



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS  
NANOESTRUTURADAS DE ZIRCÔNIA-CÁLCIA ( $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ )

Roney Carlos da Silva

CUIABÁ-MT

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS  
NANOESTRUTURADAS DE ZIRCÔNIA-CÁLCIA ( $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ )

Roney Carlos da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Romildo Jêronimo Ramos.

Co-Orientador: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado.

CUIABÁ-MT

2009

## FICHA CATALOGRÁFICA

S586s Silva, Roney Carlos da  
Síntese e caracterização de soluções sólidas nanoestruturadas de zircônia-cálcia ( $ZrO_2$ -CaO) / Roney Carlos da Silva. – 2009.

ix, 86 f. : il. ; color. ; 30 cm.

“Orientador: Prof. Dr. Romildo Jêronimo Ramos”.

“Co-orientador: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado”.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Pós-graduação em Física, 2009.

Bibliografia: f. 82-86.

1. Zircônia-cálcia (cerâmica). 2. Zircônia-cálcia – Comportamento elétrico. 3. Matéria condensada (Física). I. Título.

CDU – 538.9

Ficha elaborada por: Rosângela Aparecida Vicente Söhn – CRB-1/931

Vivemos esperando  
Dias melhores  
Dias de paz, dias a mais  
Dias que não deixaremos  
Para trás ...

Vivemos esperando  
O dia em que  
Seremos melhores ...  
Melhores! Melhores!  
Melhores no amor  
Melhores na dor  
Melhores em tudo ...

Vivemos esperando  
O dia em que seremos  
Para sempre  
Vivemos esperando ...  
Dias melhores prá sempre  
Dias melhores prá sempre  
Prá sempre! ...

*Rogério Flausino*

Dedico este trabalho à minha amada esposa Angela e aos meus adoráveis filhos, Luiz Henrique e Maria Elisa, sem os quais nada disso teria sentido.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Romildo Jerônimo Ramos, pela orientação, paciência e extremo profissionalismo com o qual conduziu esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado pela co-orientação, paciência e contribuição incondicional dada a esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Alberto Sebastião de Arruda pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo pela valorosa contribuição dada a esse trabalho.

Aos professores do Instituto de Física da UFMT, pela contribuição dada em minha formação, sinceramente muito obrigado a todos.

A Gislene Ribeiro e Rafael Pazim pela enorme contribuição dada na síntese.

Ao Laboratório de Físico-Química do Departamento de Química da UFMT e ao Prof. Dr. Ailton José Terezo, por ceder gentilmente o espaço para síntese do material.

Ao Laboratório Multi-Usuário em Técnicas Analíticas (LAMUTA), e a Profa. Dra. Rúbia Ribeiro Viana pelas medidas de raios X dos pós cerâmicos.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos do IPEN, e ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo pelas medidas elétricas e de raios X, realizadas nas cerâmicas.

A Yone do Laboratório de Materiais Cerâmicos do IPEN, pela grande contribuição dada na preparação das amostras.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), do Instituto de Química da USP, e a Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria pelas medidas Raman.

Aos amigos do Mestrado, que fizeram com que estes dois anos se torna-se menos difíceis, Jones, Thiago Nunes, Johny, Luiz Fernando (Bacana), Evandro, Marceliano, George, Gustavo Farias, Thiago Tunes, Sidnei (Pirata), Gustavo (Guga), Anderson.

A todos os meus amigos da CEMAT, que sempre me incentivaram, principalmente, Beline, Cristiano, Fontoura, Rivaldo e Sebastião.

Aos meus irmãos, Gessé, Cristiane, Luiz, Silvana e Wender, pelo incentivo.

Aos meus pais Silvio e Cleonice pela educação, amor e carinho que sempre demonstraram, e por você mãe ter me dado o maior exemplo de luta e dignidade, fazendo com que eu me tornasse o homem que sou hoje. Muito Obrigado.

Aos meus Sogros Sr. Scalone e D. Angélica, que sempre me ajudaram, de todas maneiras possíveis, espero um dia poder retribuir.

A minha amada esposa Angela e a meus adoráveis filhos Luiz Henrique e Maria Elisa, que sempre me apoiaram em minhas decisões, e nos momentos mais difíceis me deram forças para continuar. Muito Obrigado, sem vocês não teria conseguido.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao Eng. Osamu Okada, o primeiro e grande incentivador no meu ingresso ao curso de Física, e dizer que os seus ensinamentos me acompanharam por toda a minha vida, Muito Obrigado por tudo.

À agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro.



## Resumo

As soluções sólidas de zircônia-cálcia ( $\text{ZrO}_2 - 6, 8, 10, 12, 14$  e  $16 \text{ \%mol CaO}$ ), foram sintetizadas pelo método químico de gelificação-combustão, partindo do oxícloreto de zircônio octahidratado ( $\text{ZrO}_2\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) e do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). As amostras cerâmicas foram tratadas termicamente em duas diferentes condições, sinterização convencional ( $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) e sinterização rápida "fast-firing" ( $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$ ). Para a caracterização dessas cerâmicas foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Impedância (IS) para caracterização elétrica, Difração de Raios X (XRD) para identificação de fases e determinação do tamanho de cristalito e Espectroscopia Raman (RS) também para a identificação das fases apresentadas por esta cerâmica. As cerâmicas de  $\text{ZrO}_2 - 6 \text{ \%mol CaO}$  e  $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ \%mol CaO}$ , sinterizadas por "fast-firing" apresentaram retenção da fase tetragonal. A cerâmica de  $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ \%mol CaO}$ , sinterizada por "fast-firing" foi a que apresentou menor resistividade, em relação as amostras analisadas.

Palavras chaves: Zircônia-cálcia; gelificação-combustão; espectroscopia de impedância.

## Abstract

The solid solutions of zirconia-calcia ( $\text{ZrO}_2$  - 6, 8, 10, 12, 14 and 16 mol% CaO), were synthesized by chemical method of gel-combustion, leaving the zirconium oxychloride octahydrate ( $\text{ZrO}_2\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) and calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). The ceramic samples were thermally treated in two different conditions, conventional sintering ( $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) and fast-firing sintering ( $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$ ). To characterize these ceramics techniques were used for impedance spectroscopy (IS) for electrical characterization, X-ray diffraction (XRD) for phase identification and determination of crystallite size and raman spectroscopy (RS) also identify the phases presented for this ceramic. The ceramics of  $\text{ZrO}_2$  - 6 mol% CaO and  $\text{ZrO}_2$  - 8 mol% CaO, sintered by fast-firing showed retention of the tetragonal phase. The ceramic  $\text{ZrO}_2$  - 8 mol% CaO, sintered by fast-firing showed the lowest resistivity in relation to samples.

Keywords: Zirconia-calcia; gel-combustion; impedance spectroscopy.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução e Objetivos</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução . . . . .	2
1.2	Objetivos . . . . .	3
1.3	Organização da Dissertação . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1	Materiais Cerâmicos . . . . .	6
2.1.1	Cerâmicas . . . . .	6
2.1.2	Microestruturas Cerâmicas . . . . .	7
2.1.3	Zircônia ( $ZrO_2$ ) . . . . .	9
2.1.4	Zircônia-cálcia ( $ZrO_2$ -CaO) . . . . .	13
2.1.5	Teoria de sinterização . . . . .	15
2.2	Defeitos Pontuais . . . . .	18
2.3	Condutividade Iônica . . . . .	21
2.4	Técnicas Experimentais . . . . .	25
2.4.1	Difração de Raios X . . . . .	25

---

2.4.2	Espectroscopia Raman . . . . .	33
2.4.3	Espectroscopia de Impedância . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>47</b>
3.1	Materiais . . . . .	48
3.2	Método de Gelificação-Combustão . . . . .	48
3.2.1	Preparação das Amostras . . . . .	50
3.3	Parte Experimental . . . . .	53
3.3.1	Difração de Raios X (XRD) . . . . .	53
3.3.2	Espectroscopia Raman (RS) . . . . .	53
3.3.3	Espectroscopia de impedância (IS) . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>56</b>
4.1	Difração de raios X . . . . .	57
4.2	Espectroscopia Raman . . . . .	62
4.3	Caracterização elétrica . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>79</b>
5.1	Conclusões . . . . .	80
5.2	Perspectivas de trabalhos futuros . . . . .	81
	<b>Referências</b>	<b>82</b>

# Lista de Figuras

2.1	(a) Representação esquemática de uma amostra policristalina. Um policristal é feito de muitos grãos separados entre si por regiões de distúrbio conhecido como contorno de grão. (b) microestrutura típica que pode ser visto através de um microscópio eletrônico. . . . .	8
2.2	Estrutura cristalina (a) e o ambiente local (b) ao redor do átomo de Zr para $ZrO_2$ monoclinica. Vermelho: oxigênio; Violeta: zircônio. . . . .	10
2.3	Estrutura cristalina (a) e o ambiente local (b) ao redor do átomo de Zr para $ZrO_2$ tetragonal. Vermelho: oxigênio; Violeta: zircônio. . . . .	11
2.4	Estrutura cristalina (a) e o ambiente local (b) ao redor do átomo de Zr para $ZrO_2$ cubica. Vermelho: oxigênio; Violeta: zircônio. . . . .	13
2.5	Diagrama de fase da solução sólida $ZrO_2$ -CaO. . . . .	14
2.6	(a) Sinterização de fase líquida; (b) Sinterização de estado sólido. . . . .	16
2.7	Estágios de sinterização: (a) inicial; (b) intermediário; (c) final. . . . .	16

---

2.8	Mecanismo de transporte de massa durante a sinterização. O fluxo de massa na superfície (M1, M3 e M4), no interior da partícula (M2 e M6) ou no contorno de grão (M5), porém, o destino é sempre o pescoço. . . . .	17
2.9	Representação dos defeitos do tipo Schottky e Frenkel em um sólido iônico. . . . .	18
2.10	Barreira de energia para o transporte iônico em um cristal, (a) na ausência de um campo elétrico e (b) com a aplicação de um campo elétrico E. . . . .	23
2.11	Esquema de um tubo de raios X. . . . .	26
2.12	Espectros de um tubo de raios X com alvo de molibênio para várias diferenças de potencial aplicadas. . . . .	27
2.13	Ilustração da interação de elétrons com um átomo, e o aparecimento de raios X característico deste átomo. . . . .	28
2.14	Esquema de um difratômetro de raios X. . . . .	29
2.15	Difração de raios X por um cristal. . . . .	30
2.16	Efeito do tamanho de uma partícula em uma curva de difração. . . . .	31
2.17	Espalhamentos Rayleigh e Raman. . . . .	35
2.18	Esquema do mecanismo de espalhamento. . . . .	36
2.19	Representação da impedância em forma vetorial, no plano complexo. . . . .	38
2.20	Gráfico da impedância no plano complexo: (a) resistor ideal; (b) capacitor ideal. . . . .	39
2.21	(a) Circuito elétrico, composto por resistor e capacitor; (b) Diagrama de impedância correspondente ao circuito elétrico. . . . .	40
2.22	Diagrama de impedância para um arco circular descentralizado de um ângulo $\theta$ . . . . .	43
2.23	Esquema de um diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina. . . . .	44

---

2.24	Diagramas de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos com diferentes tempos de relaxação $\tau_1$ e $\tau_2$ : (a) $\tau_1/\tau_2 = 100$ e (b) $\tau_1/\tau_2 = 10$ . . . . .	45
2.25	Modelo brick-layer de uma microestrutura cerâmica com grãos de comprimento L e contorno de grão de largura 2b. . . . .	46
2.26	Plano complexo $Z^*$ de uma cerâmica com um típico modelo "brick-layer"; os circuitos RC em paralelo representam a contribuição de grão [ $R_g$ e $C_g$ ] e do contorno de grão [ $R_{cg}$ e $C_{cg}$ ]. . . . .	46
3.1	Fluxograma do processo de preparação das amostras de $ZrO_2 - X\%$ mol CaO, pelo método de gelificação-combustão. . . . .	51
3.2	Processo típico de gelificação-combustão (síntese de $ZrO_2 - 6\%$ mol CaO, utilizando a glicina como combustível). . . . .	52
3.3	Amostras de $ZrO_2 - X\%$ mol CaO, antes (a) e depois (b) da calcinação. . . . .	52
3.4	Sistema de medidas de espectroscopia de impedância: (a) controlador HP362, (b) multímetro, (c) impressora, (d) monitor, (e) teclado e (f) analisador de impedância HP4192A. . . . .	54
3.5	Câmara de medidas elétrica, para até três amostras e detalhe do porta amostra. . .	55
3.6	Câmara de medidas inserida em forno resistivo. . . . .	55

- 4.1 Difractogramas de raios X das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6%mol CaO e (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8%mol CaO, do pó cerâmico calcinado a  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$  e das cerâmicas sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing") e a  $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$  (sinterização convencional). . . . . 58
- 4.2 Difractogramas de raios X das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 10%mol CaO e (b)  $\text{ZrO}_2$  - 12%mol CaO, do pó cerâmico calcinado a  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$  e das cerâmicas sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing") e a  $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$  (sinterização convencional). . . . . 59
- 4.3 Difractogramas de raios X das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 14%mol CaO e (b)  $\text{ZrO}_2$  - 16%mol CaO, do pó cerâmico calcinado a  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$  e das cerâmicas sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing") e a  $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$  (sinterização convencional). . . . . 60
- 4.4 Espectros Raman obtidos para as cerâmicas de  $\text{ZrO}_2$  - 6, 8, 10, 14 e 16 %mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"). . . . . 63
- 4.5 Diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ . . . . . 66
- 4.6 Diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ . . . . . 67



- 4.7 Diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $450^\circ\text{C}$ . . . . . 68
- 4.8 Diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ . . . . . 69
- 4.9 Sobreposição dos diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"), a aproximadamente 350, 400, 450 e  $500^\circ\text{C}$ . . . . . 70
- 4.10 Diagrama de impedância da amostra: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizada a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ . . . . . 72
- 4.11 Diagrama de impedância da amostra: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizada a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ . . . . . 73
- 4.12 Diagrama de impedância da amostra: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizada a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $450^\circ\text{C}$ . . . . . 74
- 4.13 Diagrama de impedância da amostra: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizada a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ . . . . . 75

---

4.14 Resistividade elétrica em função da concentração molar de CaO medido a aproximadamente 500°C. . . . .	77
4.15 Gráfico de Arrhenius para: (a) resistividade do grão e (b) do contorno de grão das amostras, ZrO <sub>2</sub> -6%mol CaO, ZrO <sub>2</sub> -8%mol CaO e ZrO <sub>2</sub> -10%mol CaO, sinterizadas por fast-firing. . . . .	78

# Lista de Tabelas

4.1	Tamanho médio dos cristalitos das soluções sólidas $ZrO_2 - X \text{ \%mol CaO}$ , para as diferentes condições de tratamento térmico. . . . .	61
4.2	Modos ativos Raman, grupo espacial e razão dos parâmetros de rede $c/a$ , para as diferentes estruturas cristalinas da zircônia. . . . .	62
4.3	Valores da resistência elétrica do grão ( $R_g$ ), do contorno de grão ( $R_{cg}$ ), e total ( $R_t$ ) das amostras de $ZrO_2 - 6\%mol \text{ CaO}$ , $ZrO_2 - 8\%mol \text{ CaO}$ e $ZrO_2 - 10\%mol \text{ CaO}$ , para as temperaturas de aproximadamente 350, 400, 450 e 500°C, em Ohms ( $\Omega$ ). . . . .	76
4.4	Energia de ativação térmica das resistividades intragranulares (grãos) e intergranulares (contorno de grão). . . . .	78



# Capítulo 1

## Introdução e Objetivos

"Uma longa viagem começa com um único passo."

*Provérbio chinês*

## 1.1 Introdução

Cerâmicas à base de zircônia (dióxido de zircônio:  $ZrO_2$ ) tem sido intensivamente investigadas, devido às suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas [1, 2]. Em particular a zircônia policristalina tetragonal (TZP), pois esta cerâmica apresenta alta condutividade iônica em temperaturas intermediárias ( $\cong 1000^\circ C$ ) e também apresenta alta resistência à fratura [4, 5]. Por este motivo esses materiais são amplamente utilizados em células a combustível de óxido sólido (SOFC), sensores de oxigênio, dispositivos eletroquímicos, matrizes inertes de reatores nucleares, para elevar a dureza de ossos sintéticos e óxidos refratários para fornos de alta temperatura [6, 7].

A zircônia pura exibe três fases estáveis em diferentes temperaturas são as estruturas monoclinica ( $m$ ), tetragonal ( $t$ ) e cúbica ( $c$ ) [4, 5]. A fase monoclinica é estável abaixo de  $1170^\circ C$ , a fase tetragonal é estável entre  $1170$  e  $2370^\circ C$ , e a fase cúbica acima de  $2370^\circ C$ , até sua temperatura de fusão, que é cerca de  $2680^\circ C$ . A fase cúbica pode ser totalmente estabilizada em elevadas temperaturas e em soluções sólidas com outros óxidos, tais como, ítria ( $Y_2O_3$ ), cálcia ( $CaO$ ), magnésia ( $MgO$ ), céria ( $CeO_2$ ), etc [8]. Em contraste, mesmo acrescentando um dopante óxido, a fase tetragonal é apenas estabilizada em uma condição metaestável em pós nanocristalino ou grãos cerâmicos bem finos [9].

A fase tetragonal ainda não foi extensivamente investigada, isto está provavelmente relacionado com a dificuldade de sua obtenção, uma vez que requer o emprego de pós ultrafinos e que a retenção desta estrutura só foi obtida com o uso da técnica de

sinterização rápida, conhecida como "fast-firing"[9].

