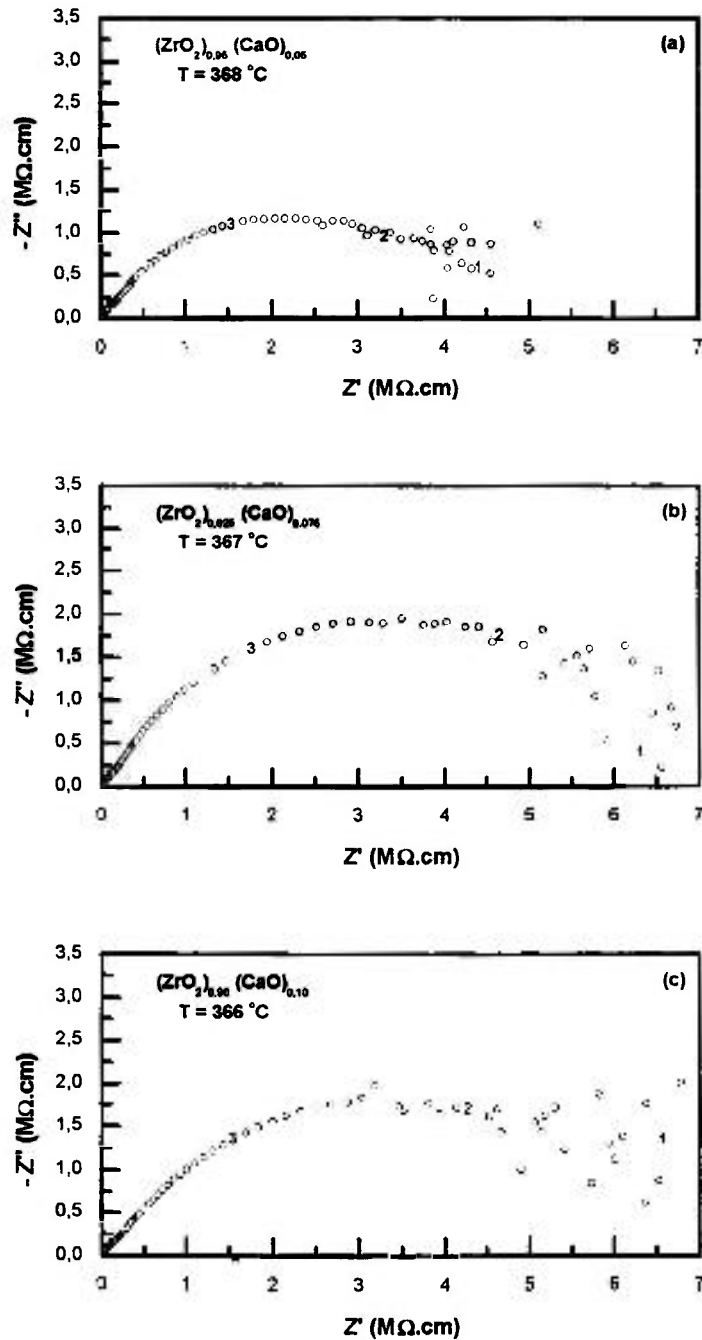


Figura 16: Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $(ZrO_2)_{1-x}(CaO)_x$ medidos próximos a $360^\circ C$; $x = 0,05$ (a), $0,075$ (b) e $0,10$ (c).

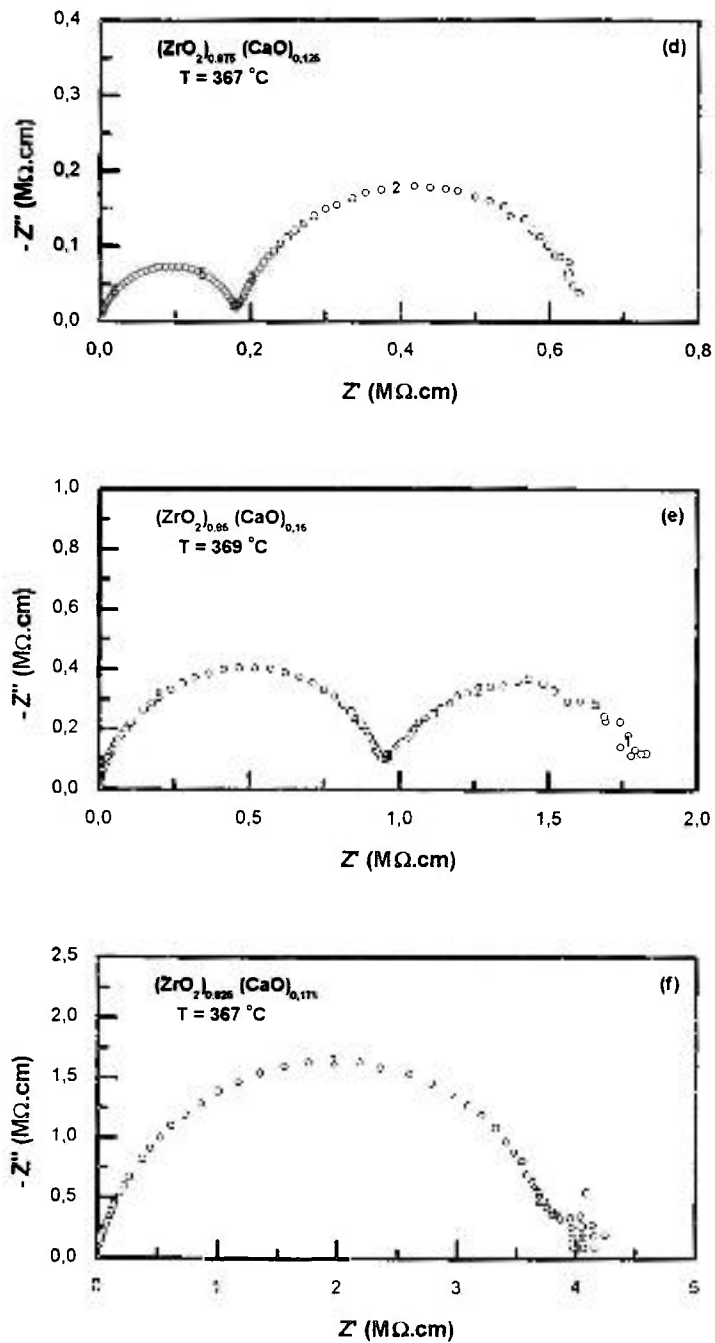


Figura 16 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$ medidos próximos a 360°C ; $x = 0,125$ (d), $0,15$ (e) e $0,175$ (f).

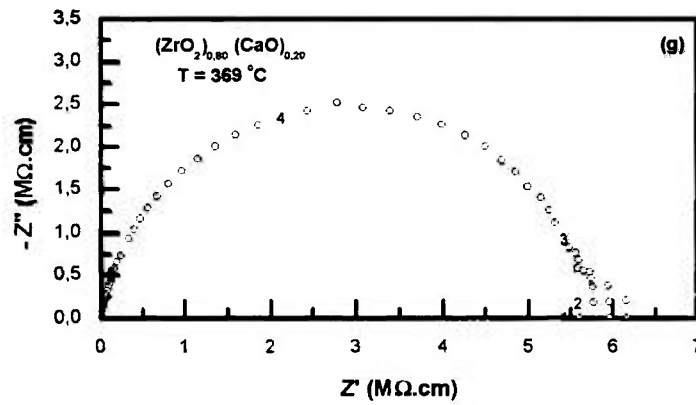


Figura 16 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$ medidos próximos a $360 \text{ }^\circ\text{C}$; $x = 0,20$ (g).

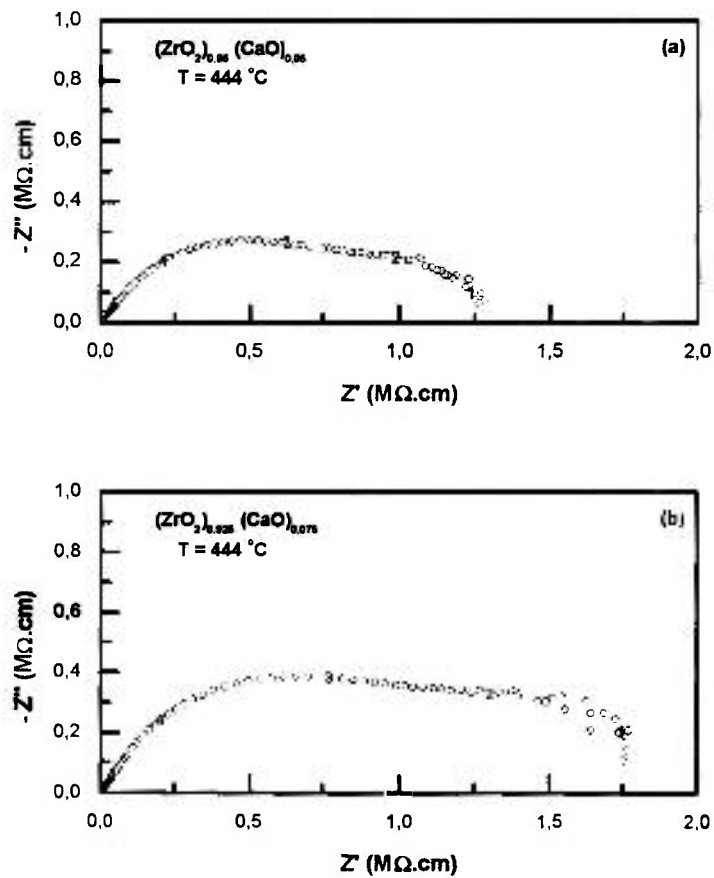


Figura 17: Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$ medidos próximos a $444 \text{ }^\circ\text{C}$; $x = 0,05$ (a) e $0,075$ (b).

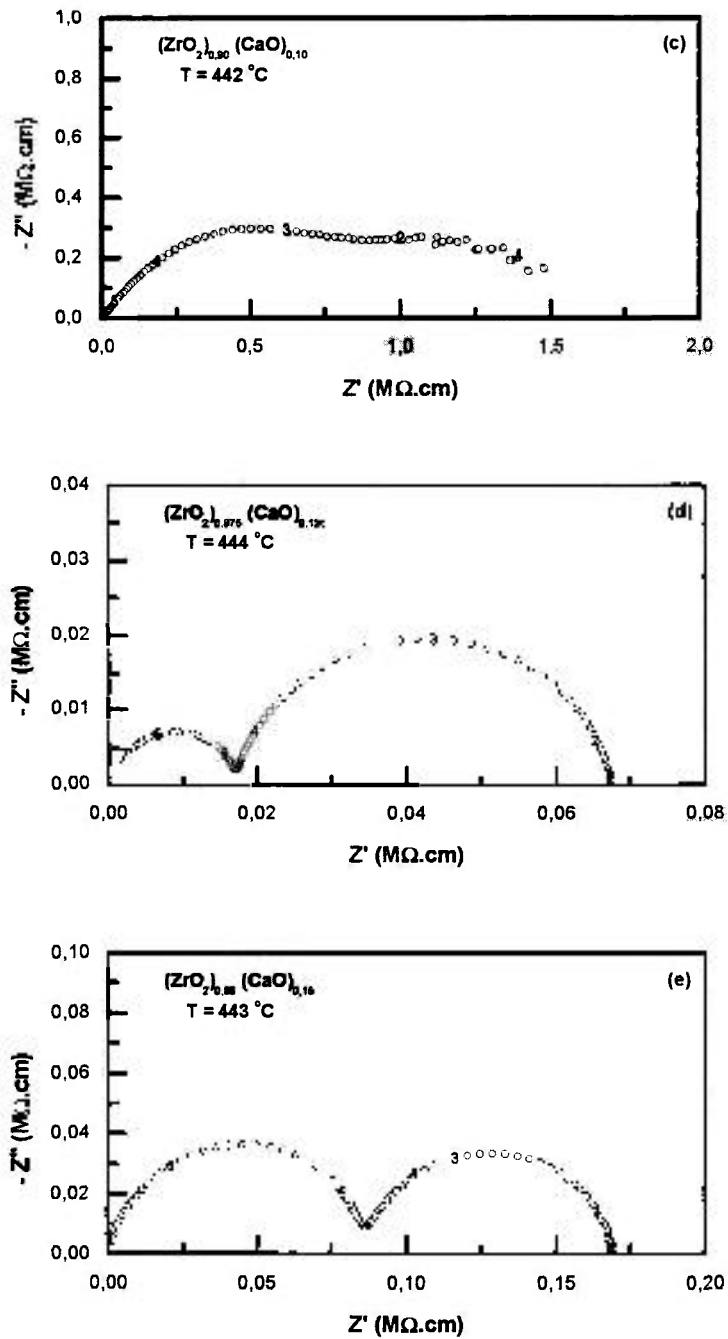


Figura 17 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$ medidos próximos a $444 \text{ }^\circ\text{C}$; $x = 0,10$ (c), $0,125$ (d) e $0,15$ (e).

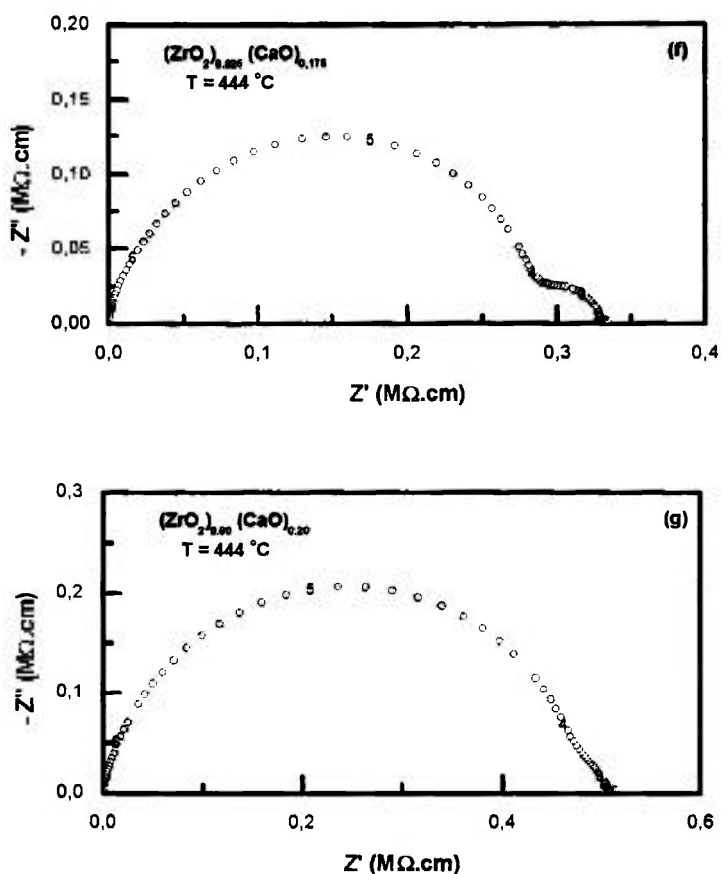


Figura 17 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{CaO})_x$ medidos próximos a 444°C ; $x = 0,175$ (f) e $0,20$ (g).

O gráfico da resistividade elétrica total (resistividade obtida pela leitura direta no diagrama de impedância, eixo real Z') em função da concentração molar do CaO medidos próximos a 440°C , pode ser visto na Figura 18.

Observa-se que a amostra contendo 12,5 mol% CaO é a que apresenta a menor resistividade elétrica dentre as amostras preparadas neste trabalho.

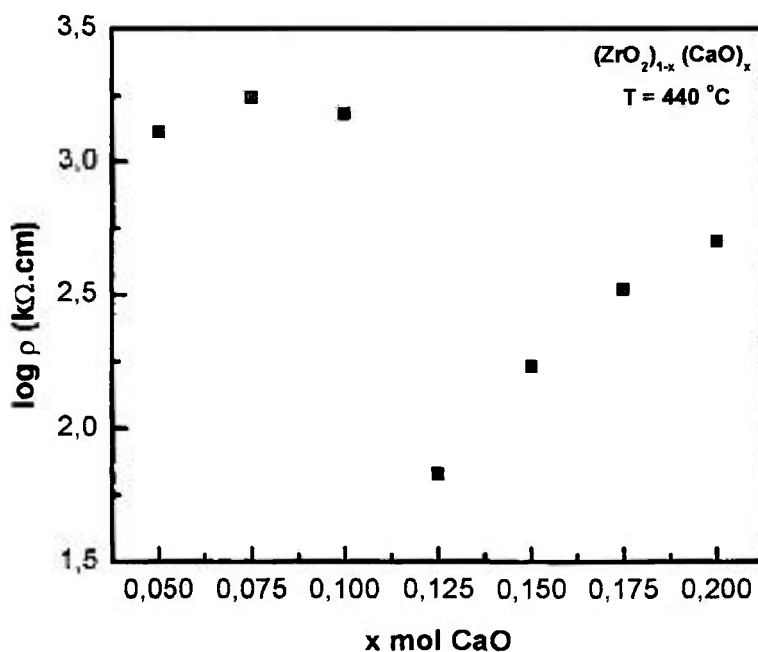


Figura 18: Resistividade elétrica em função da concentração molar de CaO.

Os diagramas de impedância das composições contendo 12,5 e 15 mol% CaO foram analisados para se construir os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica, para as componentes intragranular e intergranular, como pode ser visto nas Figuras 19 e 20.

Os valores da energia de ativação térmica para as componentes intragranular (E_{intra}) e intergranular (E_{inter}), calculados a partir dos gráficos de Arrhenius, são apresentados na Tabela 6.

A energia de ativação térmica para o processo de condução está relacionada com a mobilidade dos portadores de carga. Quanto menor for a energia de ativação térmica, maior será a mobilidade do portador de carga responsável pelo processo de migração.

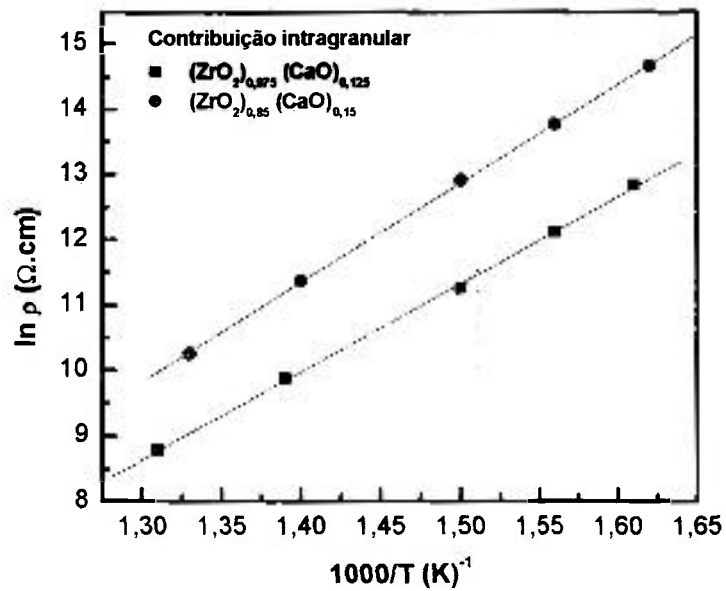


Figura 19: Gráficos de Arrhenius da resistividade intragranular dos compactos cerâmicos $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ e $(\text{ZrO}_2)_{0,85} (\text{CaO})_{0,15}$.

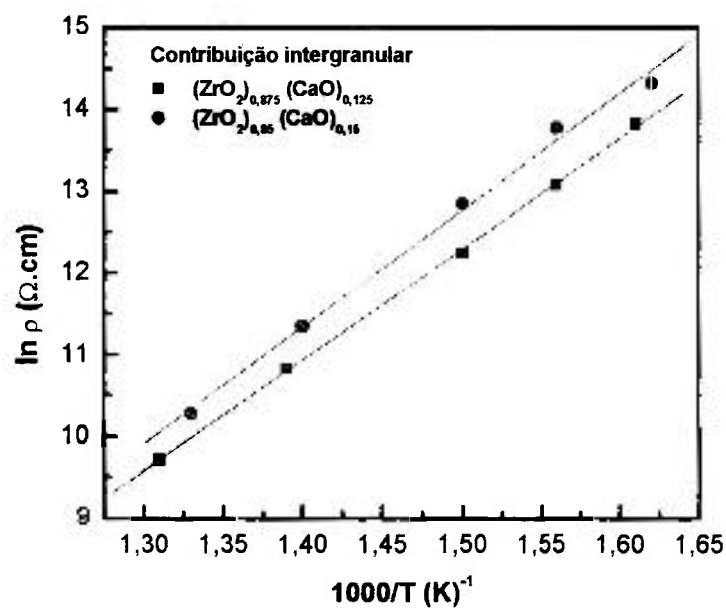


Figura 20: Gráficos de Arrhenius da resistividade intergranular dos compactos cerâmicos $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ e $(\text{ZrO}_2)_{0,85} (\text{CaO})_{0,15}$.