A mais completa análise com soluções sólidas nanoestruturadas a base de  $\text{ZrO}_2$  tem sido feita com a zircônia-céria ( $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ). Enquanto apenas alguns estudos com nanopartículas de zircônia-ítria ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) tem sido reportado. As soluções sólidas nanocristalinas de zircônia-cálcia ( $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ) foi muito pouco estudada até o momento [7].

Dentre os trabalhos realizados com este tipo cerâmica, boa parte dedicou atenção especial à evolução da microestrutura ou às propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas, ou ainda à síntese de pós ultrafinos, visando a obtenção de propriedades otimizadas. Relativamente poucos trabalhos foram feitos focalizando o estudo do comportamento elétrico com a evolução de fases nas zircônias dopadas, especialmente na  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  [10].

Nesse trabalho foi estudada as soluções sólidas nanoestruturadas de  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  sintetizadas pelo método químico de gelificação-combustão, com pH controlado, utilizando a glicina como combustível, este método de síntese gera amostras com composição homogênea e em escala nanométrica [11, 12].

## 1.2 Objetivos

Os objetivos dessa dissertação é apresentar a síntese de pós nanoestruturados de zircônia-cálcia pelo método químico de gelificação-combustão e estudar o comportamento elétrico dessa cerâmica. Para isso utilizaremos das técnicas de Espectroscopia

de Impedância (IS) para caracterização elétrica, Difração de Raios X (XRD) para identificação de fases e determinação do tamanho de cristalito e Espectroscopia Raman (RS) para a identificação e distinção das fases apresentadas por esta cerâmica.

### 1.3 Organização da Dissertação

Nesta dissertação os temas foram distribuídos da seguinte forma: No Capítulo 2 apresentaremos uma breve revisão bibliográfica sobre materiais cerâmicos, a cerâmica em estudo ( $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ), os métodos experimentais utilizados para sua caracterização, além de algumas propriedades elétricas em sólidos.

No Capítulo 3 descreveremos o método químico de síntese utilizado na obtenção dos pós cerâmicos e os materiais utilizados nesse processo, também descreveremos os procedimentos experimentais empregados na caracterização dessa cerâmica.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos e suas respectivas discussões.

O Capítulo 5 consiste na conclusão do trabalho, bem como as perspectivas de trabalhos futuros.



# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

"Um país se faz com homens e livros."

*Monteiro Lobato*

## 2.1 Materiais Cerâmicos

### 2.1.1 Cerâmicas

Cerâmicas compreendem todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. Kingery [13], definiu como cerâmica, "a arte e a ciência de fazer e utilizar objetos sólidos, que têm como componente essencial, materiais inorgânicos não metálicos". Em outras palavras, o que não é um metal, um semicondutor ou um polímero é uma cerâmica.

A maioria das pessoas associa a palavra cerâmica com pisos, escultura, louças, telhas, etc. E esta visão não é incorreta, é simplesmente incompleta, pois considera apenas as cerâmicas tradicionais, ou cerâmica a base de silicato. Hoje, o domínio da ciência e engenharia de materiais cerâmicos engloba muito mais do que silicatos e podem ser divididas em cerâmicas tradicionais e avançadas.

As cerâmicas tradicionais são caracterizadas principalmente por silicatos de base porosa, microestruturas que são bastantes grosseiras, não uniformes. Eles normalmente são formados pela mistura de argila e feldspato.

As cerâmicas avançadas são confeccionadas com matérias primas mais elaboradas, tais como óxidos binários, carbonetos, perovskitas, e até mesmo materiais totalmente sintéticos para os quais não existem equivalentes naturais. As microestruturas destas cerâmicas foram pelo menos uma ordem de grandeza mais finas, mais homogênea e com muito menos poros em relação as cerâmicas tradicionais equivalentes [14].

Historicamente, as cerâmicas foram exploradas principalmente por suas propriedades elétricas e mecânicas. Quanto as propriedades elétricas o desenvolvimento da família das perovskitas com uma constante dielétrica excessivamente grande detém uma significativa quota no mercado de capacitores. Do mesmo modo, o desenvolvimento de cerâmicas magnéticas baseadas nas ferritas do tipo espinélio é hoje uma tecnologia já consolidada. Outros materiais cerâmicos com propriedades eletro-eletrônicas que estão disponíveis comercialmente são as cerâmicas piezoelétricas para sensores e transdutores. Ainda existe as cerâmicas que apresentam alta condutividade iônica, em certas condições de temperatura, como é o caso da  $ZrO_2-CaO$ , que foi estudada nesse trabalho.

Aplicações mecânicas de cerâmicas á temperatura ambiente normalmente exploram a dureza, o desgaste e resistência à corrosão. As aplicações incluem ferramentas de corte, tubeiras, válvulas e rolamentos em ambientes agressivos. A refratariedade da cerâmica e sua capacidade de sustentar altas cargas em altas temperaturas, juntamente com a sua baixa densidade, também vem criando grande interesse. Aplicações nesta área incluem todos os motores de cerâmica para o transporte e turbinas para a produção de energia [14].

### 2.1.2 Microestruturas Cerâmicas

Sólidos cristalinos existem como monocristais ou sólidos policristalinos. Um monocristal é um sólido no qual as repetidas e periódicas disposição dos átomos são praticamente perfeitas, e se estende ao longo de todo o conjunto da amostra, sem interrupções. Um sólido policristalino, como mostrado na Figura 2.1, é composto por

uma coleção única de muitos cristais, que são denominadas de grãos, separados entre si por contorno de áreas, conhecido como contorno de grão [14].

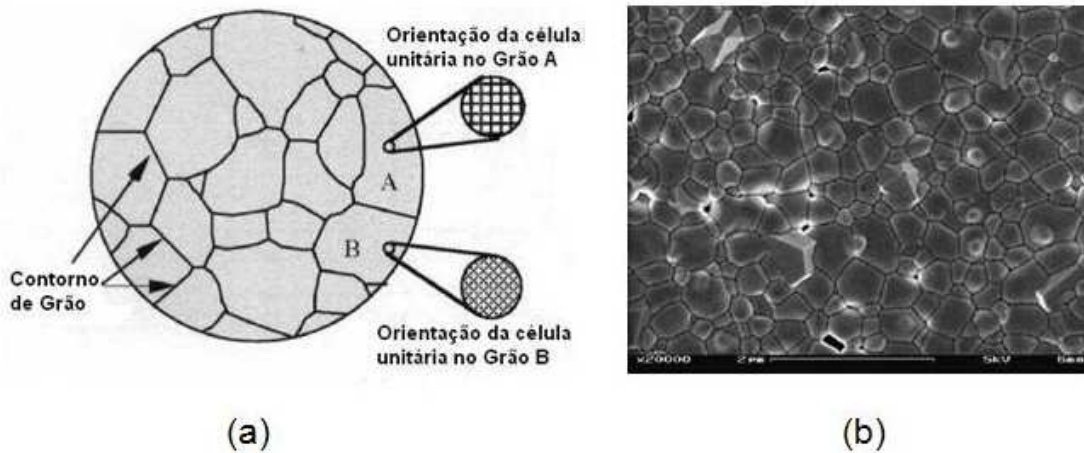


Figura 2.1: (a) Representação esquemática de uma amostra policristalina. Um policristal é feito de muitos grãos separados entre si por regiões de distúrbio conhecido como contorno de grão. (b) microestrutura típica que pode ser visto através de um microscópio eletrônico.

Normalmente, os grãos cerâmicos estão na faixa de 1 a 50  $\mu\text{m}$ , no entanto com o avanço da nanotecnologia e o desenvolvimento de novas técnicas de sínteses, nos possibilita a síntese de pós cerâmicos nanoestruturados.

Microestruturas ultrafinas com uma fase média ou granulometria na ordem de nanômetros são classificados como materiais nanoestruturados. Atualmente, em um significado mais amplo do termo, qualquer material que contém grãos ou aglomerados de tamanho abaixo de 100 nm, ou camadas, ou filamentos dessa ordem de dimensão pode ser classificados como nanoestruturados. O interesse por esses materiais tem sido estimulado pelo fato de que devido ao tamanho reduzido dos blocos contituíntes,

(partículas, grãos ou fases) e a elevada relação superfície-volume, espera-se que estes materiais apresentem propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas únicas [15].

### 2.1.3 Zircônia ( $ZrO_2$ )

O dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), também conhecido como zircônia, foi identificado em 1789 pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth [16]. A zircônia é um óxido cristalino branco de zircônio (Zr), e sua ocorrência natural pode ser de duas formas, na forma de óxido - a badeleita ( $ZrO_2$ ), e na forma de silicato - o zircão ou zirconita ( $ZrSiO_4$ ) que constituem como sendo as principais fontes para o material. Destes dois o zircão é de longe o mais difundido, mas é menos puro e requer uma quantidade significativa de processamento para produzir zircônia pura [17].

A zircônia pura exibe três fases estáveis em diferentes temperaturas, são as estruturas monoclinica (*m*), tetragonal (*t*) e cúbica (*c*) [4, 5]. A fase monoclinica é estável abaixo de 1170°C, a fase tetragonal é estável entre 1170 e 2370°C, e a fase cúbica em temperaturas acima de 2370°C, até sua temperatura de fusão, que é cerca de 2680°C. A fase cúbica pode ser totalmente estabilizada em elevadas temperaturas e em soluções sólidas com outros óxidos, tais como, ítria ( $Y_2O_3$ ), cálcia (CaO), magnésia (MgO), céria ( $CeO_2$ ), etc [8]. Em contraste, mesmo acrescentando um dopante óxido, a fase tetragonal é apenas estabilizada em uma condição metaestável em pós nanocristalino ou grãos cerâmicos bem finos [9].

### Fase monoclnica

A fase monoclnica do grupo espacial  $P2_1/c$ , é estvel a temperatura ambiente e at aproximadamente  $1170^\circ\text{C}$  [4]. Sua estrutura cristalina ilustrada na Figura 2.2 (a), enquanto o ambiente local ilustrado na Figura 2.2 (b), e mostra que esta fase apresenta ao redor do atomo de Zr, sete atomos de oxignio (O), cada um deles em diferentes distncias. Esses oxignios podem ser agrupados em duas categorias: os oxignios identificados como 2, so quatro oxignios que formam um tetraedro distorcido, e que por muito pouco no define um plano, enquanto os outros trs oxignios identificados como 1 formam um triângulo cujo plano é quase paralelo ao anterior [18].

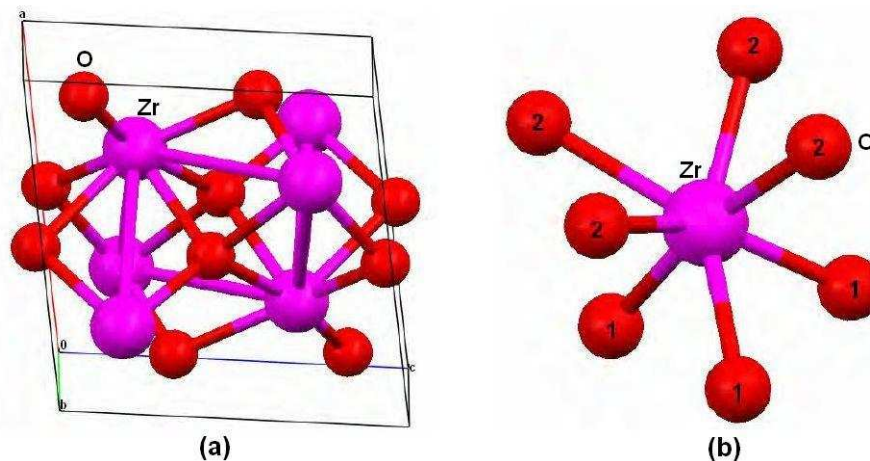


Figura 2.2: Estrutura cristalina (a) e o ambiente local (b) ao redor do atomo de Zr para  $\text{ZrO}_2$  monoclnica. Vermelho: oxignio; Violeta: zircnio.

Quanto ao comportamento eltrico, esta fase pode ser considerada isolante, pois ela exerce um bloqueio extra aos portadores de carga [10].

### Fase tetragonal

Em altas temperaturas a zircônia sofre uma transformação para a fase tetragonal do grupo espacial  $P4_2/nmc$ , mas existe uma grande variação nos dados apresentados na literatura, sobre a temperatura crítica, embora todos encontram-se em torno de 950 a 1150°C [4]. Sua estrutura cristalina é ilustrada na Figura 2.3 (a), enquanto o ambiente local é ilustrado na Figura 2.3 (b), onde podemos verificar que nesta fase o átomo de Zr é rodeado por oito oxigênios, formando dois tetraedros de quatro oxigênios, ambos com o átomo de Zr no centro. O primeiro oxigênio (oxigênio 2) apresenta uma distância de 2.065 Å entre Zr–O, enquanto que o segundo (oxigênio 1) apresenta uma distância de 2.455 Å [18].

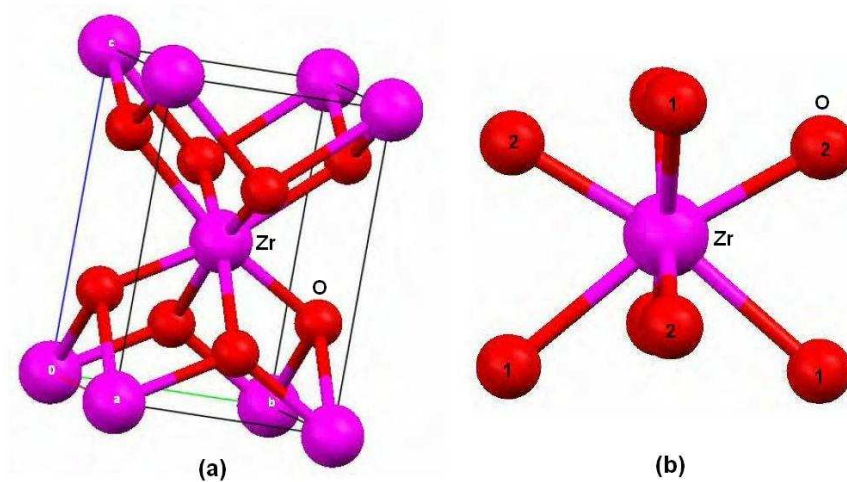


Figura 2.3: Estrutura cristalina (a) e o ambiente local (b) ao redor do átomo de Zr para  $ZrO_2$  tetragonal. Vermelho: oxigênio; Violeta: zircônio.

Adicionalmente, a fase tetragonal existe em três diferentes formas, conhecemos como  $t$ ,  $t'$  e  $t''$ , todas pertencem ao grupo espacial  $P4_2/nmc$ . A forma estável da fase

tetragonal é chamada de forma  $t$ , a qual é restringida para o limite de solubilidade previsto para o equilíbrio no diagrama de fase, conforme mostrado na Figura 2.5. A forma  $t'$ , possui grande solubilidade mas é instável em comparação com a mistura da forma  $t$  e a fase cúbica.

Finalmente, a forma  $t''$ , que também é instável, tem uma proporção axial  $c/a$  de unidade mas com o átomo oxigênio deslocado ao longo do eixo  $c$  em relação ao seu sítio ideal da fase cúbica, sítio  $8c$  do grupo espacial  $Fm3m$ . Se aumentar o conteúdo do dopante, a fase cúbica e a estrutura fluorita é conservada.

Yashima *et al.* [19] determinaram a fronteira de composição entre a forma tetragonal e a fase cúbica para vários sistemas a base de Zircônia ( $ZrO_2$ ). No caso do sistema  $ZrO_2$ -CaO considerado neste trabalho, estes autores investigaram amostras sintetizadas por processo gel citrato, gel acetato e a rota de coprecipitação e determinaram que a fronteira de transição  $t' \rightarrow t''$  e  $t'' \rightarrow$  cúbica são localizadas em volta de 8 e 13 mol% de CaO, respectivamente.

### Fase cúbica

Em temperaturas mais elevadas ( $2285 \pm 50^\circ\text{C}$ ), ocorre uma transformação em massa, não difusiva, atérmica, que primeiro se considerou martensítica, mas que logo descobriu que não apresenta plano hábil, e uma fase de estrutura fluorita (grupo espacial  $Fm3m$ ). Sua estrutura cristalina é ilustrada na Figura 2.4 (a), enquanto o ambiente local é ilustrado na Figura 2.4 (b). Nessa estrutura o átomo de zircônio se encontra coordenado por oito oxigênios, cristalograficamente equivalentes, com uma única



distância entre Zr-O [18].

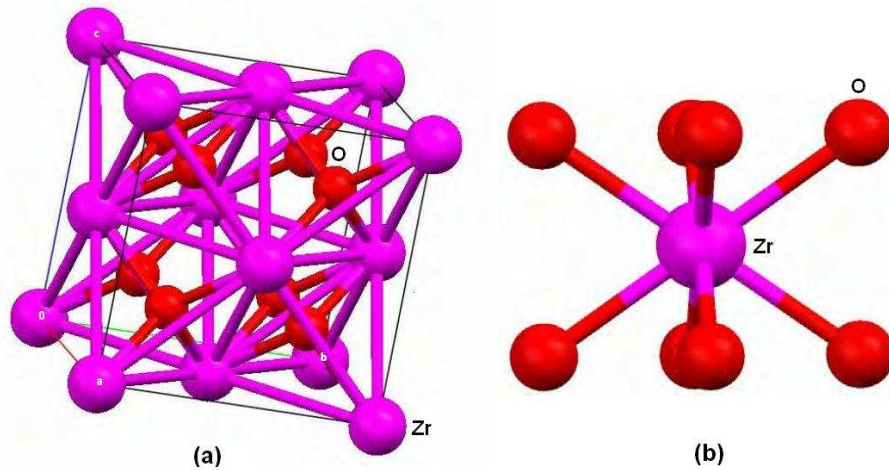


Figura 2.4: Estrutura cristalina (a) e o ambiente local (b) ao redor do átomo de Zr para ZrO<sub>2</sub> cubica. Vermelho: oxigênio; Violeta: zircônio.