Tabela 6: Energia de ativação térmica das resistividades intragranular e intergranular da zircônia:cálcia.

Composição	E_{intra} (eV)	E_{inter} (eV)
$(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}$	1,15	1,17
$(ZrO_2)_{0,85} (CaO)_{0,15}$	1,31	1,23

Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 21 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura dos compactos sinterizados a 1500 °C/5 h, para um mesmo aumento.

Como pode ser observado, a formação de solução sólida na zircônia:cálcia interfere no tamanho de grão e na porosidade da cerâmica, como já foi mencionado anteriormente. Apresenta estrutura “tipo rede”, com fases densas interconectadas e fases compostas de poros interconectados.

A amostra com 5 mol% CaO apresenta fratura de modo intergranular com pequenos grãos (típico da zircônia parcialmente estabilizada), além da baixa porosidade quando comparada com as outras amostras, estando de acordo com os valores obtidos de densidade (maior a quantidade de CaO, maior a porosidade). Na amostra com 12,5 mol% CaO observa-se um aumento significativo no tamanho de grão (característica da presença da fase cúbica na zircônia), presença de porosidade fechada e poros abertos interconectados, sendo a superfície de fratura similar à da amostra com 20 mol% CaO.

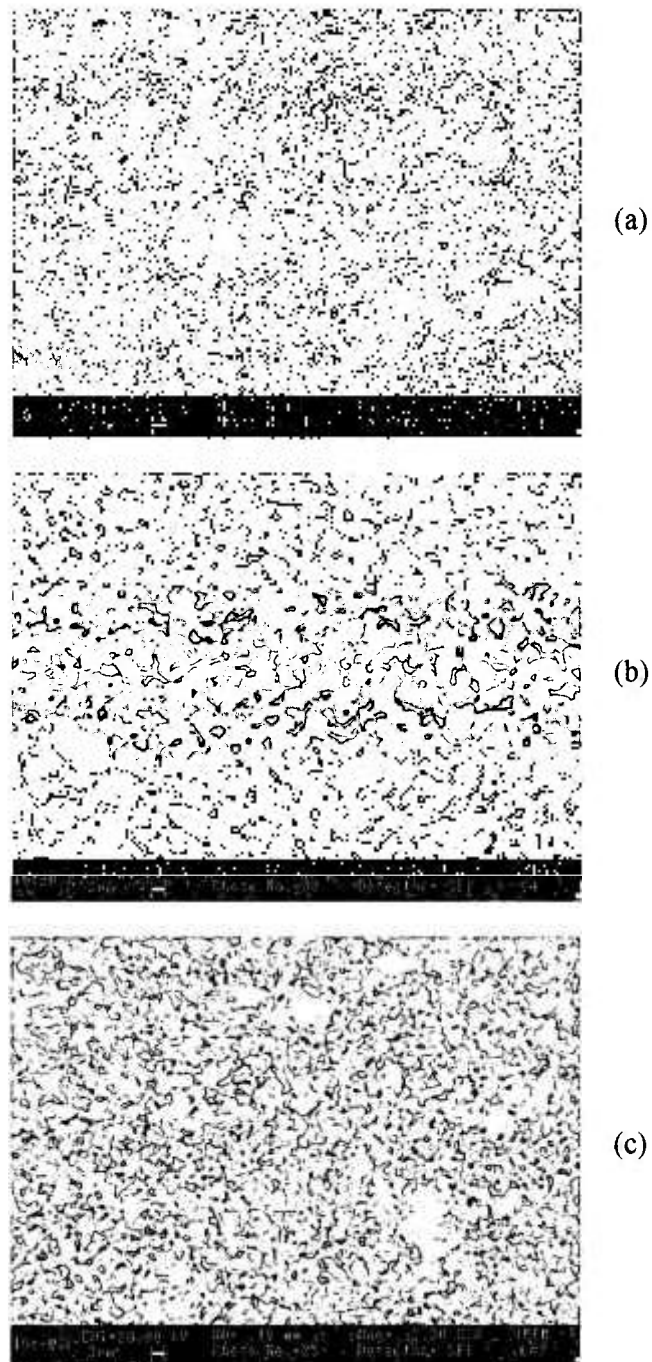


Figura 21: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura de $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$, $x = 0,05$ (a), $0,125$ (b) e $0,20$ (c).

3.3 Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia com adição de óxido de boro

Pela caracterização elétrica por espectroscopia de impedância, verificou-se que o eletrólito sólido $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ é o que apresenta o maior valor de condutividade iônica. Com o intuito de melhorar as propriedades elétricas e estruturais deste eletrólito sólido, foi feito um estudo da adição de diferentes teores de B_2O_3 , sendo os resultados descritos a seguir.

Os eletrólitos sólidos de zircônia:cálcia com adição de óxido de boro foram preparados por meio de mistura de pós de $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ e B_2O_3 , compactação uniaxial/isostática e sinterização a $1500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$.

O pó cerâmico $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ só foi misturado com B_2O_3 após a confirmação da estabilização da fase cúbica, como mostra o difratograma de raios X na Figura 22. Observa-se que a raia de difração de maior amplitude detectada em $2\theta \approx 30,1^\circ$ é a raia principal de intensidade relativa 100% da fase cúbica no plano cristalográfico (111), indicando a estabilização da fase cúbica.

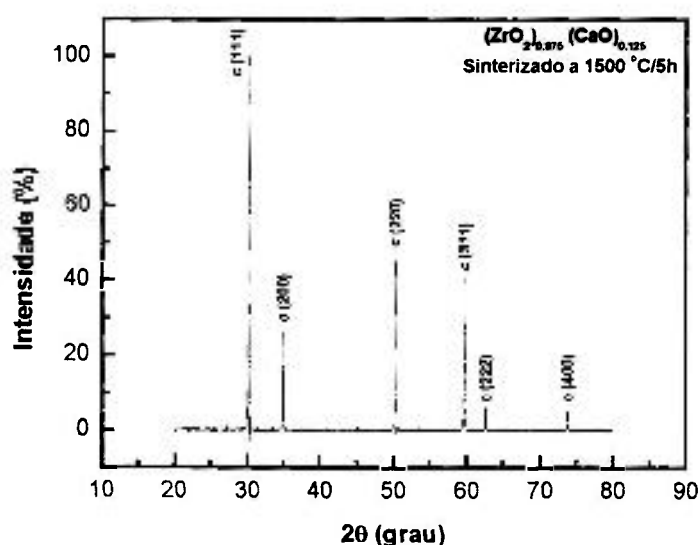


Figura 22: Difratograma de raios X do pó cerâmico $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$.

Antes da preparação dos eletrólitos sólidos de zircônia:cálcia com adição de diferentes teores de B_2O_3 , foi feito um estudo preliminar por análise térmica e difração de raios X da mistura de pós $(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}$ e B_2O_3 na proporção em peso 90:10, equivalente a $[(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{0,85} [B_2O_3]_{0,15}$.

Análise térmica

A Figura 23 apresenta as curvas TG e DTG, e a Figura 24 a curva ATD da mistura de pós de $(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}$ com B_2O_3 na proporção em peso 90:10.

Observa-se uma perda de massa de 8% na faixa de aproximadamente 200 - 600 °C, referente à evaporação da água de cristalização e à fusão do óxido de boro. O pico endotérmico a 200 °C é da evaporação da água de cristalização e a 500 °C da fusão do B_2O_3 . O pico exotérmico a 990 °C é da mudança de fase da zircônia cúbica para monoclinica, a qual é comprovada pelos resultados de difração de raios X que serão mostrados a seguir.

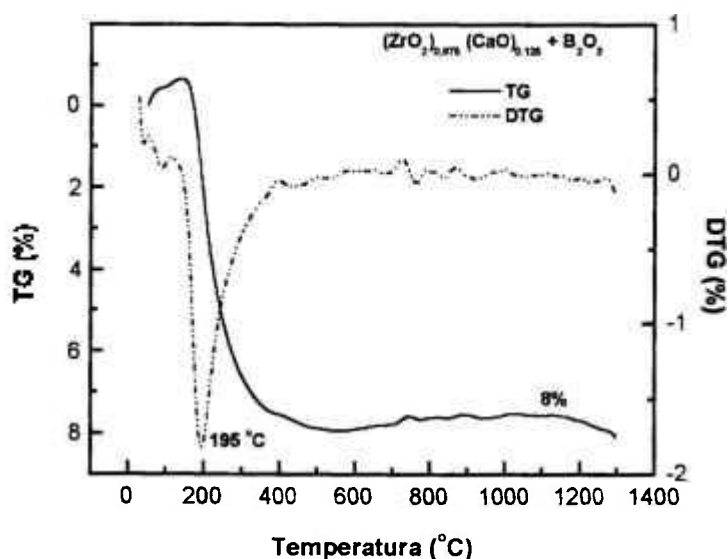


Figura 23: Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do pó de $(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}$ com B_2O_3 na proporção em peso 90:10.

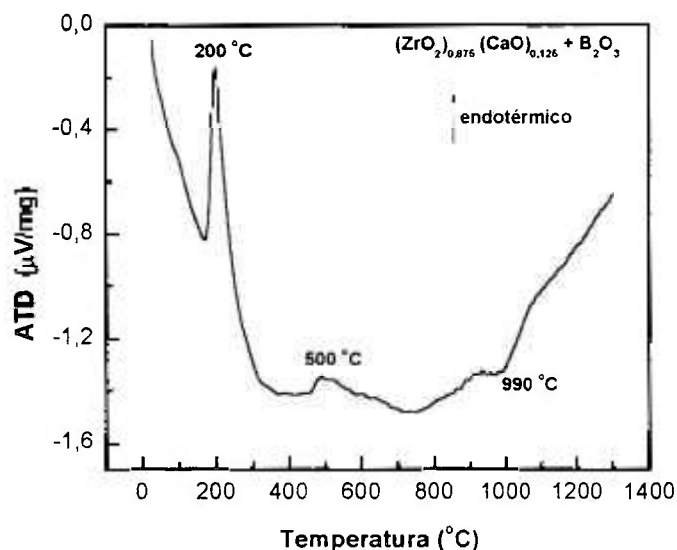


Figura 24: Curva termodiferencial (ATD) do pó de $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ com B_2O_3 na proporção em peso 90:10.