#### 2.1.4 Zircônia-cálcia (ZrO<sub>2</sub>-CaO)

O sistema ZrO<sub>2</sub>-CaO, vem sendo intensivamente investigado devido suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas, por este motivo a ZrO<sub>2</sub>-CaO já é amplamente utilizada em células a combustível de óxido sólido (SOFC), sensores de oxigênio, dispositivos eletroquímicos, matrizes inertes de reatores nucleares, para elevar a dureza de ossos sintéticos e óxidos refratários para fornos de alta temperatura [18].

A estrutura cúbica do óxido de cálcio permite a estabilização total ou parcial da zircônia, o que ocorre em função da concentração molar de óxido de cálcio adicionado na zircônia, como pode ser visto no diagrama de fase da Figura 2.5.

A zircônia totalmente estabilizada na forma cúbica para esse sistema, é obtida com

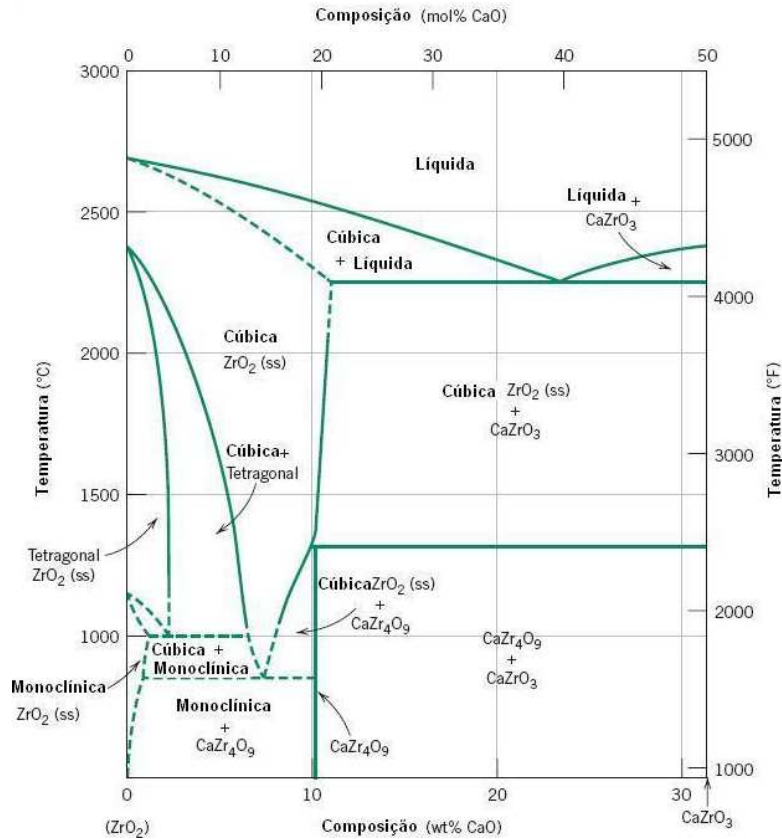


Figura 2.5: Diagrama de fase da solução sólida ZrO<sub>2</sub>-CaO.

a adição de cerca de 13 a 22 mol% de CaO, fazendo com que tanto no aquecimento quanto no resfriamento, essa cerâmica não experimente nenhuma transição de fase e assim a resistência ao trincamento é significativamente melhorada [20]. Enquanto a zircônia parcialmente estabilizada, que em geral, consiste de uma mistura de fase tetragonal e cúbica ou monoclínica e cúbica é obtida com a adição de cerca de 6 a 12,5 mol % de CaO. Este material foi particularmente estudado por suas propriedades mecânicas, especialmente sua alta resistência ao choque térmico [10]. Pode-se verificar também um equilíbrio entre a fase cúbica e o zirconato de cálcio CaZrO<sub>3</sub>, em uma ampla faixa de concentração de CaO.

### 2.1.5 Teoria de sinterização

A sinterização consiste na transformação de um pó compacto em um forte e denso corpo cerâmico após aquecimento. Na definição dada por Herring [21], sinterização é "... quaisquer alterações na forma, que uma pequena partícula ou aglomerado de partículas de composição uniforme sofre quando esta é submetida a altas temperaturas". Este fenômeno é complexo, pois vários processos estão ocorrendo simultaneamente [14].

A sinterização pode ocorrer na presença ou ausência de uma fase líquida. O primeiro caso é chamado de sinterização de fase líquida, onde as composições e temperatura são escolhidos de tal forma que algum líquido é formado durante o processamento, conforme mostrado na Figura 2.6 (a). Na ausência de uma fase líquida, o processo é denominado de sinterização de estado sólido, que é, sem dúvida, o processo de sinterização mais importante na produção de cerâmicas à base de zircônia. Nesse processo de sinterização, todos os constituintes do pó compacto permanecem sólidos durante todo o processo de sinterização, conforme mostrado na Figura 2.6 (b) [14]. Este método é preferível na produção de cerâmicas com boas propriedades elétricas, mecânicas ou ópticas. A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes [22].

Tradicionalmente, a sinterização é dividida em três estágios distintos: inicial conforme mostrado na Figura 2.7 (a), intermediário como mostrado na Figura 2.7 (b), e final como na Figura 2.7 (c). O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, a formação dos pescoços ou dos contornos entre os mesmos, com pouco crescimento de grãos, e significativa redução

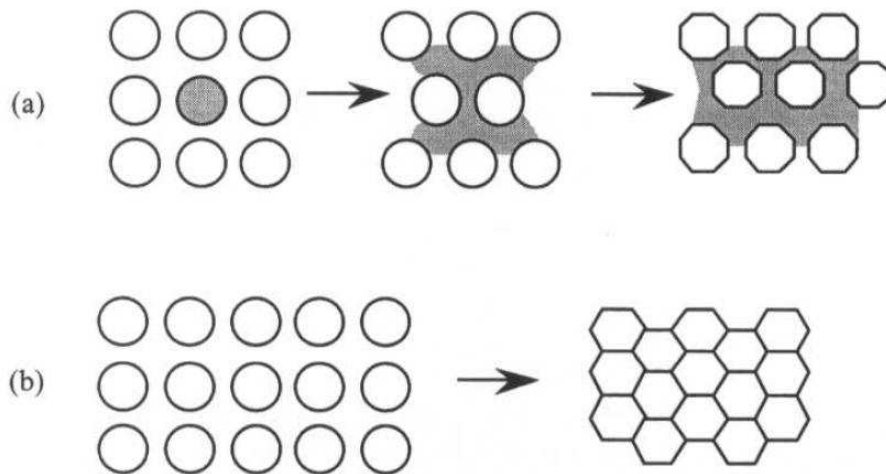


Figura 2.6: (a) Sinterização de fase líquida; (b) Sinterização de estado sólido.

na área superficial livre e na porosidade. No estágio intermediário, ocorre acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação [14].

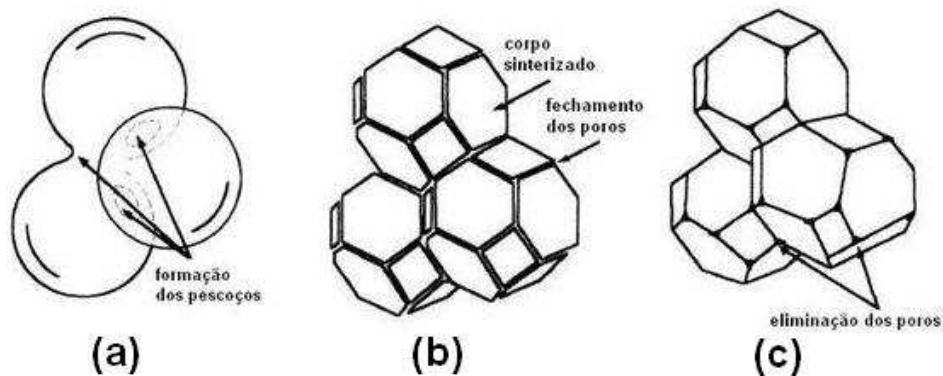


Figura 2.7: Estágios de sinterização: (a) inicial; (b) intermediário; (c) final.

Para que ocorra esses processos, é necessário que a energia livre total do sistema seja diminuída. O decréscimo da energia livre é considerado como a força motriz do

processo, e ocorre via a diminuição da superfície total do sistema de partículas, através da eliminação da porosidade, sendo necessário para isso o deslocamento de matéria, que sairá das partículas em direção à porosidade, preenchendo-a.

Os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela sinterização incluem: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Qualquer combinação destes processos é possível em todos os estágios de sinterização, e em todos os casos a força-motriz é a redução da energia livre total do sistema. A Figura 2.8 apresenta os possíveis mecanismos para o transporte de massa durante a sinterização [23, 24].

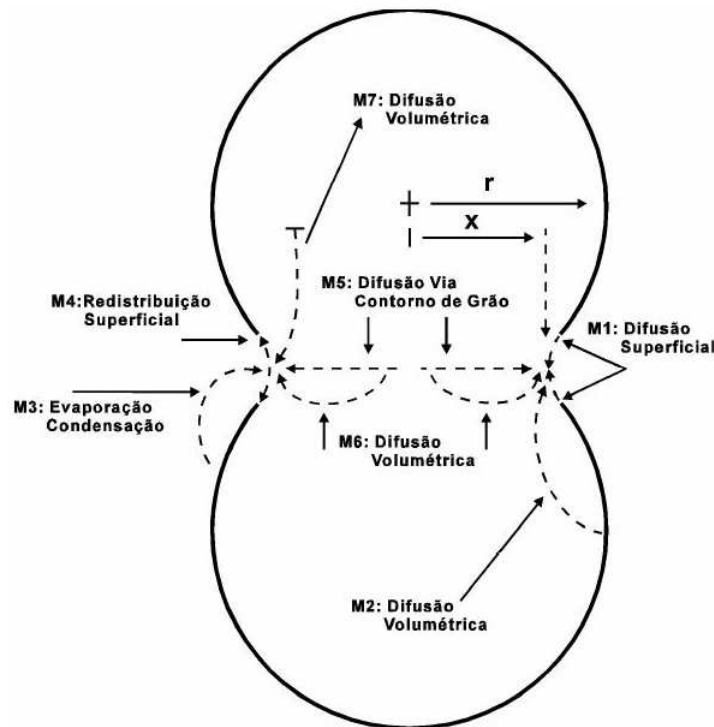


Figura 2.8: Mecanismo de transporte de massa durante a sinterização. O fluxo de massa na superfície (M1, M3 e M4), no interior da partícula (M2 e M6) ou no contorno de grão (M5), porém, o destino é sempre o pescoço.

## 2.2 Defeitos Pontuais

Os defeitos pontuais podem ser classificados como vacâncias ou interstícios, os quais podem ser gerados por processo do tipo Schottky ou Frenkel. A vacância envolve a falta de um átomo e uma de suas causas são as vibrações atômicas quando os átomos deslocam-se de suas posições normais [25, 26].

O interstício é um átomo extra entre os sítios normais da rede. Um interstício pode ser criado sem vacância, bastando para isso incorporar um par de interstícios, oriundo da superfície do material ou que alguma impureza seja introduzida no material durante o crescimento. A representação esquemática desses defeitos é ilustrada na Figura 2.9 [20].

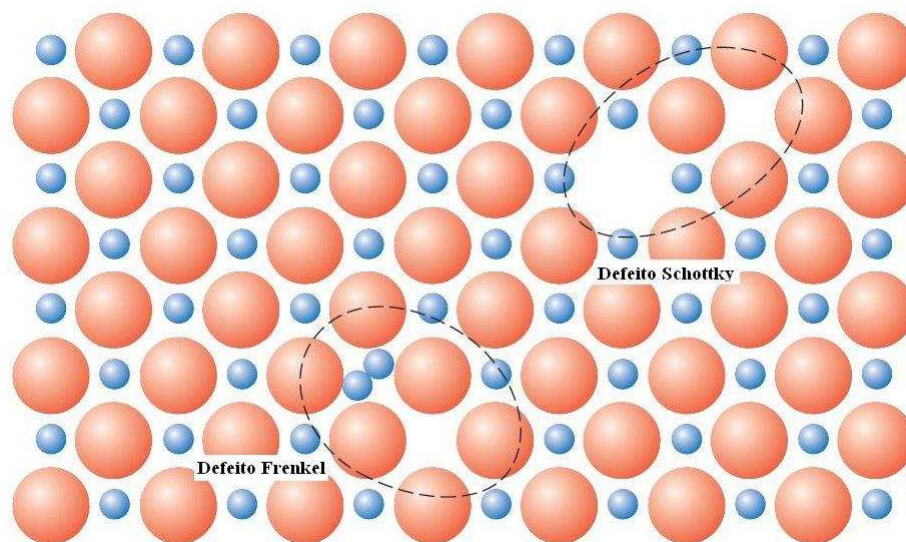


Figura 2.9: Representação dos defeitos do tipo Schottky e Frenkel em um sólido iônico.

### Defeitos Schottky

Nos defeitos Schottky os íons positivos e negativos saem de seus sítios normais, migrando para a superfície do cristal criando vacâncias [25, 26]. Essas vacâncias devem ser criadas em pares mantendo assim a neutralidade de carga do cristal, que podemos expressar como:

$$\sum_j q_j n_j = 0 \quad (2.1)$$

onde  $j$  refere-se ao tipo de íon de carga  $q_j$ , e  $n_j$  é o número de vacância deste tipo de íon. O número de vacância  $n_j$  é dada por:

$$n_j = N_j e^{-(\varepsilon_j + \lambda q_j)/kT} \quad (2.2)$$

onde  $N_j$  é o número de átomos do tipo  $j$  da rede,  $\varepsilon_j$  é a energia necessária para formação das vacâncias,  $\lambda$  é um multiplicador de Lagrange e  $k$  é a constante de Boltzman. O multiplicador  $\lambda$  é determinado a partir da equação de neutralidade [27].

$$\sum_j q_j N_j e^{-(\varepsilon_j + \lambda q_j)/kT} = 0 \quad (2.3)$$

Por simplicidade, consideraremos um cristal de  $N$  átomos, com cargas iguais de ânions ( $q$ ) e cátions ( $-q$ ). A energia de formação de vacâncias são denotadas por  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$ , a equação 2.5 nos diz que o equilíbrio dos números de  $n_+$  e  $n_-$  são dados por:

$$n_+ = N e^{-(\varepsilon_+ + \lambda q)/kT}, \quad n_- = N e^{-(\varepsilon_- - \lambda q)/kT} \quad (2.4)$$

onde  $n_+ = n_-$  o que implica  $\lambda q = (\varepsilon_- - \varepsilon_+)/2$  e conseqüentemente

$$n_+ = n_- = N e^{-(\varepsilon_+ + \varepsilon_-)/2kT} \quad (2.5)$$

o número de defeitos Schottky é assim determinado, pela média das duas energias de formação.

### Defeitos Frenkel

Nos defeitos tipo Frenkel um íon move-se para uma posição intersticial deixando uma vacância no sítio da rede [25, 26].

O equilíbrio de concentração de defeitos Frenkel pode ser determinada da mesma forma que a concentração de vacâncias. Supondo que a amostra tem  $N$  sítios atômicos, dos quais  $n$  são deixados vagos e uma vez que os íons não migram para a superfície, mas tornam-se aprisionados em sítios intersticiais, o volume não se altera em uma primeira aproximação [27]. Denotando o número de possíveis sítios intersticial por  $N_{int}$ , se  $n$  vagas são formadas aleatoriamente, a configuração da entropia é dada por:

$$S_{config} = k \ln \left[ \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{N_{int}!}{(N_{int}-n)!n!} \right] \quad (2.6)$$

Se a energia de formação de um defeito Frenkel é  $\varepsilon_0$ , a minimização da energia livre conduz a:

$$n = \sqrt{NN_{int}} \cdot \exp(-\varepsilon_0/2kT) \quad (2.7)$$

que é o número de defeitos Frenkel, onde  $N, N_{int} \gg n$ .



## 2.3 Condutividade Iônica

A condutividade iônica em sólidos envolve o transporte de íons, podendo estes ser positivo ou negativo. Um íon com uma carga  $q$  em um sólido irá polarizar seu entorno, como resultado, os átomos ou moléculas polarizados irão reorganizar-se formando dipolos buracos.

Esta polarização, reduz a energia eletrostática do íon, e este efeito pode ser considerado uma armadilha iônica que trava o movimento do íon, isto é equivalente a criação de uma barreira de potencial, que é ilustrada na Figura 2.10. O íon deve passar por um processo de ativação para ultrapassar a altura da barreira, e a rede deve apresentar vacâncias pelas quais os íons podem se movimentar [28, 29].

Com isso a condutividade iônica pode ser determinada da seguinte forma:

$$\sigma_{ion} = q \sum \mu_j n_j \quad (2.8)$$

onde  $\mu_j$  e  $n_j$  são, respectivamente, a mobilidade e a concentração de íons pertencentes a espécie  $j$ . Para descrever o processo de transporte claramente, vamos assumir por simplicidade que a condução é devido ao movimento de um único tipo de íon. Tomemos o cristal de NaCl como exemplo, que é um material muito investigado. Uma rede de NaCl contém principalmente defeitos Schottky, e o tamanho dos íons  $\text{Na}^+$  é muito menor do que o íon  $\text{Cl}^-$ . Portanto, a condutividade iônica do NaCl pode ser considerada quase completamente devida a circulação de  $\text{Na}^+$  via defeitos Schottky.

A densidade dos íons  $n_+$ , que pode ser determinada por,  $\sigma_{ion} = q\mu_+n_+$ , pode ser considerada a densidade de vagas na rede na qual íons  $\text{Na}^+$  estão em falta. Isto é

análogo ao caso de buracos na condução de semicondutores, para os quais a densidade de buracos na banda de valência é a densidade dos sítios que estão vazios (desocupados por elétrons). Portanto, em cristais iônicos, o movimento de íons é em fato, a circulação de vagas.

Na ausência de um campo elétrico, a probabilidade por unidade de tempo para uma vaga se deslocar para uma posição vizinha é dada por:

$$w = \nu_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (2.9)$$

onde  $\nu_0$  é o número de tentativas de saltos por segundo (frequência de vibrações do íon em torno da vaga) e  $\varepsilon_i$  é a energia de ativação (altura da barreira).

Com base em um simples modelo unidimensional, como mostrado na Figura 2.10 a vacância catiônica tem probabilidades iguais de mover-se para direita ou para esquerda, na ausência de aplicação de um campo elétrico. De acordo com o campo elétrico  $\vec{E}$  aplicado, a probabilidade muda, porque a altura da barreira é alterada por um valor igual a  $\Delta\varepsilon_i = qEa$ , onde  $a$  é a contante da rede.

Para a vacância movendo em direção do campo, a probabilidade se torna,

$$w' = \nu_0 \exp\left[-\left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}qEa\right)/kT\right] \quad (2.10)$$

e para a direção oposta ao campo, temos:

$$w'' = \nu_0 \exp\left[-\left(\varepsilon_i - \frac{1}{2}qEa\right)/kT\right] \quad (2.11)$$

Assim a velocidade da vacância pode ser calculada como:

$$v = a(w'' - w') \quad (2.12)$$

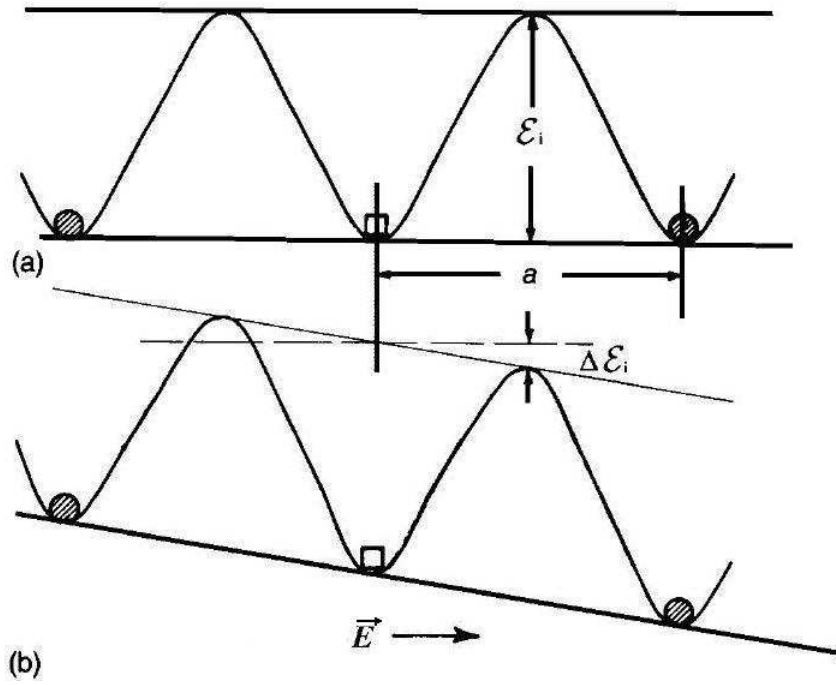


Figura 2.10: Barreira de energia para o transporte iônico em um cristal, (a) na ausência de um campo elétrico e (b) com a aplicação de um campo elétrico  $E$ .

$$v = a\nu_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \left[ 2 \sinh\left(\frac{qEa}{2kT}\right) \right] \quad (2.13)$$

No caso de campos com baixa intensidade, onde,  $qEa \ll kT$ , o último termo  $\sinh(qEa/2kT)$  é aproximadamente igual a  $qEa/2kT$  (ou seja, o primeiro termo da sua expansão em série). Então a equação 2.13 pode ser simplificada para:

$$v = \frac{a^2 q \nu_0 E}{kT} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (2.14)$$

Dáí, a mobilidade pode ser expressa como:

$$\mu_+ = \frac{a^2 q \nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (2.15)$$

Para uma rede tridimensional de NaCl, uma vacância catiônica em posição central na rede pode mover-se para qualquer um dos 12 sítios vizinhos, cada um tem uma

distância a partir da vacância. Se o campo é aplicado na direção 100 ou qualquer outra direção do cristal, quatro possíveis saltos são perpendiculares ao campo, e não irá contribuir para a condutividade, quatro possíveis saltos são na direção do campo, e os outros quatro são na direção oposta ao campo. Levando essas probabilidades de salto em conta, a mobilidade torna-se

$$\mu_+ = \frac{4a^2q\nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (2.16)$$

Como a vacância é um par de defeito Schottky, podemos assumir que  $n_+ = n_s$ , onde  $n_s$  é a densidade de equilíbrio de defeitos Schottky, que é dada por

$$n_s \simeq N \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{2kT}\right) \quad (2.17)$$

onde  $N$  é a densidade dos cátions no cristal e  $\varepsilon_s$  é a energia livre de Gibbs para a formação de um par de defeitos Schottky. Assim a condutividade iônica de um cristal do tipo NaCl pode ser escrita como:

$$\sigma_{ion} = \frac{BN(4a^2q\mu_0)}{kT} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_s/2}{kT}\right)\right] \quad (2.18)$$

onde  $B$  é uma constante dependente da temperatura, que leva em conta o efeito de vibração da rede. Fazendo,

$$(\sigma_{ion})_0 = \frac{BN(4a^2q\mu_0)}{kT} \quad (2.19)$$

e

$$\varepsilon_\sigma = \varepsilon_i + \frac{\varepsilon_s}{2} \quad (2.20)$$

Reescrevendo a equação 2.18, que fornece a condutividade iônica, teremos:

$$\sigma_{ion} = (\sigma_{ion})_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_\sigma}{kT}\right) \quad (2.21)$$

## 2.4 Técnicas Experimentais

### 2.4.1 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, na Universidade de Würzburg, Bavaria [30]. Röntgen trabalhava com tubos de raios catódicos [31], quando ele observou que alguns cristais de platinocianeto de bário, perto de um tubo completamente fechado com papel preto, tornou-se luminescente quando ocorreu a descarga [30]. Esse novo tipo de radiação ele denominou de raios X, devido a sua natureza ser desconhecida na época [32].

Desde então a natureza dos raios X foi tema de muita controvérsia [30]. Somente em 1912 a sua exata natureza foi estabelecida, a favor de seu caráter ondulatório [33]. Von Laue e seus assistentes W. Friedrich, e P. Knipping mostraram que os raios X poderiam ser difratados por um cristal (sulfato de cobre pentahidratado), que agiu como uma grade de difração tridimensional [30].

Hoje sabemos que os raios X são radiações eletromagnéticas, como a luz visível, mas que apresenta um comprimento de onda ( $\lambda$ ) muito menor. Na literatura há uma grande variação dos valores para esse comprimento de onda, mas todos afirmam que vão deste o comprimento de onda da luz ultravioleta até o comprimento de onda da radiação gama. Geralmente os tubos utilizados para produzir raios X, geram radiações com  $\lambda$  de 0,5 a 2,5 Å [34].

## A produção de raios X

Os raios X são produzidos quando elétrons a altas velocidades colidem com um alvo metálico [32], para isso é utilizado um tubo de vidro evacuado, onde os elétrons são emitidos por um filamento aquecido pela passagem de corrente elétrica e são acelerados pela aplicação de uma diferença de potencial [31], da ordem de 30 a 50 kV. Qualquer tubo de raios X, é composto por: (a) uma fonte de elétrons, (b) uma alta tensão de aceleração, e (c) um metal alvo. Além disso, dado que a maior parte da energia cinética dos elétrons é convertida em calor no alvo, este deve ser resfriado à água para prevenir a sua fusão [32]. A representação esquemática de um tubo de raios X é mostrada na Figura 2.11.

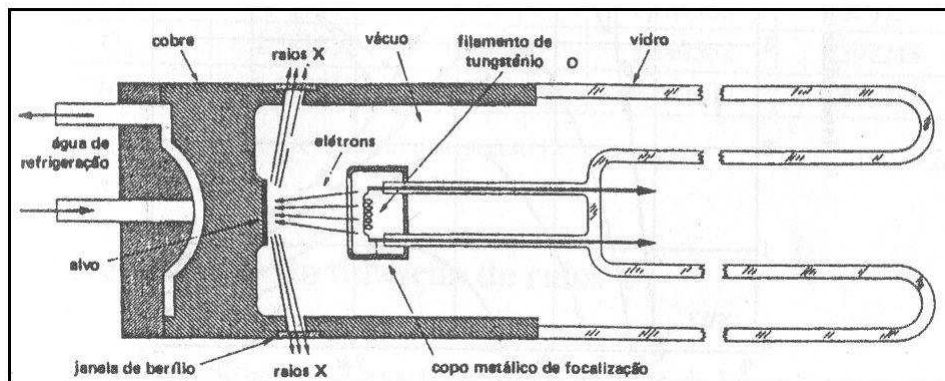


Figura 2.11: Esquema de um tubo de raios X.

Quando raios X provenientes de um tubo de raios X são analisados, verifica-se a presença de uma grande variedade de comprimento de onda, que são dependentes da tensão aplicada ao tubo [33], conforme mostrado na Figura 2.12.

A intensidade é zero até um certo comprimento de onda, denominado *short-wavelength*

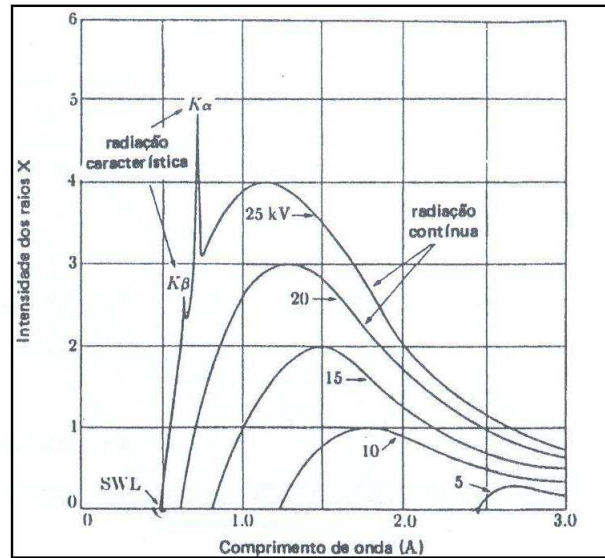


Figura 2.12: Espectros de um tubo de raios X com alvo de molibênio para várias diferenças de potencial aplicadas.

$limit$  ( $\lambda_{SWL}$ ) e cresce rapidamente até um valor máximo e então decresce assintoticamente para comprimentos de onda maiores.

Quando a tensão aplicada é aumentada, a intensidade da radiação também aumenta, e tanto  $\lambda_{SWL}$  como a posição de máximo se deslocam para menores comprimentos de onda.

O espectro contínuo, gerado pela desaceleração dos elétrons, está em uma ampla faixa de comprimento de onda, enquanto o espectro característico, apresenta apenas os comprimentos de onda característicos do metal do alvo [31], gerados pelo processo mostrado na Figura 2.13. Quando o elétron incidente choca com um elétron de um átomo do metal alvo este é arrancado de seu orbital e o elétron incidente é espalhado, fazendo com que um elétron de uma camada superior passe para essa camada emitindo assim radiações eletromagnéticas, que para esse caso são os raios X.

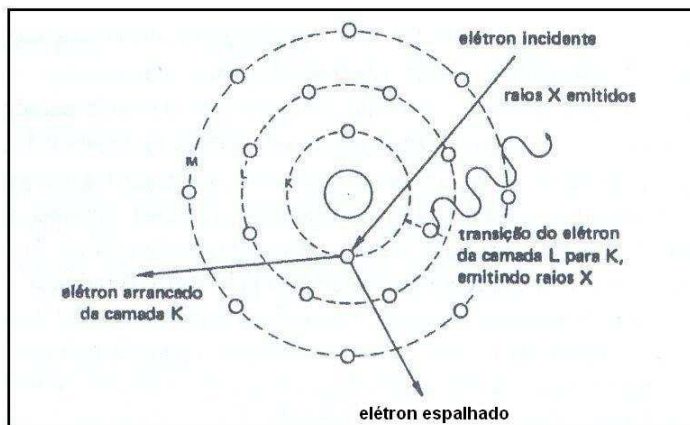


Figura 2.13: Ilustração da interação de elétrons com um átomo, e o aparecimento de raios X característico deste átomo.

### O difratômetro de raios X

Os difratômetros foram utilizados pela primeira vez por W. H. e W. L. Bragg, nos seus trabalhos sobre espectros de raios X e estrutura cristalina. Desde então esse equipamento vem sendo amplamente utilizado em pesquisas nas mais diversas áreas, e também passou a ser um instrumento de análise e controle em uma ampla variedade de laboratórios industriais [32].

A Figura 2.14 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro de raios X. O feixe de raios X é gerado pela fonte  $S$ , passa pelo colimador  $A$  e incide na amostra  $C$ , a qual é fixada sobre o suporte  $H$ . A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo  $O$ , perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelos colimadores  $B$  e  $F$  e incide no detector de raios X  $G$ , o qual está sobre um suporte  $E$ . Os suportes  $E$  e  $H$  são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2x$  graus do detector é acompanhado pela rotação de  $x$  graus da amostra. Este acoplamento



assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração  $2\theta$ . O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo detector, o qual pode ser um contador proporcional, um Geiger, um detector do tipo cintilação ou ainda um detector de estado sólido (semicondutor) [31].

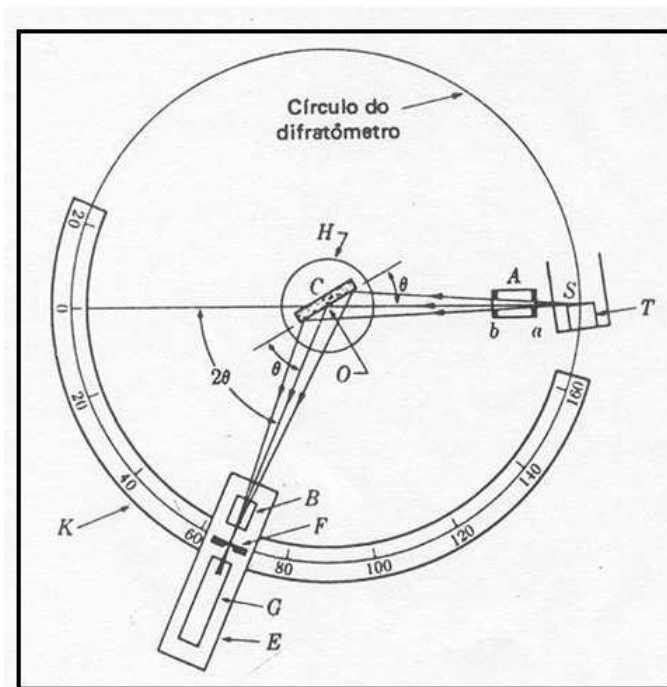


Figura 2.14: Esquema de um difratômetro de raios X.

### Lei de Bragg

Quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva

para outros. A Figura 2.15 mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalino com espaçamento  $d$  [31].

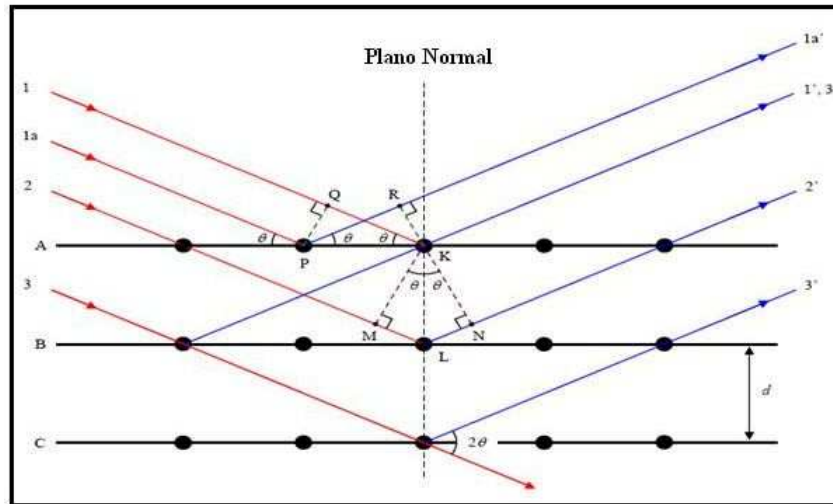


Figura 2.15: Difração de raios X por um cristal.

A reflexão ou interferência construtiva só ocorrerá, se a distância extra percorrida por cada feixe for múltiplo inteiro de  $\lambda$ . A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.22)$$

onde  $n$  um número inteiro.

Esta equação é conhecida como *Lei de Bragg* e os ângulos  $\theta$  para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg.

### Fórmula de Scherrer

As posições e intensidades relativas aos picos dos ângulos de Bragg permitem identificar a estrutura e quantificar as fases cristalinas presentes na amostra, enquanto que, a largura das curvas permite a determinação das distorções na rede cristalina e o tamanho dos cristalitos através da fórmula de Scherrer.

Considerando que a curva de difração terá a forma da curva mostrada na Figura 2.16 (a), em contraste com a da Figura 2.16 (b), que ilustra um caso hipotético de difração que ocorre apenas no ângulo exato de Bragg. A largura da curva de difração, aumenta conforme a espessura do cristal diminui. A largura  $B$  é normalmente medida em radianos, em uma intensidade igual a metade da intensidade máxima [32].