Difração de raios X

Os pós cerâmicos de $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ com B_2O_3 na proporção em peso 90:10 submetidos a diferentes tratamentos térmicos a 800, 900, 1000, 1050 e 1100 °C sem patamar, foram estudados por difração de raios X. O resultado é mostrado na Figura 25.

A quantidade de fase monoclinica aumenta com o aumento da temperatura, sendo a raia de difração de intensidade relativa de 100% ($2\theta \approx 28,2^\circ$) predominante a 1100 °C, evidenciando a desestabilização da fase cúbica.

A formação da fase monoclinica pode ser atribuída à reação entre o B_2O_3 e o cálcio da zircônia estabilizada, por meio do seqüestro do íon Ca^{2+} da zircônia:cálcia pelo íon B^{3-} , para formar uma fase com baixo ponto de fusão, o borato de cálcio ^[11], em analogia aos resultados reportados para eletrólitos sólidos de zircônia:ítria ^[42, 43].

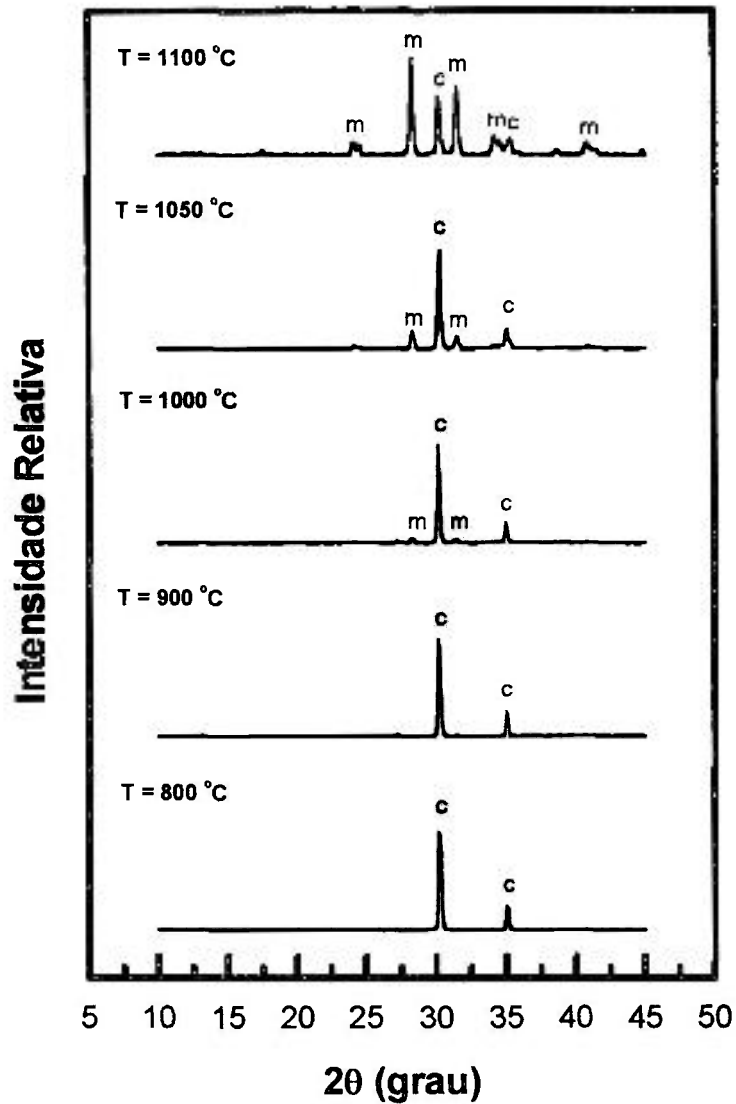


Figura 25: Difratoformas de raios X do pó cerâmico $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125} + \text{B}_2\text{O}_3$ na proporção em peso 90:10 submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Densidade aparente

Método de Arquimedes

Os valores da densidade aparente (ρ_a) para os compactos cerâmicos sinterizados de $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$, $0 \leq x \leq 0,10$, obtidos pelo método de Arquimedes, são

mostrados na Tabela 7. A densidade teórica (ρ_T) foi calculada levando em consideração os parâmetros de rede calculados pelo software CELREF V3 [38]

Verifica-se uma melhora na densidade aparente do compactos cerâmicos $(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}$ para altas concentrações de B_2O_3 . A melhora na densificação pode ser devida ao rearranjo das partículas sólidas por ação da força de capilaridade exercida pela fase líquida formada a baixa temperatura, durante o processo de fusão do B_2O_3 .

Tabela 7: Densidade aparente (ρ_a) obtida pelo método de Arquimedes para os compactos cerâmicos sinterizados $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$; desvio padrão de $\pm 0,01$.

x mol B_2O_3	ρ_a (g/cm^3)	ρ_T (g/cm^3)	% ρ_T
0	3,52	5,74	61,3
0,001	3,53	5,74	61,5
0,003	3,54	5,74	61,7
0,005	3,61	5,74	62,9
0,01	3,71	5,74	64,6
0,02	3,79	5,74	66,0
0,05	3,73	5,74	65,0

Porosimetria de mercúrio

A Tabela 8 apresenta os valores da densidade aparente (ρ_a) e da porcentagem de porosidade aberta (P_a), obtidos por porosimetria de mercúrio para os compactos cerâmicos sinterizados $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$, $x = 0$ e $0,05$.

Os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio são compatíveis com os obtidos pelo método de Arquimedes (valores nas Tabelas 7, 8 em *itálico*).

Tabela 8: Resultados da análise por porosimetria de mercúrio dos compactos cerâmicos sinterizados $[(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{1-x} [B_2O_3]_x$.

x mol B_2O_3	ρ_a (g/cm ³)	% ρ_T	P_a (%)
0	3,53	61,5	38,7
0,05	3,70	64,5	30,2

As curvas de distribuição de diâmetros de poros para os compactos sinterizados estão nas Figuras 26 (a) sem B_2O_3 e (b) 0,05 mol B_2O_3 ; os valores de diâmetro de poros estão compreendidos entre 1,4 e 2 μm .

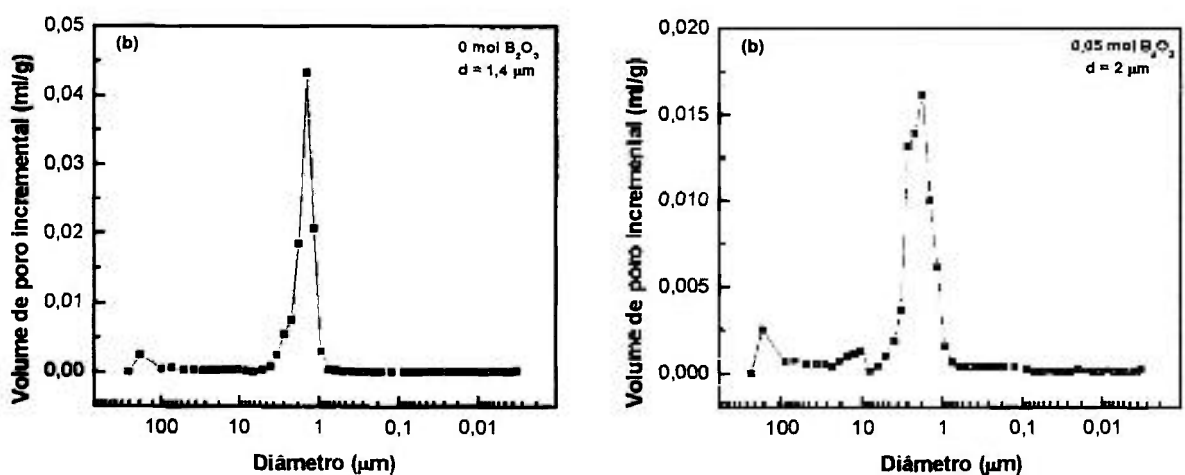


Figura 26: Curvas de distribuição de poros dos compactos cerâmicos sinterizados (a) sem B_2O_3 e (b) 0,05 mol B_2O_3 .

Picnometria de hélio

A Tabela 9 apresenta os valores de densidade aparente (ρ_a) obtidos por picnometria de hélio dos compactos cerâmicos sinterizados. Os valores diferem daqueles obtidos pelo método de Arquimedes.

Tabela 9: Resultados da análise por picnometria de hélio dos compactos cerâmicos sinterizados $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$.

x mol B_2O_3	ρ_a (g/cm^3)	% ρ_T
0	5,58	97,2
0,005	5,48	95,5
0,01	5,54	96,5
0,05	5,43	94,6

Para entender melhor essa diferença, valores da densidade aparente, obtidos pelo método de Arquimedes e pelas técnicas de porosimetria de mercúrio e picnometria de hélio, foram plotados juntamente com as densidades teóricas, em função da concentração molar de B_2O_3 adicionada na zircônia:cálcia, como pode ser visto na Figura 27.

Os valores obtidos pelo método de picnometria de hélio são os que mais se aproximam dos teóricos, devido à maior facilidade de preenchimento dos poros por moléculas de gás hélio (fundamento discutido na pág. 33); porém, a adição de B_2O_3 na zircônia:cálcia mostra a princípio uma diminuição da densidade aparente dos compactos cerâmicos.

O óxido de boro estaria preenchendo os poros do material (verificado pela diminuição da porosidade aberta), impedindo conseqüentemente a determinação correta da densidade pelo método de intrusão.