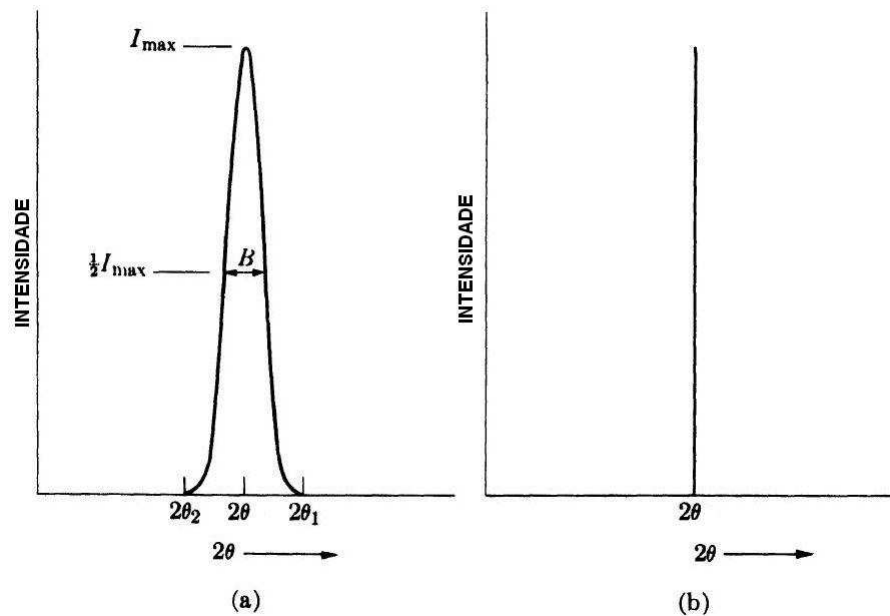


Figura 2.16: Efeito do tamanho de uma partícula em uma curva de difração.

Com uma medida aproximada de  $B$ , podemos ter a diferença entre os dois ângulos

extremos em que a intensidade é zero, ou

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (2.23)$$

as equações dos diferentes caminhos para estes dois ângulos são:

$$2D\text{sen}\theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (2.24)$$

$$2D\text{sen}\theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (2.25)$$

onde  $D$  é a espessura do cristal,  $m$  é um plano abaixo da superfície e  $\lambda$  o comprimento de onda. Se subtrairmos ambas, teremos:

$$D(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda \quad (2.26)$$

que podemos escrever da seguinte forma:

$$2D\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (2.27)$$

Mas  $\theta_1$  e  $\theta_2$  tem valores muito próximos de  $\theta$ , logo:

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta \quad e \quad \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (2.28)$$

portanto

$$2D\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta = \lambda \quad (2.29)$$

da equação 2.25, temos que:

$$D = \frac{\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.30)$$

em um tratamento mais exato;

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.31)$$

a qual é conhecida como fórmula Scherrer.

## 2.4.2 Espectroscopia Raman

Um raio de luz proveniente de um meio material com índice de refração  $n_0$ , incide em um outro meio, com índice de refração  $n_1$ . Neste processo, parte do feixe de luz é refletida na interface entre os meios, uma outra parte é absorvida, e o restante é transmitido. Ainda há uma parcela mínima de luz que, ao incidir no material, é espalhada pelo mesmo, dispersando-se em todas as direções.

Esta interação da luz com a matéria, que resulta no seu espalhamento, pode se dar de duas formas: o espalhamento Rayleigh, ou elástico, pois a luz incidente e espalhada tem o mesmo comprimento de onda, e o espalhamento Raman, ou inelástico, porque a luz espalhada tem vários comprimentos de onda ligeiramente diferentes da luz incidente. Essa luz espalhada com diferentes comprimentos de onda constituirá o espectro Raman do material analisado [35].

O espalhamento inelástico de uma luz monocromática foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e foi demonstrado experimentalmente por Raman e Krishnan, em 1928. Desde então, o fenômeno tem sido referido como Espectroscopia Raman [36].

A natureza do efeito Raman pode ser explicada tanto pela teoria clássica como pela teoria quântica. Pela teoria clássica sabe-se que quando uma molécula é introduzida num campo eletromagnético há a indução de um momento de dipolo nesta molécula [37]. O vetor momento de dipolo induzido é proporcional ao campo elétrico ( $\vec{E}$ ), da radiação incidente e é dada pela expressão:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.32)$$

A polarizabilidade pode ser desenvolvida em série de Taylor em função da coordenada interna  $q$ , a única coordenada normal do sistema em estudo [38],

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.33)$$

onde os termos de ordem mais alta foram desprezados devido à pequena variação da coordenada  $q$ .

Considerando a coordenada  $q$  dada por  $q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$  e o campo ( $\vec{E}$ ) descrito por  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ , sendo  $\nu_v$  e  $\nu_0$ , as frequências vibracional e da radiação incidente, respectivamente, o momento de dipolo induzido ficará:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.34)$$

Lembrando que  $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) \cos(a-b)]$ , temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.35)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência  $\nu_0 - \nu_v$  (espalhamento Raman Stokes) e  $\nu_0 + \nu_v$  (espalhamento Raman anti-Stokes); para este termo contribuir é necessário que  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$ , ou seja deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio [38].

No espectro teremos, simetricamente em relação à linha Rayleigh, uma banda no lado de frequências mais baixas, a Stokes, e uma do lado de frequências mais altas, a anti-Stokes, conforme mostrado na Figura 2.17 [39].

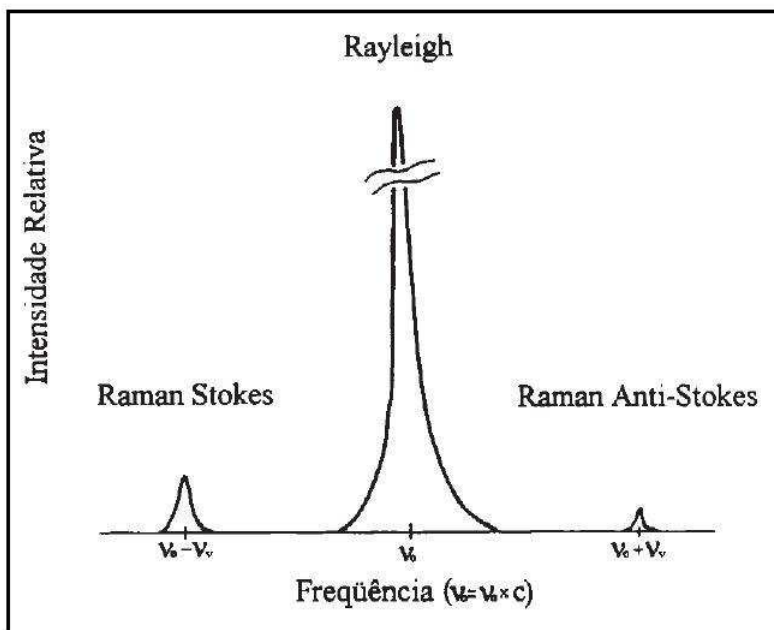


Figura 2.17: Espalhamentos Rayleigh e Raman.

Classicamente, as duas deveriam ter a mesma intensidade, mas observa-se que a Stokes é mais intensa do que a anti-Stokes. Para explicar este comportamento precisamos recorrer ao modelo quântico.

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia  $h\nu_0$ , passa para um estado intermediário, que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado, de energia  $e_v$ ; o fóton espalhado,  $h\nu_0 - e_v$ , terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida

ao fóton, que é espalhado com energia  $h\nu_0 + e_v$  [38], esses mecanismos de espalhamento são ilustrado na Figura 2.18.

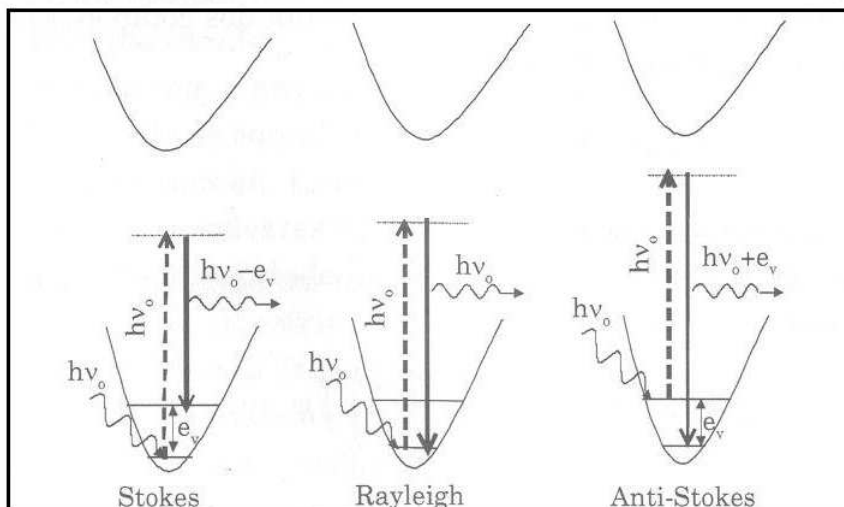


Figura 2.18: Esquema do mecanismo de espalhamento.

### 2.4.3 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância (IS) é uma técnica de grande importância e amplamente utilizada na caracterização elétrica de materiais, sendo estes sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores, mistos, e até mesmo dielétricos), dentre os quais destacamos as eletrocerâmicas e materiais nanoestruturados, assim como dispositivos eletrônicos [40, 41].

De uma maneira geral essa técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos e aplicar-lhe um estímulo elétrico (tensão ou corrente), observar a resposta deste sinal AC aplicado [40, 43].

A resposta AC do sistema (eletrodo-cerâmica-eletrodo) é medido no domínio da



frequência ( $f$ ), com a aplicação de uma tensão alternada, que pode ser escrita como:

$$V^*(\omega) = V_0 \exp(j\omega t) \quad \left( j = \sqrt{-1} \right) \quad (2.36)$$

onde  $V_0$  é a amplitude ou o valor máximo dessa tensão alternada, também chamado de valor de pico,  $\omega$  é a frequência angular, dada por  $\omega = 2\pi f$  e  $t$  é o tempo. O material responde a este sinal com uma corrente elétrica alternada:

$$I^*(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t + \phi)) \quad (2.37)$$

Com a mesma frequência de excitação  $\omega$ , mas com uma diferença de fase  $\phi$  em relação à tensão aplicada.

Nas medidas AC, uma das grandezas é a impedância complexa  $Z^*$ , em função de  $\omega$ , que é uma generalização da lei de Ohm,  $R = V/I$ , podendo ser escrita como:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z^*| \exp(j\Phi) \quad (2.38)$$

Cujo módulo  $|Z^*| = V_0/I_0$ . Aplicando a relação de Euler ( $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$ ) na equação 2.38, temos:

$$Z^* = |Z^*| \cos\Phi + j|Z^*| \sin\Phi \quad (2.39)$$

Como a equação 2.39 é a impedância complexa  $Z^*$ , esta pode ser representada em coordenadas polares pelo módulo  $|Z^*|$  e a fase  $\Phi$ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação 2.40.

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + j\text{Im}[Z^*] = Z' + jZ'' \quad (2.40)$$

sendo  $\text{Re}[Z^*]$  a parte real da impedância ( $Z'$ ) e  $\text{Im}[Z^*]$  a parte imaginária ( $Z''$ ), comparando a equação 2.39 com 2.40, temos:

$$\text{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos \Phi \quad (2.41)$$

e

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \text{sen} \Phi \quad (2.42)$$

dessa forma, o módulo da impedância complexa é:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.43)$$

e o ângulo de fase:

$$\Phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.44)$$

Conforme mostrado na Figura 2.19, que é a representação da impedância como um vetor no plano complexo.

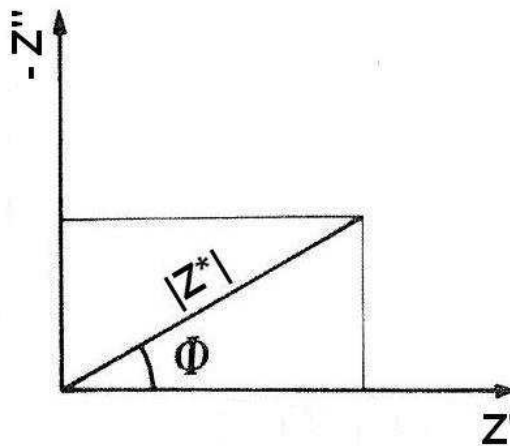


Figura 2.19: Representação da impedância em forma vetorial, no plano complexo.

Para um resistor ideal, não há diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica que é dada como resposta, assim ( $\phi = 0^\circ$ ), para esse caso as equações 2.42 e

2.41, fornecem os valores de  $Z'' = 0$  e  $Z' = |Z^*|$ , que é igual a resistência  $R$ .

$$Z^* = Z' = R \quad (2.45)$$

No caso de um capacitor ideal, este apresenta uma diferença de fase ( $\phi = \pi/2$ ), entre a tensão aplicada e a corrente dada como resposta. No capacitor a corrente é dada por:

$$I(\omega) = C \left( \frac{dV(\omega)}{dt} \right) = \omega C V_0 \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad (2.46)$$

portanto a corrente  $I$  é alternada.

A corrente AC de um capacitor ideal é, portanto, dependente da magnitude da capacitância  $C$  e também do valor da frequência  $\omega$ , enquanto que a corrente de um resistor ideal é independente da frequência, e possui um comportamento exclusivamente ôhmico. A Figura 2.20 mostra a representação gráfica de um resistor e um capacitor, ambos ideais no plano complexo. Os pontos sobre os eixos  $Z'$  e  $-Z''$ , representam o resistor  $R$ , e o capacitor  $C$ , respectivamente.

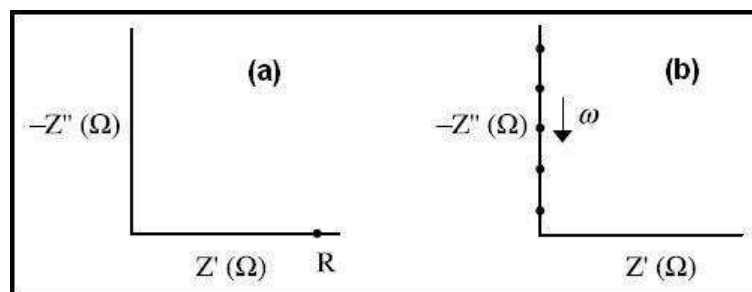


Figura 2.20: Gráfico da impedância no plano complexo: (a) resistor ideal; (b) capacitor ideal.

Para o ajuste dos dados experimentais da impedância complexa, obtidos pela técnica de espectroscopia, as amostras podem ser representadas por circuitos equivalentes,

que combinam resistores, capacitores e indutores em alguns casos. O que facilita o entendimento dos processos de condução e polarização ocorridos durante a aplicação do campo.

A impedância do circuito ilustrado na Figura 2.21 (a) por exemplo, pode ser calculada da seguinte forma: considera-se uma tensão  $V_{AB} = V^*(t) = V_0 \exp(j\omega t)$ ; a impedância do resistor  $r$ ,  $Z_r^*$ , é dada pelo próprio valor de  $r$ . A impedância do circuito  $RC$ ,  $Z_{RC}^*$  é determinada partindo da lei de Kirchoff [41], então teremos:

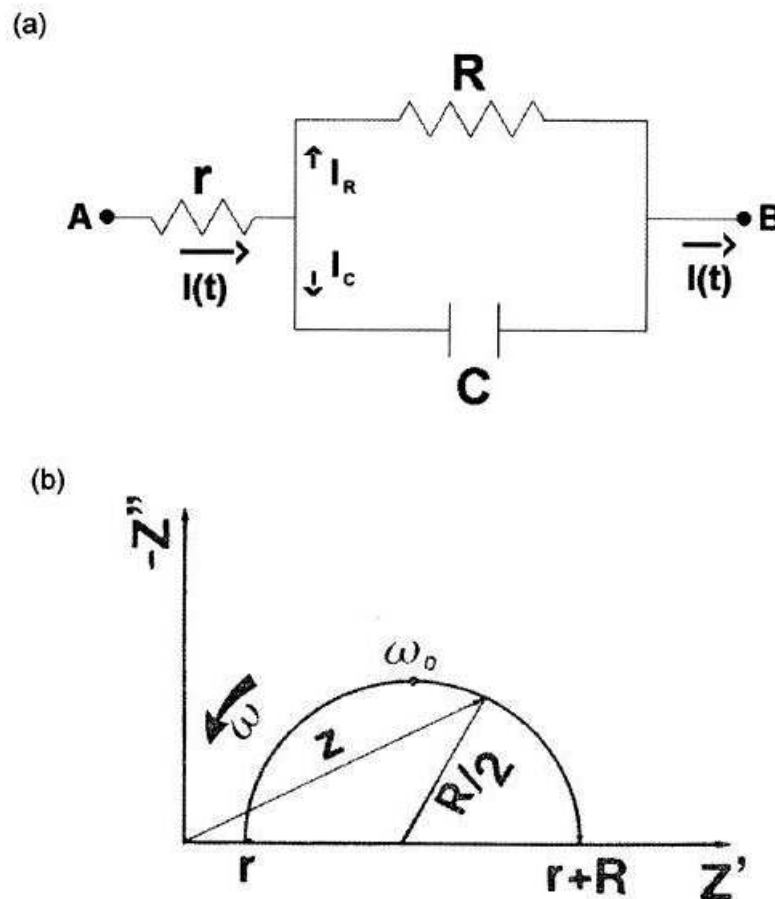


Figura 2.21: (a) Circuito elétrico, composto por resistor e capacitor; (b) Diagrama de impedância correspondente ao circuito elétrico.

$$I^*(t) = I_R + I_C \quad (2.47)$$

onde,  $I^*(t)$  é a corrente total,  $I_R$  é a corrente do resistor e  $I_C$  é a corrente do capacitor.

$$I_R = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \exp(j\omega t) \quad (2.48)$$

com a corrente  $I_R$  e a tensão  $V^*(t)$  em fase.