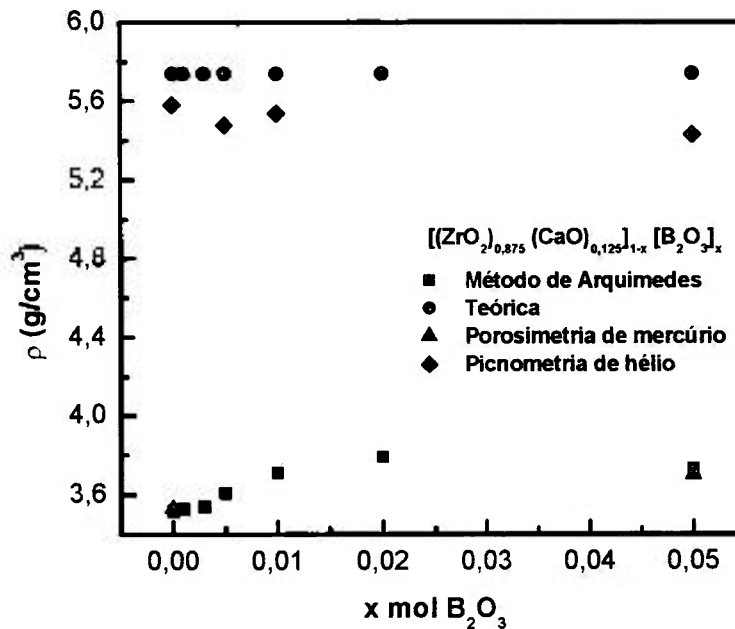


Figura 27: Densidade aparente em função da concentração molar de B₂O₃ adicionado em (ZrO₂)_{0,875} (CaO)_{0,125}.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os compactos cerâmicos sinterizados de [(ZrO₂)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{1-x} [B₂O₃]_x, 0 ≤ x ≤ 0,10, são mostrados na Figura 28.

Verifica-se que a desestabilização da fase cúbica ocorre apenas a partir da adição de 10 mol% B₂O₃. Essa desestabilização pode ser também atribuída à reação entre B₂O₃ e cálcio, por meio do seqüestro do íon Ca²⁺ da zircônia:cálcia pelo íon B³⁺, para formar uma fase com baixo ponto de fusão, o borato de cálcio [11].

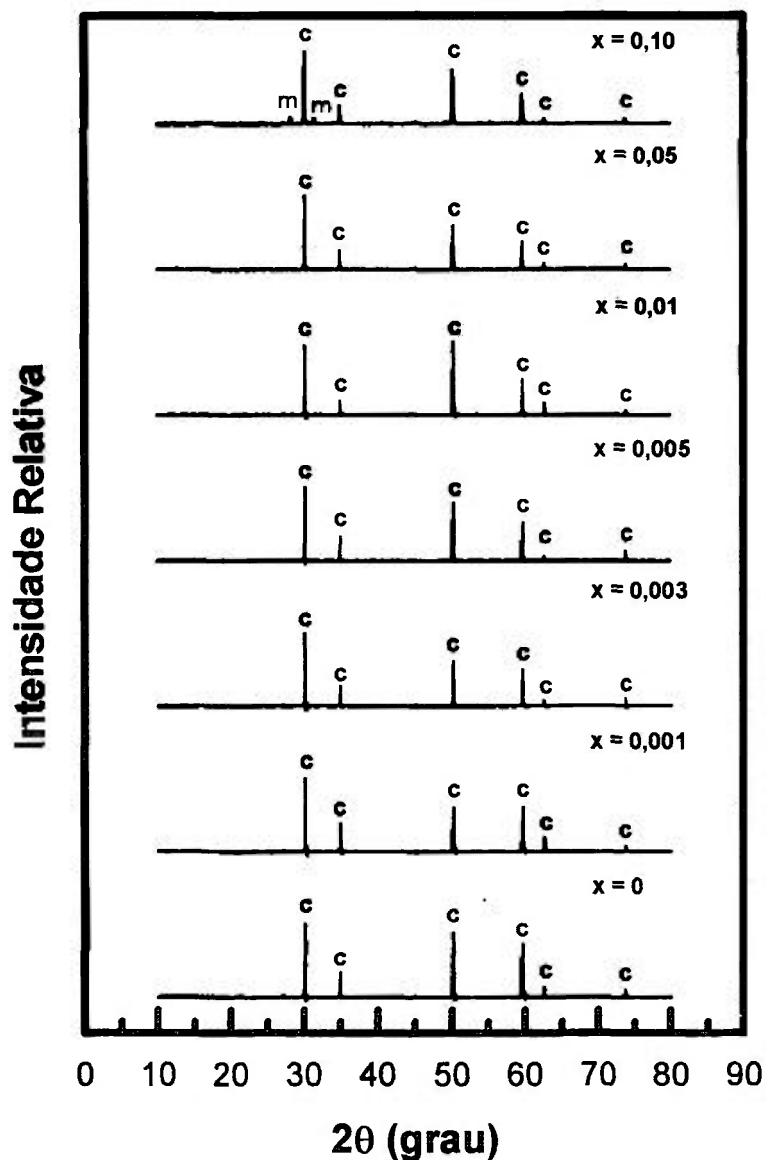


Figura 28: Difratoogramas de raios X dos compactos cerâmicos sinterizados de $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$.

A fração volumétrica da fase monoclinica foi determinada pela equação (10) ^[36]. A Figura 29 mostra os teores de fases monoclinica e cúbica em função da quantidade de B_2O_3 adicionado à zircônia:cálcia.

Observa-se que a formação da fase monoclinica ocorre com a adição de 10 mol% B_2O_3 .

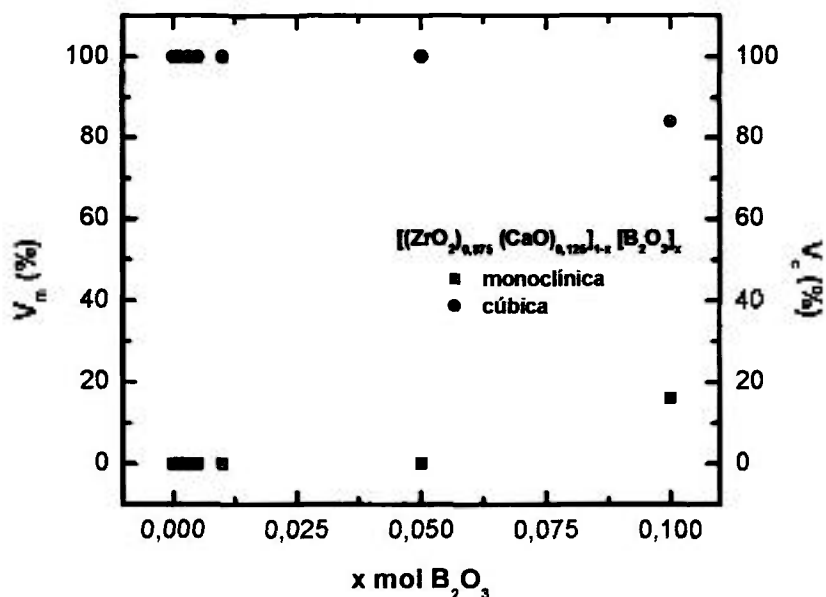


Figura 29: Valores de teor de fases monoclinica (V_m) e cúbica (V_c) em função da concentração molar de B_2O_3 .

Espectroscopia de impedância

A Figura 30 apresenta os diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados de $[(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{1-x} [B_2O_3]_x$, $0 \leq x \leq 0,05$, medidos a temperaturas próximas de 390 °C. Na Figura 31 são mostrados os diagramas de impedância obtidos a temperaturas próximas de 480 °C.

Não foi possível a medida do compacto cerâmico sinterizado contendo 10 mol% B_2O_3 , devido às trincas formadas durante o processo de sinterização (provavelmente resultante da formação de fase monoclinica e a decorrente variação de volume durante a transformação cúbica \rightarrow monoclinica ^[5]).

Para as composições contendo até 1 mol% B_2O_3 dois semicírculos são bem definidos, um a altas frequências (AF) que se refere à resistividade intragranular e um a baixas frequências

(BF), devido à resistividade intergranular. O diagrama de impedância para a composição com 5 mol% B_2O_3 apresenta um semicírculo deformado, devido à superposição dos semicírculos AF e BF. A superposição desses semicírculos pode ser devida à formação de filme amorfo constituído por resíduos do aditivo nos contornos de grão, atuando como inibidor do transporte de carga no eletrólito.

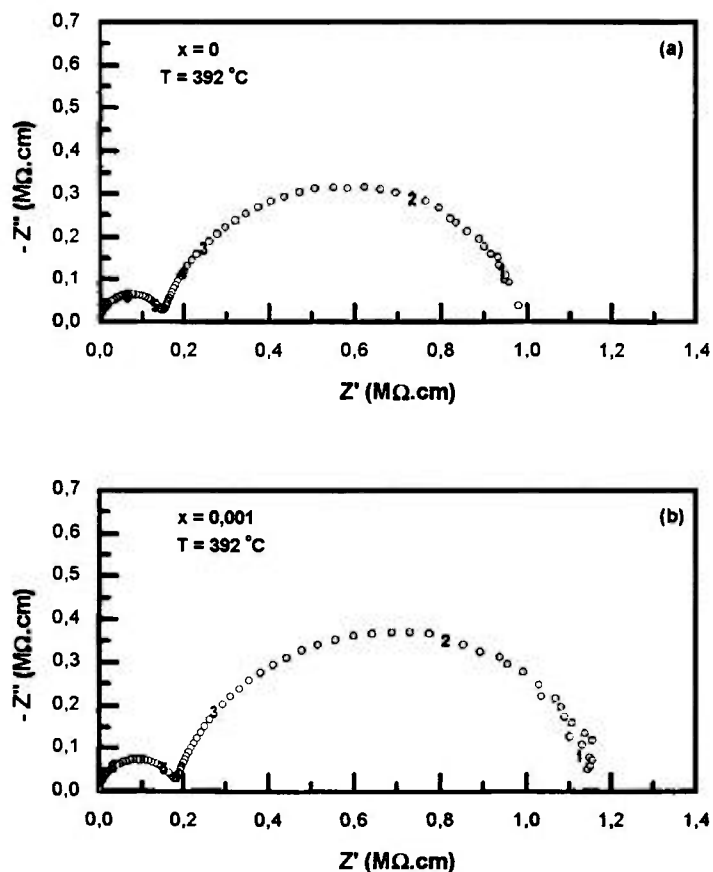


Figura 30: Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $[(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{1-x} [B_2O_3]_x$ medidos próximos a 390 °C; $x = 0$ (a) e 0,001 (b).