Para  $I_C$ , temos:

$$I_C(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} = C \frac{d}{dt} [V_0 \exp(j\omega t)] = C j\omega V_0 \exp(j\omega t) = j\omega C V^*(t) \quad (2.49)$$

pois,

$$Q(t) = C V^*(t) \implies \frac{dQ}{dt} = I_C(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} \quad (2.50)$$

Substituindo as equações 2.48 e 2.49, em 2.47, temos:

$$I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + j\omega C V^*(t) \quad (2.51)$$

Logo:

$$\frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{1 + j\omega RC}{R} \quad (2.52)$$

sendo  $RC = \tau$ , que é a constante de tempo capacitiva do circuito RC em paralelo. Da equação 2.52 podemos escrever,

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.53)$$

Multiplicando o numerador e o denominador da equação 2.53 pelo complexo conjugado do denominador, podemos separar as partes real e imaginária de  $Z_{RC}^*(\omega)$ , ou seja,

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R - j\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.54)$$

como a impedância total do circuito, conforme mostrado na Figura 2.21, é  $Z^*(\omega) = Z_r^* + Z_{RC}^*$ , temos:

$$Z^*(\omega) = r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - j\frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} = Z' + jZ'' \quad (2.55)$$

Com a parte real e imaginária sendo:

$$Re[Z^*(\omega)] = r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} = Z' \quad (2.56)$$

e

$$Im[Z^*(\omega)] = -\frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} = Z'' \quad (2.57)$$

Representando a parte imaginária  $Im[Z^*(\omega)]$  em função da parte real  $Re[Z^*(\omega)]$ , obtém-se:

$$\left[ (Z' - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + [Z'']^2 = \left[ Z' - \left( r + \frac{R}{2} \right) \right]^2 + [Z'']^2 = \left[ \frac{R}{2} \right]^2 \quad (2.58)$$

A equação 2.58, é a equação de uma circunferência no plano complexo  $Z^*$  com raio  $R/2$ , centrada em  $r + R/2$ , a qual é ilustrada na Figura 2.21 (b).

Como visto, o produto RC dá origem a constante de tempo ou tempo de relaxação,  $\tau$ , do elemento RC em paralelo, que é proporcional ao tempo de descarga capacitiva do elemento e  $\omega_0$  que é conhecida como frequência de relaxação, como representado na Figura 2.21(b).

No entanto experimentalmente os semicírculos no plano complexo nem sempre são perfeitos. Frequentemente o centro está deslocado em relação ao eixo das abscissas, conforme ilustrado na Figura 2.22, e o arco fica descentralizado. Nestes casos o tempo

de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio  $\tau_m = \omega_{0m}^{-1}$  [23]. Quando isto ocorre a equação 2.53, fica da seguinte forma:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^\psi} \quad (2.59)$$

onde o parâmetro  $\psi$  assume valores entre zero e um, e depende do ângulo de descentralização  $\theta$ , conforme a relação:

$$\theta = (1 - \psi) \frac{\pi}{2} \quad (2.60)$$

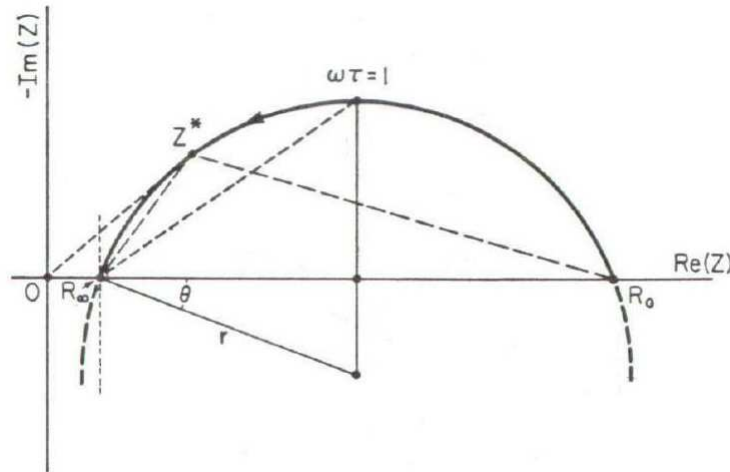


Figura 2.22: Diagrama de impedância para um arco circular descentralizado de um ângulo  $\theta$ .

O parâmetro  $\psi$  determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio [40]. Quando  $\psi = 1$ , a equação 2.60 reduz-se à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para  $\tau$ . Para valores  $\psi < 1$ , o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), que consiste em um bloco, sendo que o capacitor tem resposta elétrica bem definida fazendo com que corrente e tensão permaneçam defasadas por um ângulo bem determinado, ou

seja uma fase constante. Como visto anteriormente para o caso do capacitor ideal esse ângulo tem sempre módulo de  $90^\circ$ . O elemento de CPE pode ter esse ângulo fixado em qualquer valor entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , fazendo com que este elemento tenha sua resposta elétrica caracterizada por apresentar tanto efeitos de perda ôhmica quanto polarização [44].

Segundo Bauerle [45], o diagrama de impedância ideal, apresenta três semicírculos, conforme ilustrado na Figura 2.23, onde o semicírculo de mais baixas frequências, representa a polarização do eletrodo.

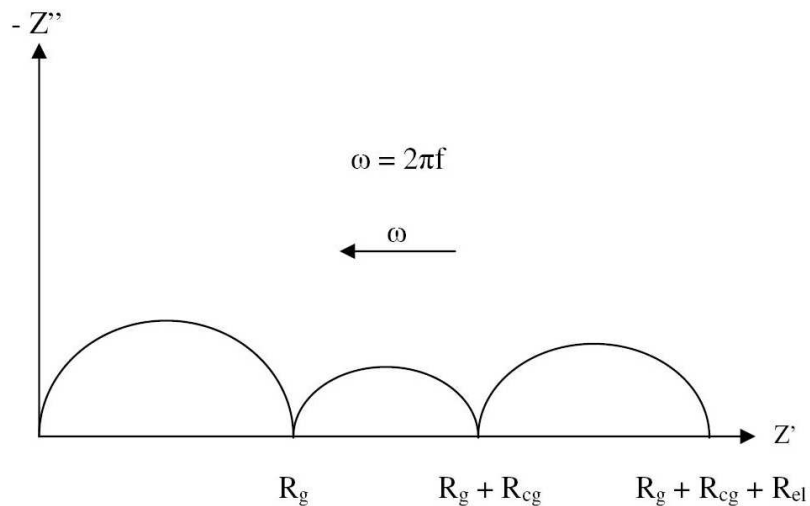


Figura 2.23: Esquema de um diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina.

O semicírculo de frequências intermediárias representa a resistência da componente intergranular (contorno de grão), sendo este mais resistivo. Já o semicírculo de frequências mais elevadas indica a resistência intragranular (grão).



No entanto, existem situações em que os tempos de relaxação destas regiões têm valores muito próximos, e os semicírculos aparecem superpostos [23], conforme ilustrado na Figura 2.24 (b). A condição para que não ocorra superposição é que as constantes de tempo características estejam duas ordens de grandeza distantes entre si, conforme ilustrado na Figura 2.24 (a).

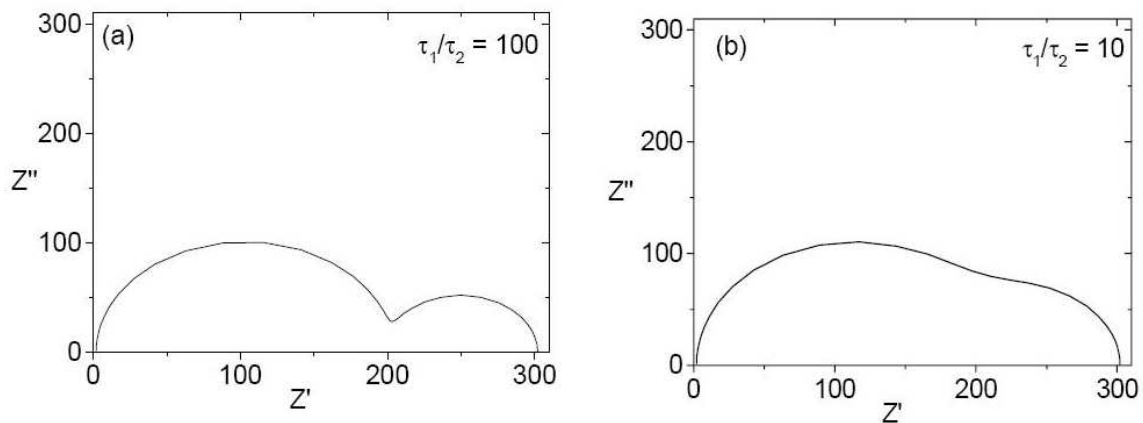


Figura 2.24: Diagramas de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos com diferentes tempos de relaxação  $\tau_1$  e  $\tau_2$ : (a)  $\tau_1/\tau_2 = 100$  e (b)  $\tau_1/\tau_2 = 10$ .

Geralmente, cada componente microestrutural de uma cerâmica pode ser separada ou resolvida no domínio da frequência. Essas microestruturas podem ser simuladas com o (brick-layer model) que é o modelo camada de tijolo, conforme mostrado na Figura 2.25. Se a resistência do contorno de grão é significativa, então o caminho da menor resistência da amostra é através dos grãos [41]. O circuito equivalente correspondente a esse modelo são dois circuitos RC em paralelo, em série um com outro, conforme a Figura 2.26 (a), cada um dos quais dá lugar a um semicírculo no plano complexo  $Z^*$ , como visto na Figura 2.26 (b).

Esse será o modelo de ajuste que utilizaremos nesse trabalho.

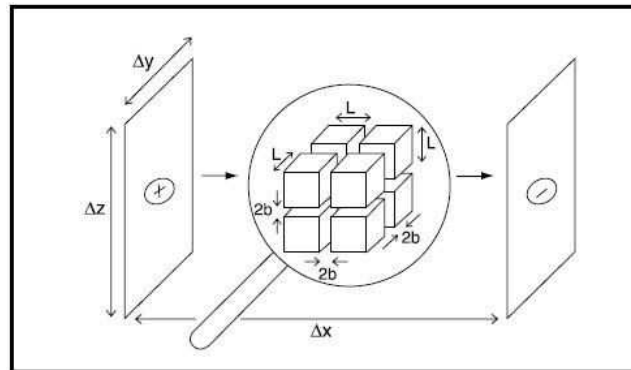


Figura 2.25: Modelo brick-layer de uma microestrutura cerâmica com grãos de comprimento  $L$  e contorno de grão de largura  $2b$ .

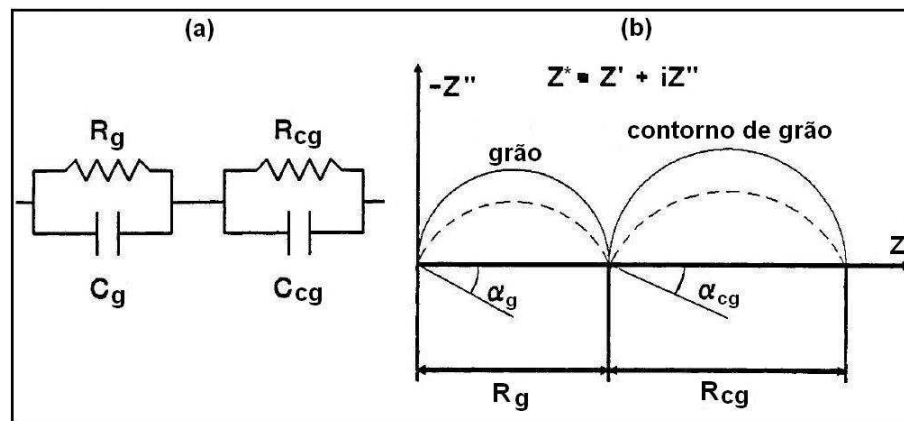


Figura 2.26: Plano complexo  $Z^*$  de uma cerâmica com um típico modelo "brick-layer"; os circuitos RC em paralelo representam a contribuição de grão [ $R_g$  e  $C_g$ ] e do contorno de grão [ $R_{cg}$  e  $C_{cg}$ ].

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

"Pensar é o trabalho mais difícil que existe. Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele."

*Henry Ford*

## 3.1 Materiais

Para a síntese das soluções sólidas de zircônia-cálcia ( $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ), com as composições de  $\text{ZrO}_2$  – 6, 8, 10, 12, 14 e 16 %mol CaO, foram utilizados os seguintes materiais:

- Oxidocloreto de zircônio octahidratado ( $\text{ZrO}_2\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) – 99,5%, Vetec.
- Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) – 99,9%, Merck.
- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) – 65%, Micro-Química.
- Glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ) – 99,7%, Merck.
- Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), – 99%, Synth.
- Água destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

## 3.2 Método de Gelificação-Combustão

Existem vários métodos para a obtenção de materiais nanoestruturados, dentre os principais estão: coprecipitação, sol-gel, processo do citrato amorfo, método Pechini, spray-spirólise e gelificação-combustão.

Saha e Pramanik [46], prepararam zircônia-cálcia na forma de pó por um método químico baseado na adição de álcool polivinílico para uma mistura de metal em solução de nitrato e obtiveram o pó de zircônia-cálcia tetragonal com uma composição de Zr-5% mol CaO. Yashima *et al.* [47], sintetizou zircônia-cálcia na forma de pó, com diferentes

composições químicas por três métodos: processo citrato gel, processo acetato gel e rota de coprecipitação. Eles estabeleceram que a fase tetragonal podem ser conservada variando a composição de 2 a 8% mol CaO. Recentemente, Zhou *et al.* [48], utilizou um processo de combustão de nitrato-uréia para sintetizar estes pós e obtiveram resultados semelhantes. No entanto, em todos esses trabalhos, a zircônia-cálcia tetragonal em pó, não foi utilizada para a preparação de cerâmicas [9].

Nesse trabalho foi utilizado o método de gelificação-combustão, na obtenção dos pós cerâmicos nanoestruturados de zircônia-cálcia ( $ZrO_2$ -CaO). Este método é muito versátil já que se pode sintetizar vários tipos diferentes de óxidos como por exemplo: a zircônia ( $ZrO_2$ ), o óxido de estanho ( $SnO_2$ ), a alumina ( $Al_2O_3$ ), a céria ( $CeO_2$ ) e manganitas de lantânio e estrôncio. Além disso, é possível também sintetizar sistemas mistos de óxidos, os quais são especialmente estudados pelas suas propriedades, melhoradas em relação aos óxidos puros.

Na síntese por gelificação-combustão, parte-se de uma solução dos cátions do material de interesse, adicionando a esta solução o combustível escolhido. A solução obtida deve ser homogênea e ter o pH ajustado. A solução é então concentrada sobre uma placa aquecedora até que se forme um gel que, em seguida, espumifica e entra em combustão, dando origem ao óxido nanoestruturado ainda com cinzas (resto de carbono e nitrato de amônio), que podem ser eliminados através de calcinação posterior.

A combustão final é rápida e intensa, provocada por um processo redox, altamente exotérmico, entre os íons nitratos (fortemente oxidantes) e o combustível orgânico escolhido (reduzidor). Esta combustão se inicia nas zonas inferiores da massa do gel que

então dá lugar ao material sólido (cinzas).

Os pós obtidos por gel-combustão apresentam, em geral, grande área específica e baixo grau de aglomeração. Também se pode ter o controle sobre a morfologia e quantidade de nanoporos no material utilizando diferentes tipos e/ou quantidades de combustível [49, 50].

### 3.2.1 Preparação das Amostras

Os pós cerâmicos de  $ZrO_2 - X\%$  mol CaO foram sintetizados partindo do oxiclreto de zircônio octahidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) e do carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), como ilustrado no fluxograma da Figura 3.1. Ambos reativos são solubilizados em ácido nítrico, sendo 50 ml de ácido nítrico para cada 5g de reagente, e após a solubilização total dos reativos é acrescentada água destilada até completar 200 ml de solução.

Em seguida esta solução é colocada sobre uma placa aquecedora para eliminar os ânions cloro, seja oxidando como  $Cl_2$  ou combinado como  $ClNO_2$ , através de ebulição suave, pois segundo Lascalea [50], esses ânions atrapalham a combustão final. Com isso a solução se concentra novamente em um pequeno volume.

Nesta etapa de evaporação se alcança concentrações muito altas, e a solubilidade dos nitratos de zircônio e cálcio é superada e começa a se observar um precipitado branco, este sinal é o momento adequado para parar o aquecimento.

Na solução restante adiciona-se a glicina, que será o combustível da reação, sendo 5 mols de glicina por mol de metal. Uma vez adicionado o combustível, elevou-se o pH da solução, deixando com pH entre 3 e 4.

As soluções precursoras assim preparadas foram concentradas sobre uma placa aquecedora a aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$  até a formação de um gel viscoso, como mostrado na Figura 3.2 (a), que espumifica nos estágios finais do aquecimento, conforme as Figuras 3.2 (b) e 3.2 (c), e entra em ignição de forma repentina e a combustão permanece durante alguns segundos, de acordo com a Figura 3.2 (d), com uma importante evolução de gases, até o esgotamento dos reativos. As cinzas, como mostrado na Figura 3.3 (a), são calcinadas a  $600^{\circ}\text{C}$  por 2 horas, obtendo assim os pós nanocristalinos desejados, mostrados na Figura 3.3 (b).