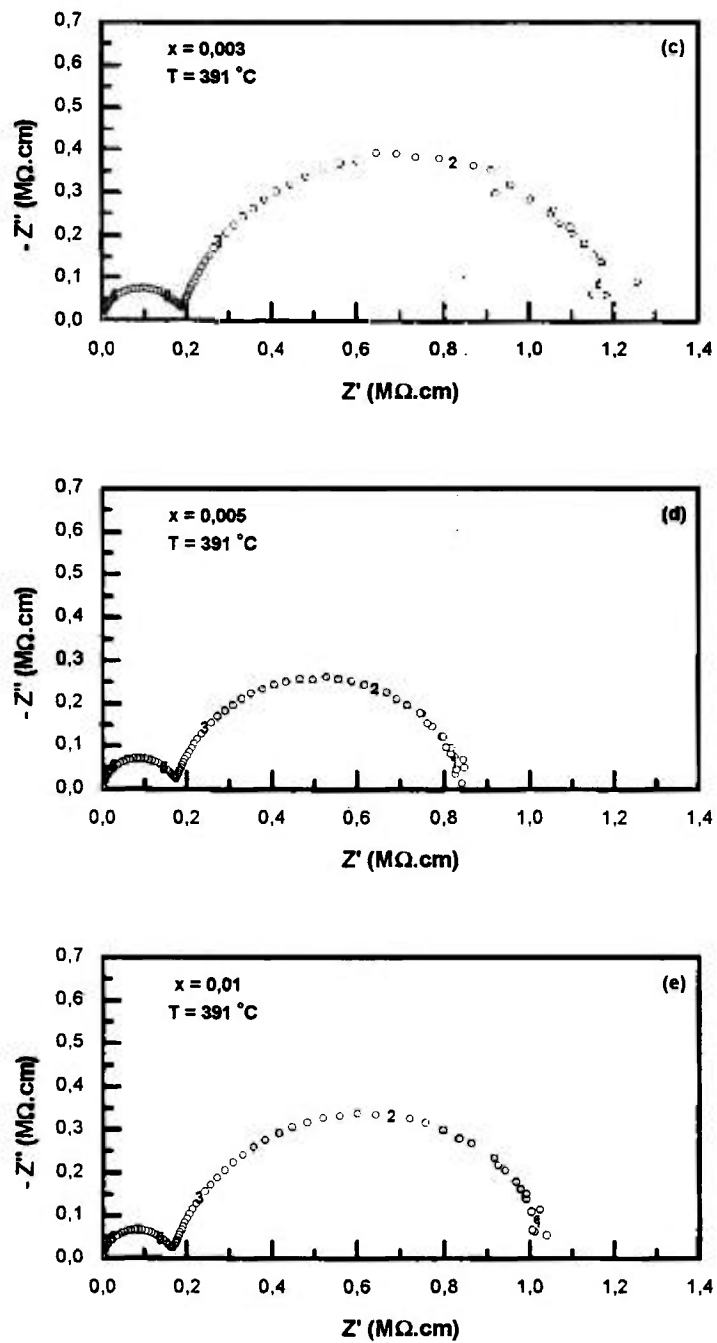


Figura 30 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$ medidos próximos a 390 °C; $x = 0,003$ (c) 0,005 (d) e 0,01 (e).

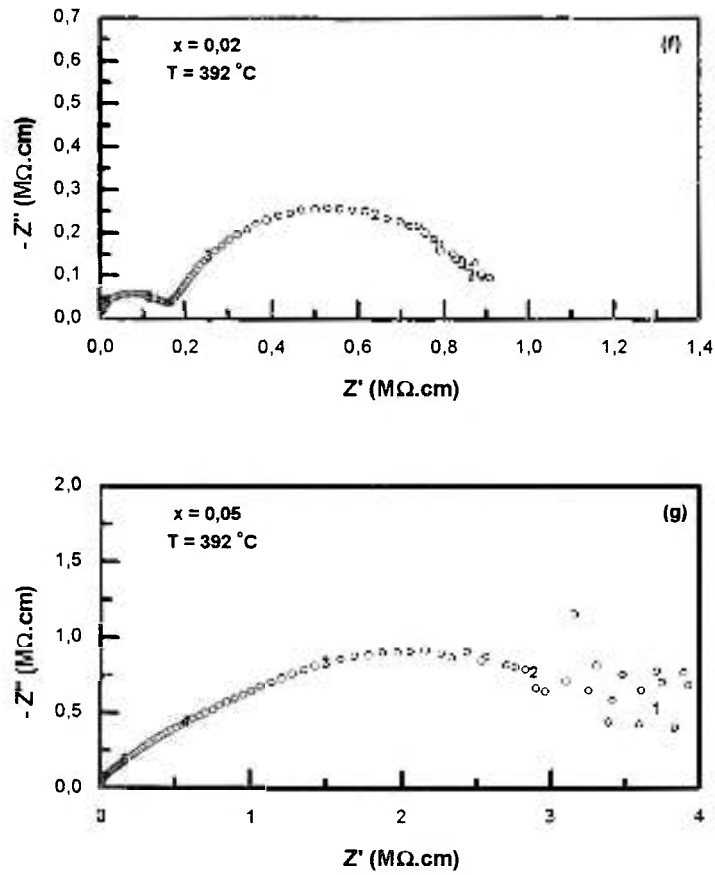


Figura 30 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$ medidos próximos a 390 °C ; $x = 0,02$ (f) e $0,05$ (g).

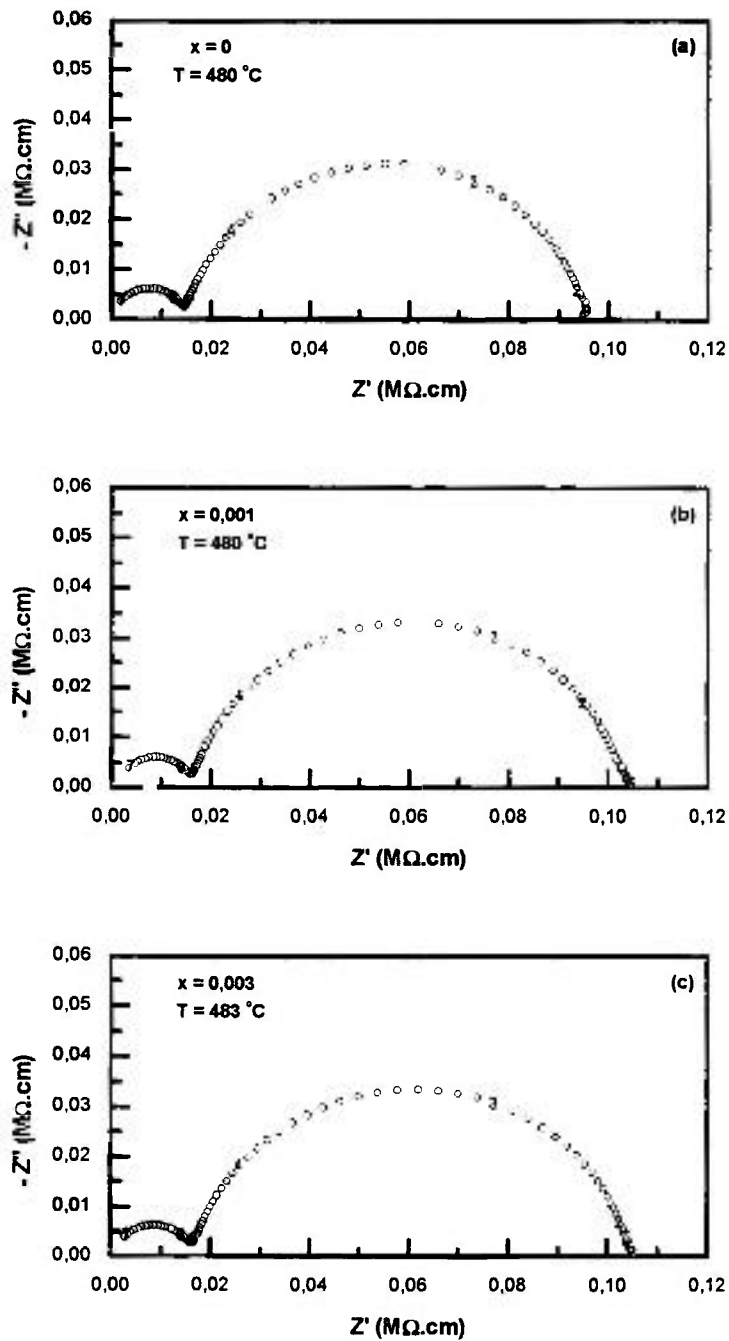


Figura 31: Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $[(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{1-x} [B_2O_3]_x$ medidos próximos a 480 °C; $x = 0$ (a), 0,001 (b) e 0,003(c).

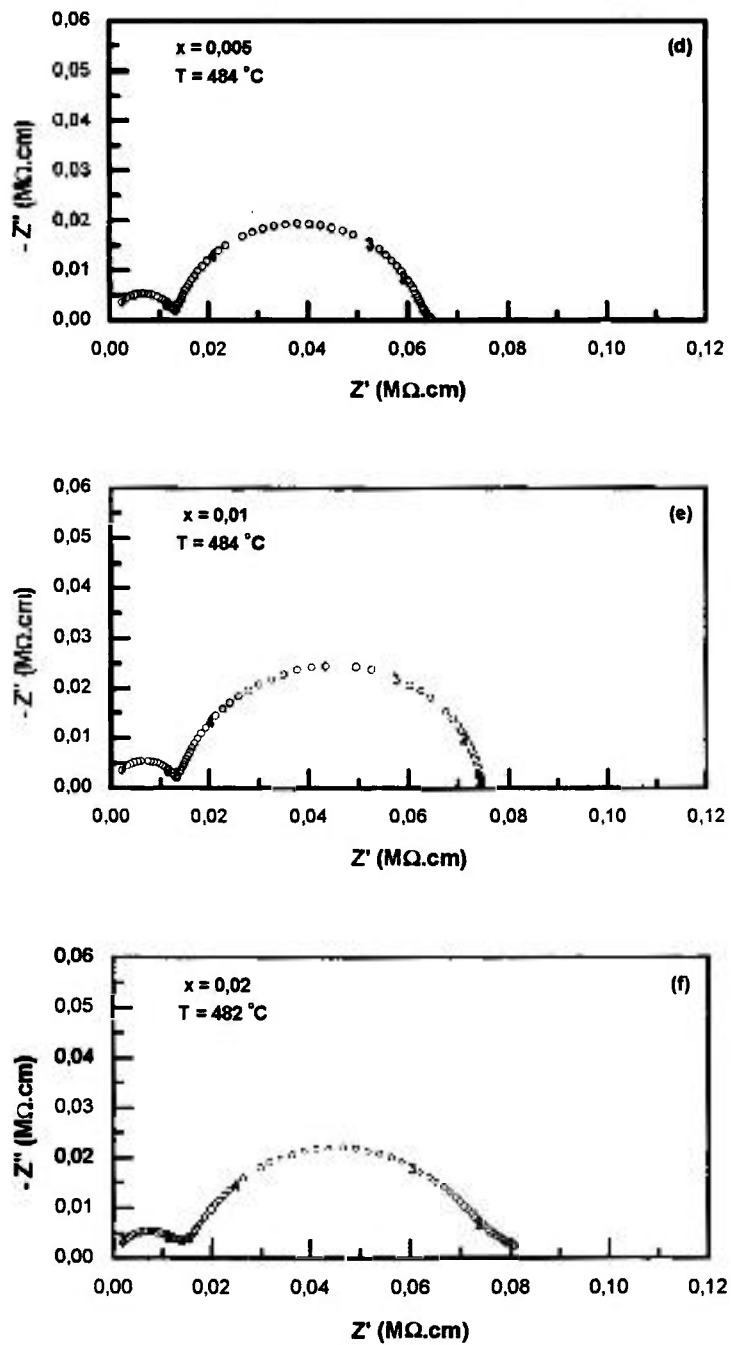


Figura 31 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$ medidos próximos a 480 °C; $x = 0,005$ (d), 0,01 (e) e 0,02 (f).