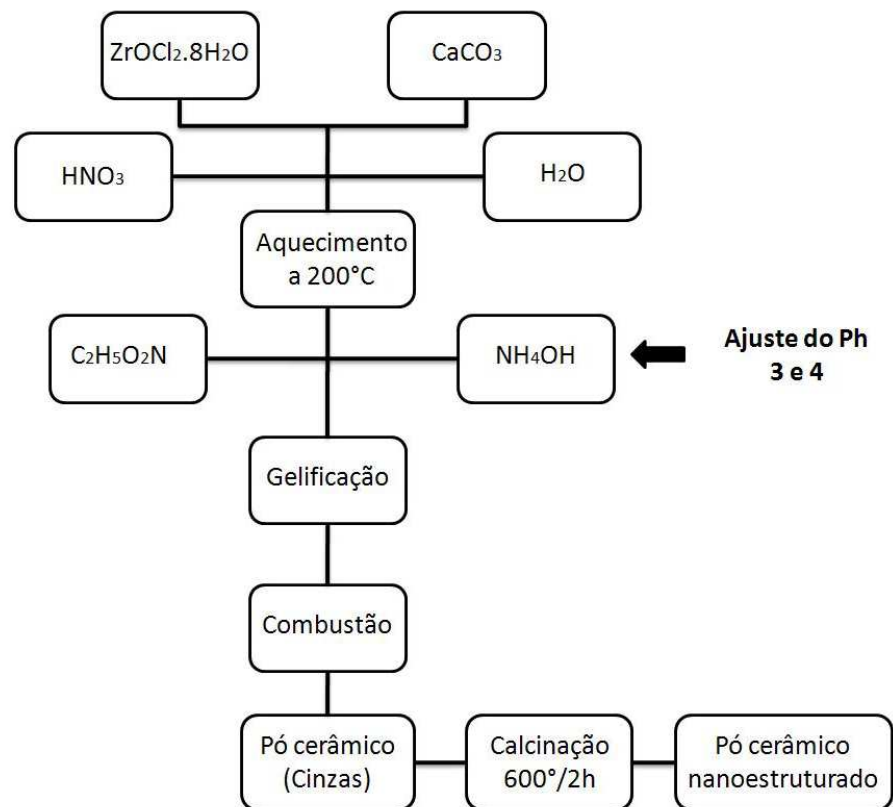


Figura 3.1: Fluxograma do processo de preparação das amostras de  $\text{ZrO}_2 - X\% \text{ mol CaO}$ , pelo método de gelificação-combustão.

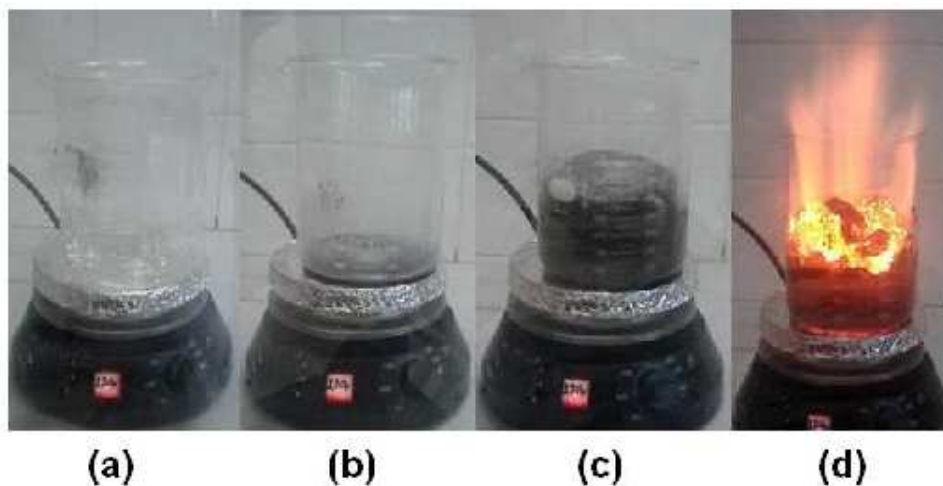


Figura 3.2: Processo típico de gelificação-combustão (síntese de  $\text{ZrO}_2 - 6\% \text{ mol CaO}$ , utilizando a glicina como combustível).

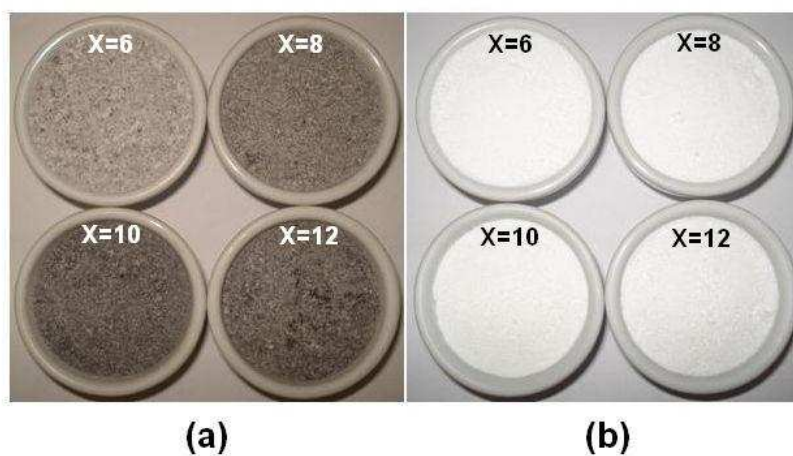


Figura 3.3: Amostras de  $\text{ZrO}_2 - X\% \text{ mol CaO}$ , antes (a) e depois (b) da calcinação.



## 3.3 Parte Experimental

### 3.3.1 Difração de Raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X dos pós cerâmicos de  $ZrO_2 - 6, 8, 10, 12, 14$  e  $16$  %mol CaO foram realizadas no Laboratório Multi-Usuário em Técnicas Analíticas (LAMUTA)-UFMT, em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação ( $K\alpha$ ) do cobre (Cu), aplicando tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, na faixa angular de  $15^\circ$  a  $100^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de 0,2 s por passo.

Enquanto que as medidas de difração de raios X das cerâmicas de  $ZrO_2 - 6, 8, 10, 12, 14$  e  $16$  %mol CaO sinterizadas a  $1500^\circ C/10min$  (sinterização rápida, "fast-firing") e a  $1500^\circ C/2h$  (sinterização convencional) foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IPEN, em um difratômetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance, também utilizando radiação Cu- $K\alpha$ , aplicando tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, na faixa angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de 1,5 s por passo.

### 3.3.2 Espectroscopia Raman (RS)

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os espectros foram obtidos do equipamento Raman da Renishaw, modelo InVia, que consiste em um monocromador simples, de distância focal 25 cm, dotado de um detector CCD (600x400 pixels) refrigerado termoelectricamente e acoplado ao microscópio Leica.

A radiação usada para obtenção dos espectros foi a de 785 nm ( $\lambda$ ) de um laser de

semicondutor (Renishaw), a qual foi focalizada na amostra através de uma objetiva Leica de N.A. 0,75, a qual também coletou a radiação retroespalhada. Foram feitas medidas em modo estático, centrada em  $650\text{ cm}^{-1}$  e modo estendido de 100 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , nas amostras em forma de pó e nas pastilhas sinterizadas.

### 3.3.3 Espectroscopia de impedância (IS)

Para a realização das medidas elétricas, foram aplicados eletrodos de prata nas faces planas paralelas das cerâmicas de  $\text{ZrO}_2 - 6, 8, 10, 12, 14$  e  $16\% \text{ mol CaO}$  sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing") e a  $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$  (sinterização convencional), por meio de pintura, deixando secar em temperatura ambiente, e em seguida feito tratamento térmico a  $150^\circ\text{C}$  por 15 minutos para eliminação do solvente e adesão dos eletrodos.

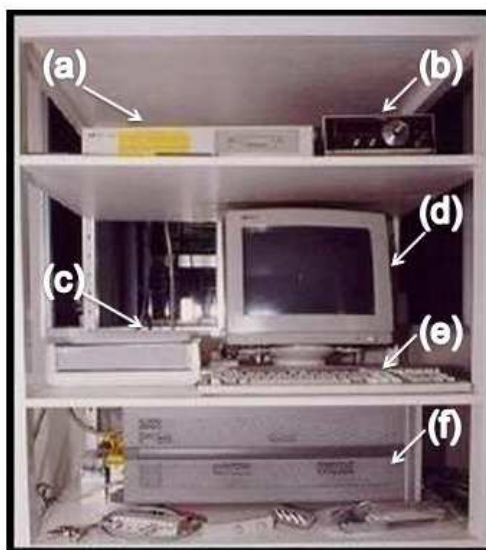


Figura 3.4: Sistema de medidas de espectroscopia de impedância: (a) controlador HP362, (b) multímetro, (c) impressora, (d) monitor, (e) teclado e (f) analisador de impedância HP4192A.

As medidas elétricas foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IPEN em um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, ligado a um controlador HP362, Figura 3.4, utilizando uma câmara porta amostra, para até três amostras, Figura 3.5, inserida em forno resistivo, Figura 3.6. A faixa de frequência utilizada foi de 5Hz a 13MHz, com tensão aplicada de 100mV, variando a temperatura de 350°C a 550°C.

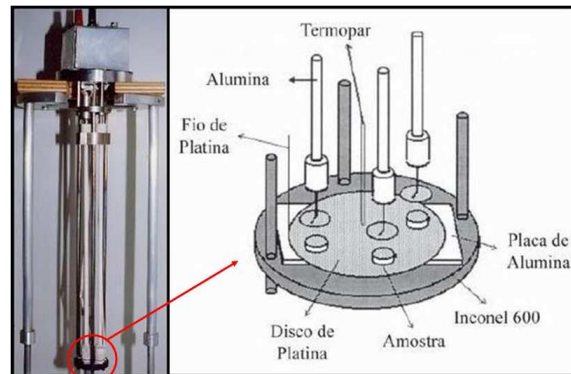


Figura 3.5: Câmara de medidas elétrica, para até três amostras e detalhe do porta amostra.



Figura 3.6: Câmara de medidas inserida em forno resistivo.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

"Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criamos."

*Albert Einstein*

## 4.1 Difração de raios X

Os resultados das medidas de difração de raios X dos pós cerâmicos calcinados a 600°C/2h e das cerâmicas sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing") e a 1500°C/2h (sinterização convencional) de ZrO<sub>2</sub> – 6, 8, 10, 12, 14 e 16 %mol CaO, são apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Os difratogramas dos pós cerâmicos calcinados a 600°C por 2 horas apresentam picos mais alargados, que são característicos de materiais com cristalitos extremamente pequenos, nessas amostras os picos característicos da fase monoclinica não é observada.

Os difratogramas das cerâmicas sinterizadas a 1500°C/10min, apresentaram em quase todas as amostras características semelhantes a dos pós cerâmicos, porém observa-se o estreitamento dos picos o que pode ser associado ao aumento do tamanho do cristalito do material e também a cristalização da amostra devido a sinterização. Na amostra de ZrO<sub>2</sub> - 16%mol CaO, mostrada na figura 4.3 (b), observa-se picos característicos da fase monoclinica, os quais são indicados pelos asteriscos, estes são de pequena intensidade indicando a presença de uma pequena porcentagem dessa fase.

Nos difratogramas de todas as cerâmicas sinterizadas a 1500°C/2h, observa-se picos característicos da fase monoclinica, sendo estes mais intensos nas amostras de ZrO<sub>2</sub> - 6%mol CaO e ZrO<sub>2</sub> - 8%mol CaO, mostradas na Figuras 4.1 (a) e 4.1 (b). Os espectros das amostras de maior concentração de CaO, mostradas nas Figuras 4.3 (a) e 4.3 (b), apresentam características semelhantes com as cerâmicas que foram sinterizadas a 1500°C/10min, porém com uma pequena presença da fase monoclinica.

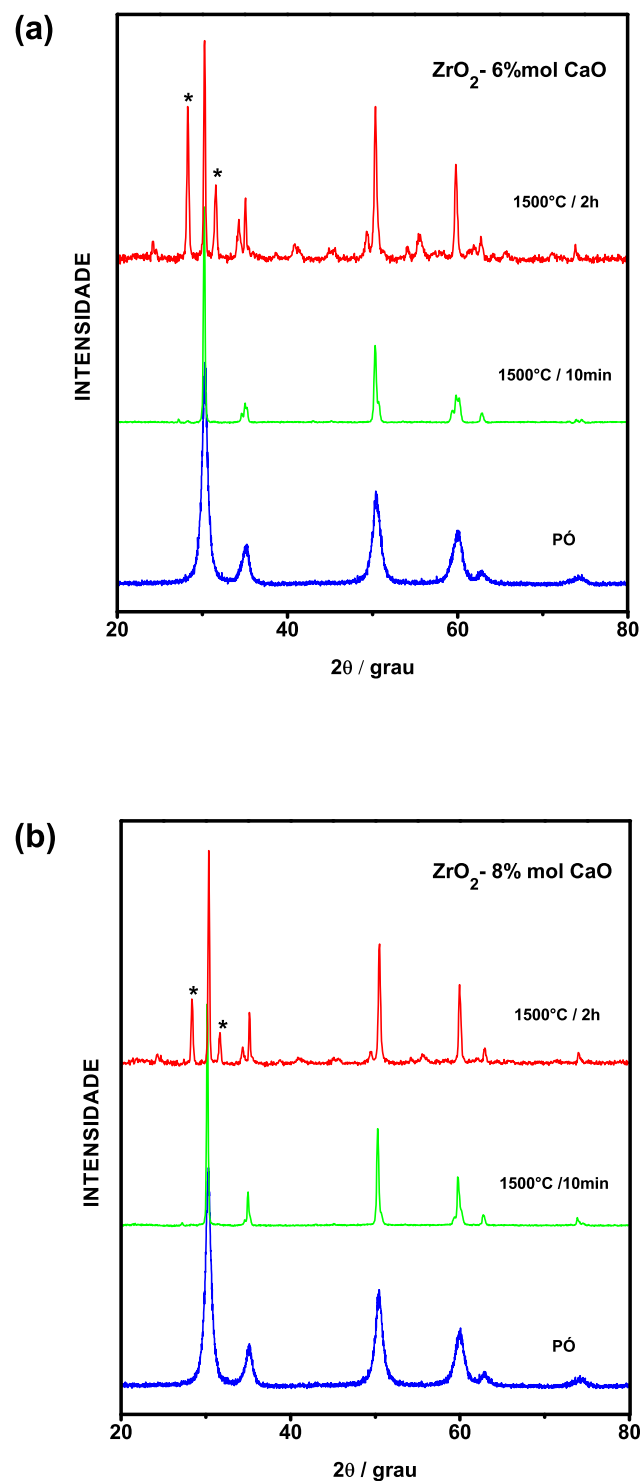


Figura 4.1: Difratoigramas de raios X das amostras: (a)  $ZrO_2$  - 6%mol CaO e (b)  $ZrO_2$  - 8%mol CaO, do pó cerâmico calcinado a 600°C/2h e das cerâmicas sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing") e a 1500°C/2h (sinterização convencional).

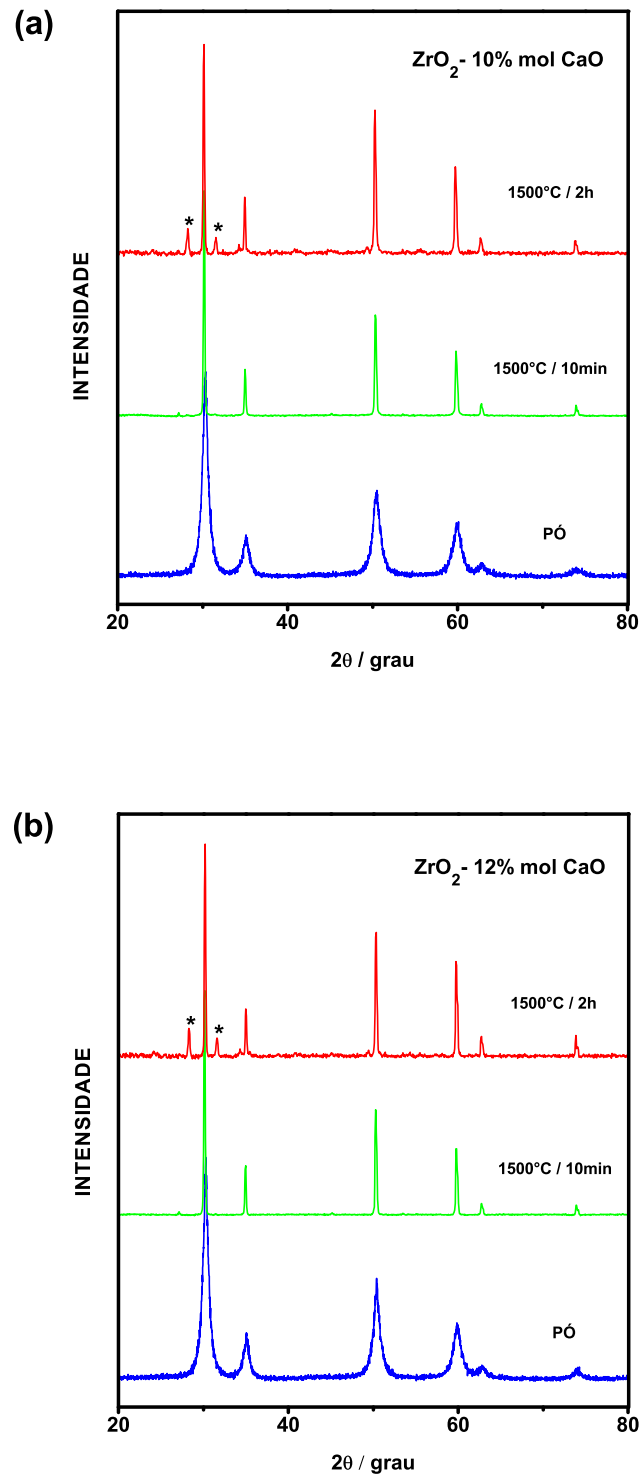


Figura 4.2: Difratogramas de raios X das amostras: (a)  $ZrO_2$  - 10%mol CaO e (b)  $ZrO_2$  - 12%mol CaO, do pó cerâmico calcinado a 600°C/2h e das cerâmicas sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing") e a 1500°C/2h (sinterização convencional).