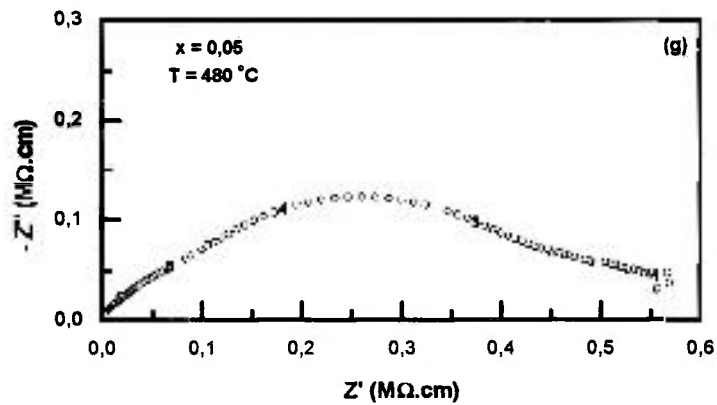


Figura 31 (Cont.): Diagramas de impedância dos compactos cerâmicos sinterizados $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$ medidos próximos a $480\text{ }^\circ\text{C}$; $x = 0,05$ (g).

O gráfico da resistividade elétrica total (resistividade obtida pela leitura direta no diagrama de impedância, eixo real Z') em função da concentração molar do B_2O_3 medidos próximos a $480\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser visto na Figura 32.

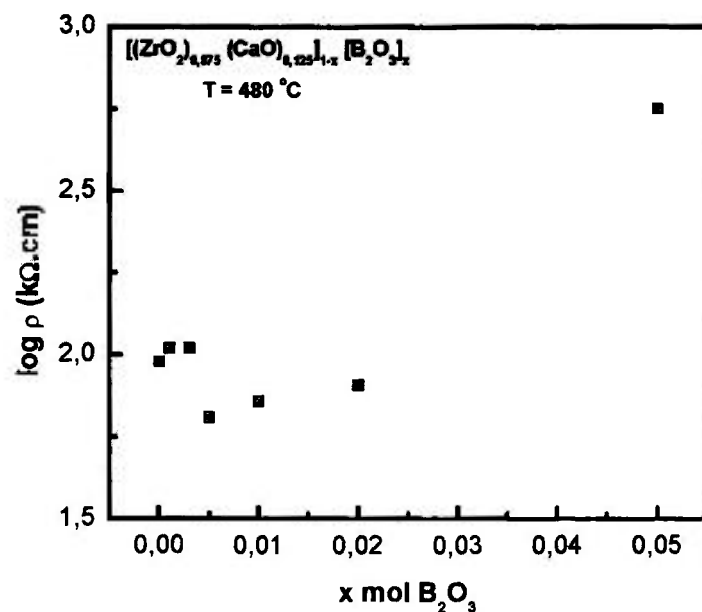


Figura 32: Resistividade elétrica em função da concentração molar de B_2O_3 .

A adição de 0,5 a 2 mol% B_2O_3 promove uma diminuição no valor da resistividade elétrica total (devido a diminuição da resistividade intergranular, como pode ser observado nos diagramas de impedância), podendo ser atribuída a redução de porosidade no material.

Os diagramas de impedância obtidos na faixa de 300 a 500 °C dos compactos cerâmicos com adição de até 2 mol% B_2O_3 foram analisados para construir os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica para a determinação da energia de ativação térmica (E).

As Figuras 33 e 34 mostram gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica, para as componentes intragranular e intergranular dos compactos cerâmicos sinterizados com adição de B_2O_3 .

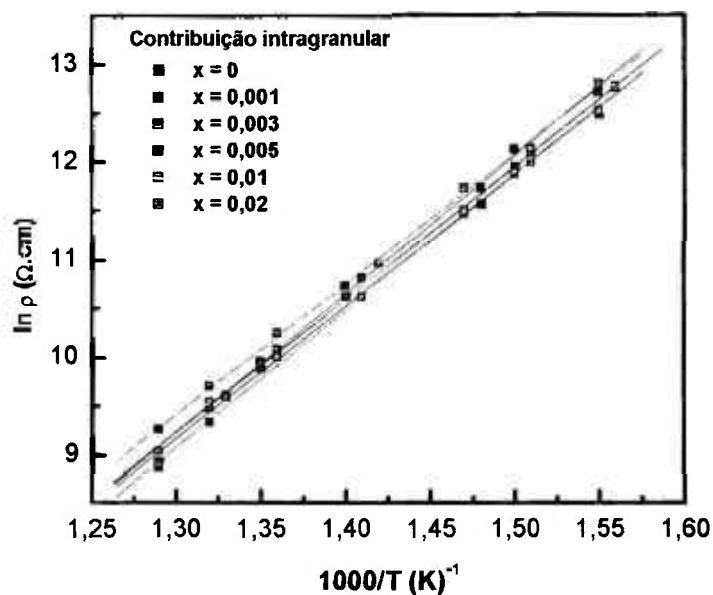


Figura 33: Gráficos de Arrhenius da resistividade intragranular dos compactos cerâmicos de $[(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{1-x} [B_2O_3]_x$ com diferentes teores de B_2O_3 .

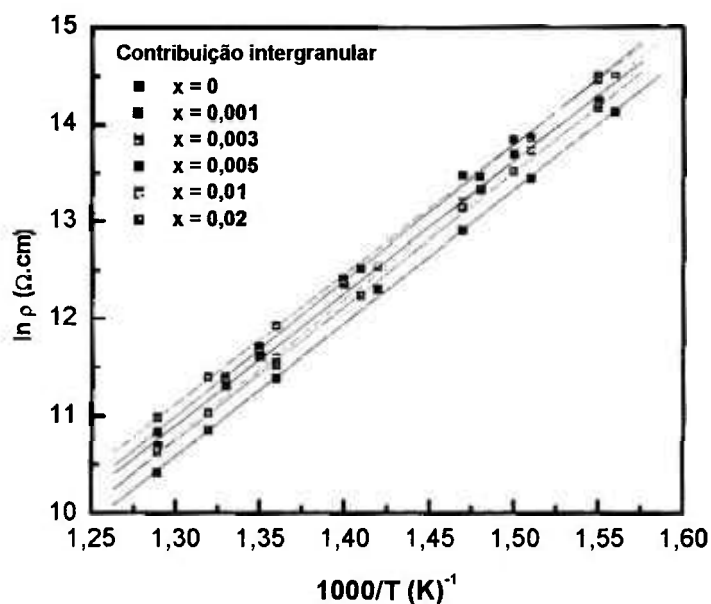


Figura 34: Gráficos de Arrhenius da resistividade intergranular dos compactos cerâmicos de $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$ com diferentes teores de B_2O_3 .

Os valores da energia de ativação térmica para as componentes intragranular e intergranular, calculados a partir dos gráficos de Arrhenius, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Energia de ativação térmica para $[(\text{ZrO}_2)_{0,875} (\text{CaO})_{0,125}]_{1-x} [\text{B}_2\text{O}_3]_x$.

x mol B_2O_3	E_{intra} (eV)	E_{inter} (eV)
0	1,17	1,17
0,001	1,23	1,20
0,003	1,16	1,16
0,005	1,18	1,18
0,001	1,16	1,23
0,002	1,21	1,19

Os eletrólitos sólidos cerâmicos policristalinos, preparados pela técnica convencional de mistura de pós, possuem morfologia de grãos e de contornos de grãos diferente da obtida em eletrólitos sólidos cerâmicos com sinterização assistida por formação de fase líquida. A Figura 35 mostra um esquema da morfologia de eletrólitos sólidos cerâmicos obtidos por mistura de pós (a) e por sinterização via fase líquida (b).

No caso (a), a energia de ativação térmica intergranular (E_{BF}) é maior que a energia de ativação térmica intragranular (E_{AF}), devido à existência de porosidade intergranular (representada na Figura 35 (a) pela parte escura existente entre os grãos), dificultando a mobilidade dos portadores de carga. No caso (b) E_{BF} é aproximadamente igual a E_{AF} , pois é menor a região de bloqueio encontrada pelos portadores de carga.

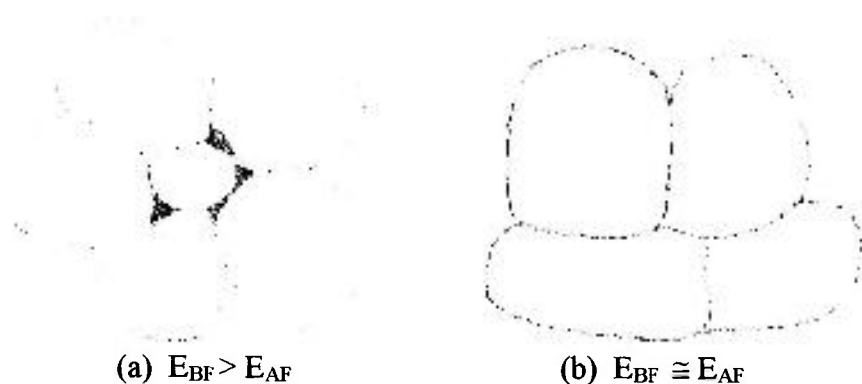


Figura 35: Esquema simplificado da morfologia de eletrólitos sólidos preparados por (a) mistura de pós e (b) sinterização via fase líquida.

Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 36 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura dos compactos sinterizados a 1500 °C/1 h.

Observa-se que não houve um crescimento anormal de grãos devido ao uso do B_2O_3 como aditivo de sinterização.

As fraturas das amostras sinterizadas sem adição de B_2O_3 e com 1 mol% apresentam morfologia de grãos similares (poligonais), com poros fechados e abertos interconectados, prevalecendo a estrutura “tipo rede” da zircônia:cálcia. Com o aumento do teor de B_2O_3 há uma diminuição no teor de porosidade e os grãos apresentam morfologia esférica típica de cerâmicas policristalinas após sinterização por fase líquida.

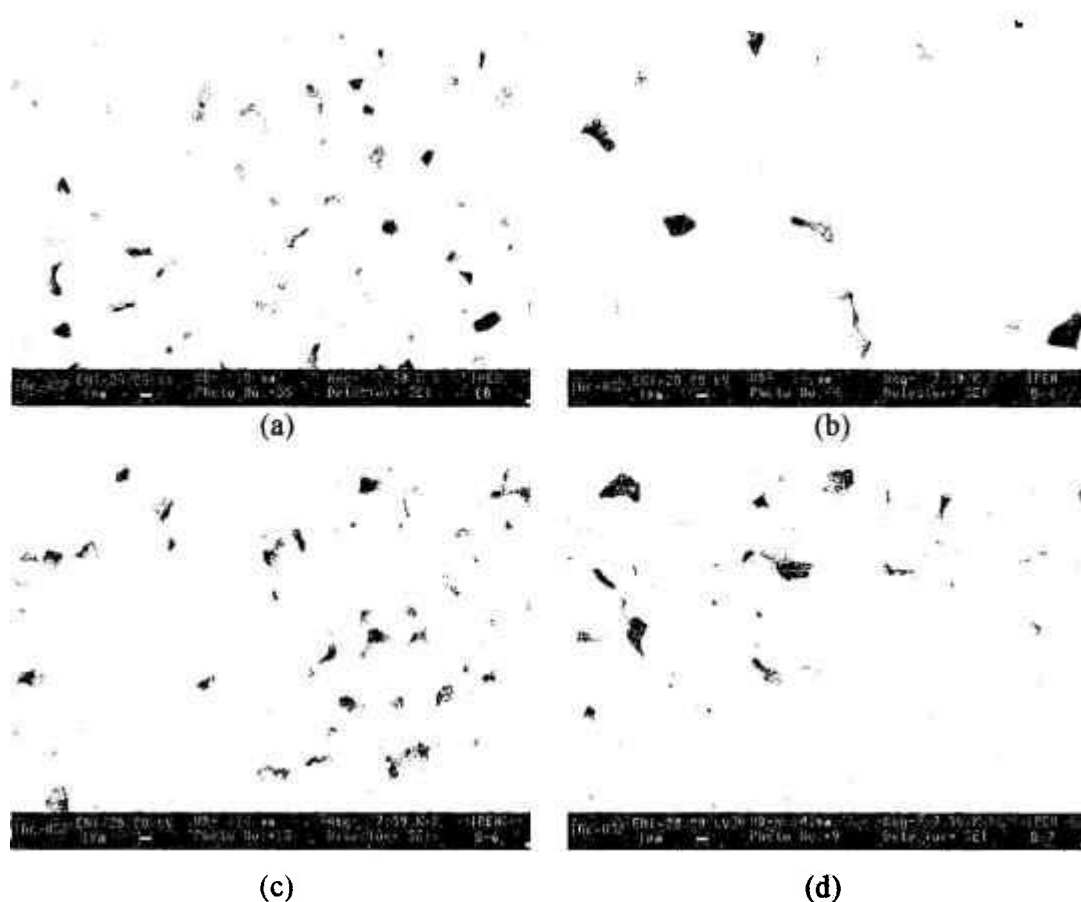


Figura 36: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura de $[(ZrO_2)_{0,875} (CaO)_{0,125}]_{1-x} [B_2O_3]_x$, $x = 0$ (a), 0,01 (b) 0,05 (c) e 0,10 (d).

4 CONCLUSÕES

Dentre os eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com cálcia os com 12,5 mol% CaO apresentam o maior valor de condutividade iônica sendo, portanto os que podem ser usados em dispositivos como sensores de oxigênio.

O uso do óxido de boro como aditivo de sinterização favorece a formação de grãos esféricos na matriz de zircônia, típicos de materiais cuja sinterização é via fase líquida.

O uso de óxido de boro também promove a desestabilização da fase cúbica por meio da transformação cúbica → monoclinica, sendo a transformação de fase dependente da quantidade de óxido de boro adicionado e da temperatura do tratamento térmico.

A adição de baixos teores de óxido de boro até 0,5 mol % promove um aumento no valor da condutividade iônica total dos eletrólitos de zircônia: 12,5 mol% cálcia.

5 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Estudo de densificação de amostras de $ZrO_2:CaO$, usando pós cominuídos por meio de atritor.

Análise, por espectroscopia Raman, de fases estruturais (tetragonal \times cúbica) em amostras de $ZrO_2:CaO$.

Análise, por microscopia eletrônica de transmissão, de fases vítreas nos contornos de grão de amostras de $ZrO_2:CaO$ com adição de B_2O_3 .

REFERÊNCIAS

- [1] P. Hagenmuller, W. van Gool, Eds., Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications, Academic Press (1978).
- [2] S. J. Skinner, J. A. Kilner, Oxygen Ion Conductors, Mater. Today (2003) 30.
- [3] T. H. Etsell, S. N. Flengas, Chem. Rev. 70 (1970) 339.
- [4] A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics – Vol. 3, The Am. Ceram. Soc. (1981).
- [5] R. Stevens, An Introduction to Zirconia, Magnesium El. Publ. 113 (1986).
- [6] D. Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramics Materials, Cambridge University Press, (1989).
- [7] J. A. Varela, E. Longo, Apostila: Síntese de Pós Cerâmicos por Soluções Químicas, Junho (1992).
- [8] U. U. Gomes, Tecnologia dos Pós: Fundamentos e Aplicações, Universitária UFRN (1995).
- [9] R. M. German, Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1984).
- [10] J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, S. Takenouchi, Ceram. Int. 27 [3] (2001) 269.
- [11] R. C. Buchanan, A. Sircar, J. Am. Ceram. Soc. 66 [2] (1983) C-20.
- [12] L. V. Sazonova, V. B. Glushkova, K. K. Keler, Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater. 12 [3] (1976) 450.
- [13] R. C. Iacocca, R. M. German, Int. J. Powder Metal. 33 [8] (1997) 35.
- [14] T. Allen, Particle Size Measurement, Chapman & Hall, London (1968).
- [15] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., USA (1995).

- [16] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, USA (1997).
- [17] T. Allen, *Surface Area and Pore Size Determination, Particle Size Measurement*, Vol 2, Chapman & Hall, London (1997).
- [18] J. R. Matos, *Apostila: Introdução à Análise Térmica*, (2002).
- [19] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [20] E. Post, J. Blumm, *NETZSCH Industrial Applications, TA for Ceramic Materials, DTA/DSC. TG. DIL. STA – MS LFA*, 2nd Ed. (1997).
- [21] A. F. Padilha, F. Ambrosio Filho, *Técnicas de Análise Microestrutural*, Editora Hemus, São Paulo (1985).
- [22] *Instruction Manual Multivolume Pycnometer Micromeritics 1305* (1987).
- [23] J. R. McDonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley Interscience, New York (1987).
- [24] H. J. Kestenbach, W. J. Botta Filho, *Microscopia Eletrônica – Transmissão e Varredura*, Ed. Assoc. Bras. de Metais, São Paulo (1989).
- [25] C. B. Chowdary, H. S. Maiti, E. C. Subbarao, *in Solid Electrolytes and their Applications*, Ed. Subbarao, E. C., Plenum Press (1980).
- [26] M. Linardi, E. M. Aricó, E. G. Franco, *Revista de Química Industrial* 717 (2001) 7.
- [27] R. S. Roth, J. R. Dennis, H. F. Mc Murdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, The Am. Ceram. Soc., Vol. VI (1987) Fig. 6386.
- [28] P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 [5] (1952) 107.
- [29] F. Hund, *Z. Phys. Chem.* 199 [1-3] (1952) 142.

- [30] A. Dietzel, H. Tober, Ber. Deut. Keram. Ges. 30 (1983) 47.
- [31] Z. S. Volchenkova, S. F. Pal'guev, Trans. Inst. Electrochem. 1 (1961) 97.
- [32] R. Muccillo, R. C. B. Netto, E. N. S. Muccillo, Mater. Lett. 49 [3-4] (2001) 197.
- [33] N. M. Beekmans, L. Heyne, Electrochim. Acta 21 [4] (1976) 303.
- [34] M. Aoki, Y. M. Chiang, I. Kosacki, J. R. Lee, J. Am. Ceram. Soc 79 [5] (1996) 1169.
- [35] V. C. Pandolfelli, J. H. C. Castro, J. R. Casarini, Cerâmica 29 [159] (1983).
- [36] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc. 67 [9] (1984) C-183.
- [37] T. Y. Tien, E. C. Subbarao, J. Chem. Phys. 39 [4] (1963) 1041.
- [38] http://www.inpg.fr/LMGP/lmgp_suite5.htm#_CELREF.
- [39] P. Duran, P. Recio, C. Moure, J. Mater. Sci. Lett. 11 [11] (1992) 727.
- [40] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978) 376.
- [41] E. N. S. Muccillo, Espectroscopia de Impedância e Atrito Interno de Eletrólitos Sólidos de $ZrO_2:MgO$, Tese de Doutorado, IPEN-USP (1983).
- [42] X. Guo, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996) 38.
- [43] D. Z. Florio, R. Muccillo, Mater. Res. Bull. (2003) submetido.