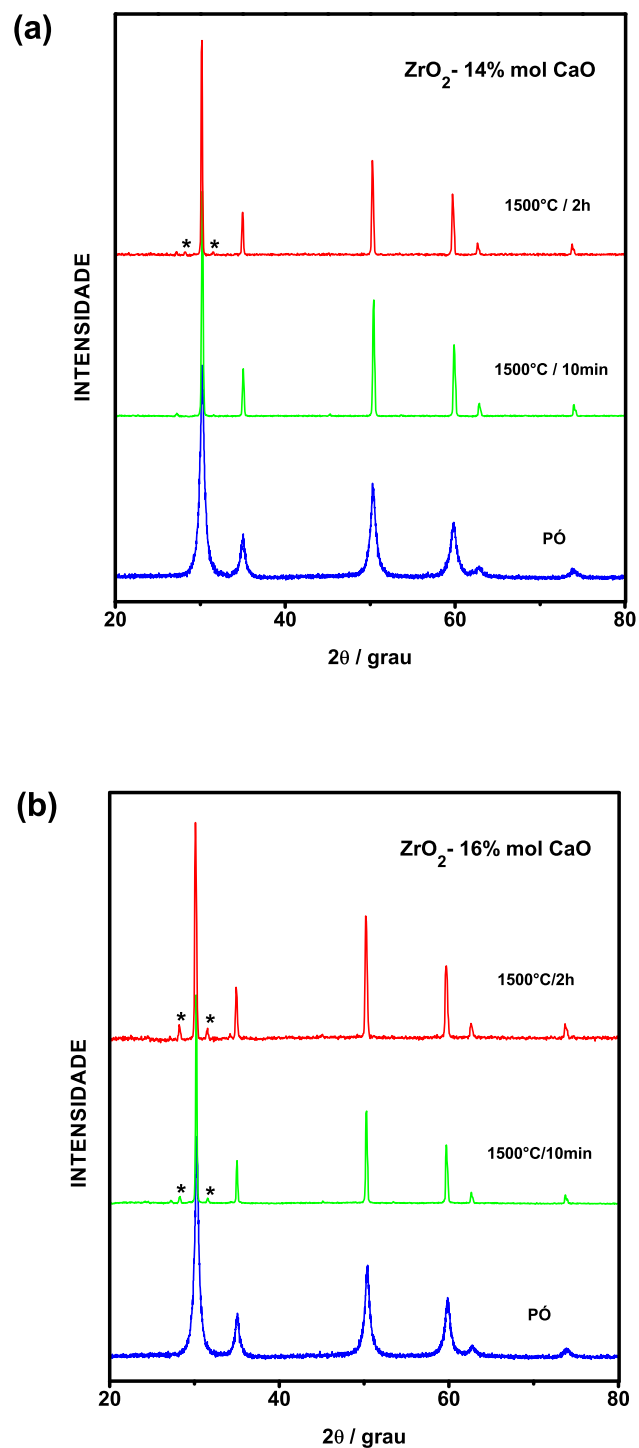


Figura 4.3: Difratogramas de raios X das amostras: (a)  $ZrO_2$  - 14%mol CaO e (b)  $ZrO_2$  - 16%mol CaO, do pó cerâmico calcinado a 600°C/2h e das cerâmicas sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing") e a 1500°C/2h (sinterização convencional).



O tamanho médio do cristalito para as diferentes composições e diferentes tratamentos térmicos, estudados nesse trabalho, foram calculados utilizando a fórmula de Sherrer, que é descrita no Capítulo 2 deste trabalho, e são apresentados na Tabela 4.1.

Os pós cerâmicos calcinados a 600°C/2h apresentam cristalitos que variam de 11 a 17 nm. Enquanto as cerâmicas sinterizadas a 1500°C/10min e a 1500°C/2h, apresentaram valores superiores em relação ao pó calcinado, porém com valores muito próximos entre si, com cerca de 36 a 46 nm aproximadamente.

Tabela 4.1: Tamanho médio dos cristalitos das soluções sólidas  $ZrO_2 - X \text{ \%mol CaO}$ , para as diferentes condições de tratamento térmico.

Amostras (X %mol CaO)	D (nm)		
	Pó calcinado	Fast-firing	Sinterização convencional
6	12,30	41,36	41,38
8	11,98	41,35	45,55
10	12,00	45,47	45,45
12	12,82	45,47	45,50
14	15,68	41,38	45,48
16	16,85	47,90	36,35

## 4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para as cerâmicas de  $\text{ZrO}_2 - 6, 8, 10, 14$  e  $16 \%$ mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"), são apresentados na Figura 4.4, são observados para as amostras com 6 e 8 %mol de CaO, seis bandas entre  $130 \text{ cm}^{-1}$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$ , associadas aos modos ativos da fase tetragonal. A amostra com 10 %mol de CaO, apresenta um espectro diferente em relação as amostras com 6 e 8 %mol de CaO, esta amostra apresenta uma banda alargada, levemente deslocada em relação ao comprimento de onda  $600 \text{ cm}^{-1}$ , característica da fase cúbica, e também duas bandas em aproximadamente  $263 \text{ cm}^{-1}$  e  $460 \text{ cm}^{-1}$ , que são características da fase tetragonal. As amostras com 14 e 16 %mol de CaO apresentam uma banda alargada predominante em aproximadamente  $600 \text{ cm}^{-1}$ , característica da fase cúbica.

Os modos ativos Raman correspondentes a cada sistema cristalino, bem como a razão  $c/a$  dos parâmetros de rede da zircônia, são apresentados na Tabela 4.1 [2, 51, 52].

Tabela 4.2: Modos ativos Raman, grupo espacial e razão dos parâmetros de rede  $c/a$ , para as diferentes estruturas cristalinas da zircônia.

Sistema cristalino	Grupo espacial	Modos Ativos Raman	$a/c$
monoclínico - $m$	$C_{2h}^5 (P2_1/c)$	$9A_g + 9B_g$	-
tetragonal - $t'$	$D_{4h}^{15} (P4_2/nmc)$	$A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$	$> 1$
tetragonal - $t''$	$D_{4h}^{15} (P4_2/nmc)$	$A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$	$= 1$
cúbico - $c$	$O_h^5 (Fm3m)$	$T_{2g}$	$= 1$

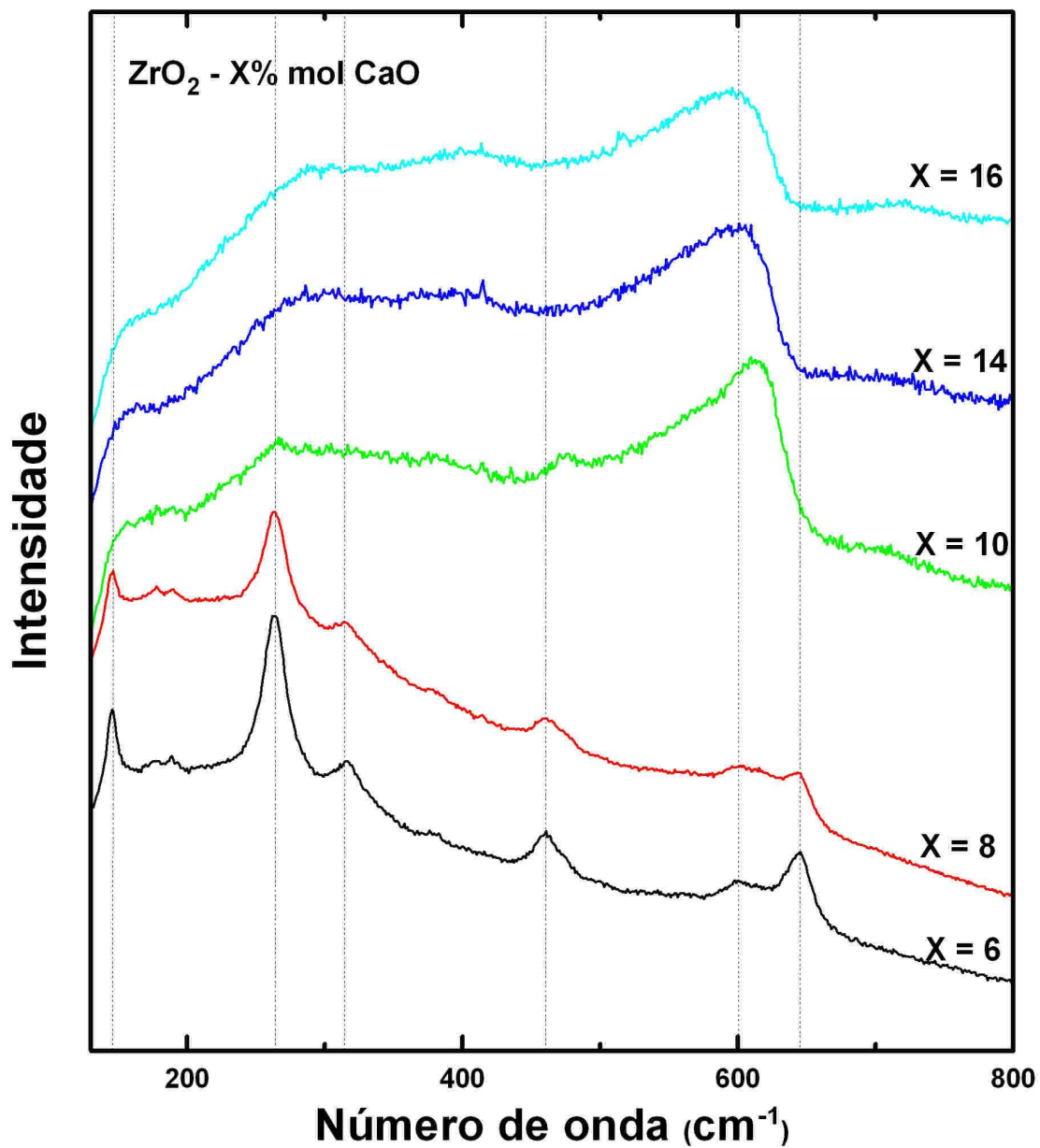


Figura 4.4: Espectros Raman obtidos para as cerâmicas de ZrO<sub>2</sub> - 6, 8, 10, 14 e 16 %mol CaO, sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing").

## 4.3 Caracterização elétrica

Apresentaremos nessa seção os resultados experimentais de  $Z''(\omega) \times Z'(\omega)$ , diagramas de impedância para as amostras de  $\text{ZrO}_2$  - 6%mol CaO,  $\text{ZrO}_2$  - 8%mol CaO e  $\text{ZrO}_2$  - 10%mol CaO, sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing"), obtidos nas temperaturas de aproximadamente 350, 400, 450 e 500°C, e faremos as discussões dos resultados. As amostras de  $\text{ZrO}_2$  - 12%mol CaO,  $\text{ZrO}_2$  - 14%mol CaO e  $\text{ZrO}_2$  - 16%mol CaO, não nos permitiram tirar dados conclusivos.

Os resultados das medidas elétricas são apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8. A Figura 4.9 apresenta a superposição dos resultados em função da temperatura por concentração.

Nos diagramas de impedância ou diagrama de Nyquist, cada ponto experimental corresponde a uma frequência ( $f$ ), aumentando da direita para a esquerda no gráfico, das Figuras 4.5 a 4.9. Efeitos de polarização de eletrodo que são observados em baixa frequência, (geralmente abaixo de 100Hz), não foram considerados nesse trabalho.

De forma geral, os diagramas de impedância dessas amostras, apresentam dois semicírculos. Como visto no Capítulo 2, o semicírculo de alta frequência está relacionado com a resistividade intragranular e o semicírculo de baixa frequência os quais apresentam maior diâmetro, está relacionado ao bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão ou resistividade intergranular.

Nos diagramas das amostras de  $\text{ZrO}_2$  - 6%mol CaO,  $\text{ZrO}_2$  - 8%mol e  $\text{ZrO}_2$  - 10%mol CaO, medidas a aproximadamente 350°C, Figura 4.5, não são mostradas integralmente

as curvas da resistividade intragranular (grão), nem intergranular esta referente ao contorno de grão, por elas apresentarem resistividades próximas ao limite do equipamento. Como a resistência total do material é a soma da ( $R_g + R_{cg}$ ), só podemos afirmar que a resistência total é muito grande.

Na Figura 4.6, com composição de 6, 8 e 10%mol de CaO, a temperatura de aproximadamente 400°C, podemos dizer que a resistência total para a amostra de ZrO<sub>2</sub> - 6%mol CaO, é de aproximadamente 0,98 MΩ.cm. Enquanto que para as duas outras amostras, não podemos determinar a resistência total.

Na Figura 4.7, a aproximadamente 450°C, é possível determinar a resistência total de todas as três amostras. A amostra de ZrO<sub>2</sub> - 6%mol CaO, tem resistência total de aproximadamente 325 kΩ.cm, a amostra de ZrO<sub>2</sub> - 8%mol CaO, tem resistência total de aproximadamente 265 kΩ.cm, e a amostra de ZrO<sub>2</sub> - 10%mol CaO, tem resistência total de aproximadamente 270 kΩ.cm.

Na Figura 4.8, a aproximadamente 500°C, também é possível determinar a resistência total de todas as três amostras. A amostra de ZrO<sub>2</sub> - 6%mol CaO, tem resistência total de aproximadamente 175 kΩ.cm, a amostra de ZrO<sub>2</sub> - 8%mol CaO, tem resistência total de aproximadamente 6,8 kΩ.cm, enquanto a amostra de ZrO<sub>2</sub> - 10%mol CaO, tem resistência total de aproximadamente 53 kΩ.cm.

Observa-se então que a amostra de ZrO<sub>2</sub> - 8%mol CaO, é mais condutiva, por apresentar menor resistividade.

A Figura 4.9, mostra a evolução do comportamento elétrico em função da temperatura, nas concentrações de 6, 8 e 10%mol de CaO.

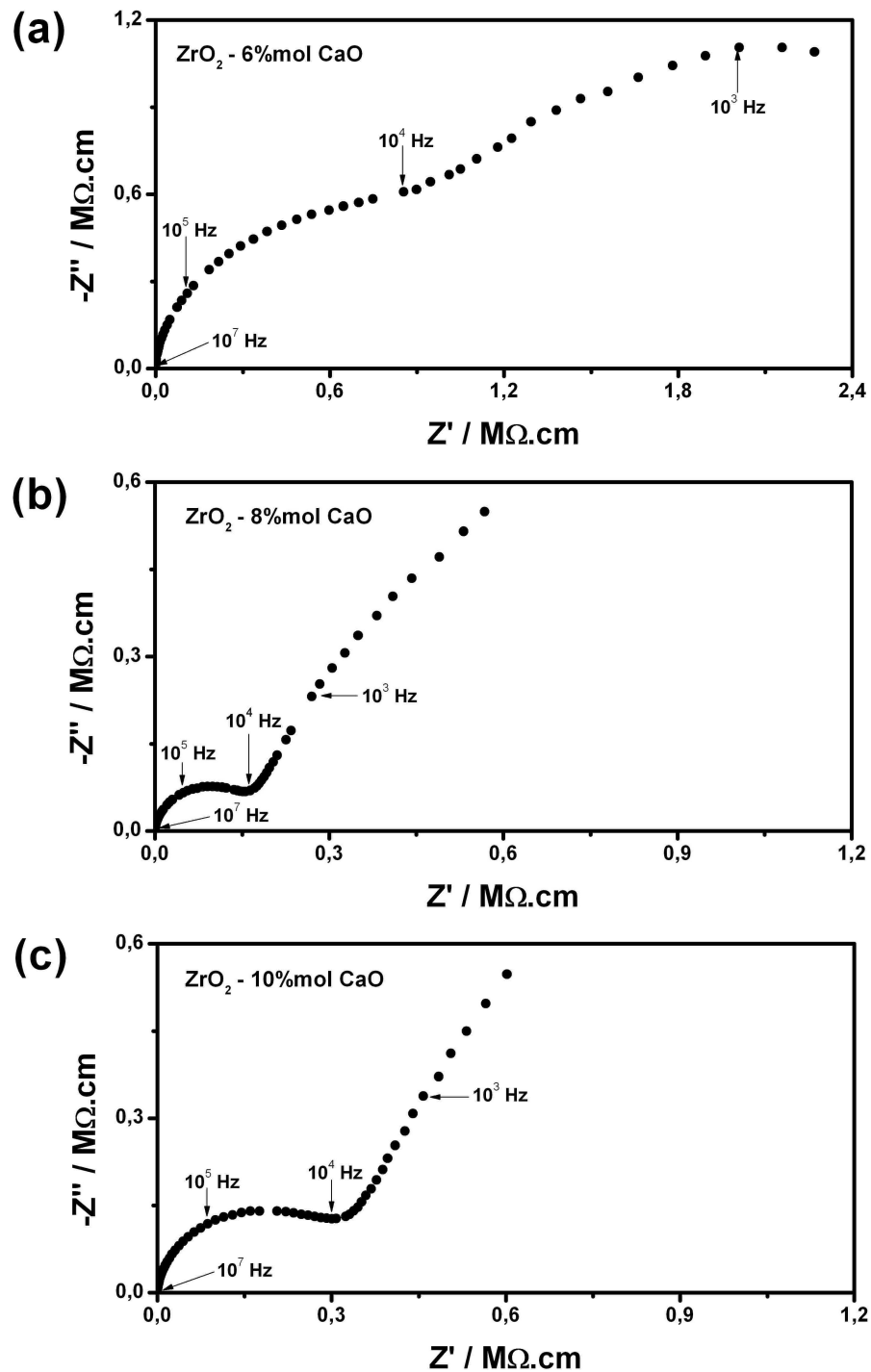


Figura 4.5: Diagramas de impedância das amostras: (a) ZrO<sub>2</sub> - 6% mol CaO, (b) ZrO<sub>2</sub> - 8% mol CaO e (c) ZrO<sub>2</sub> - 10% mol CaO, sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente 350°C.

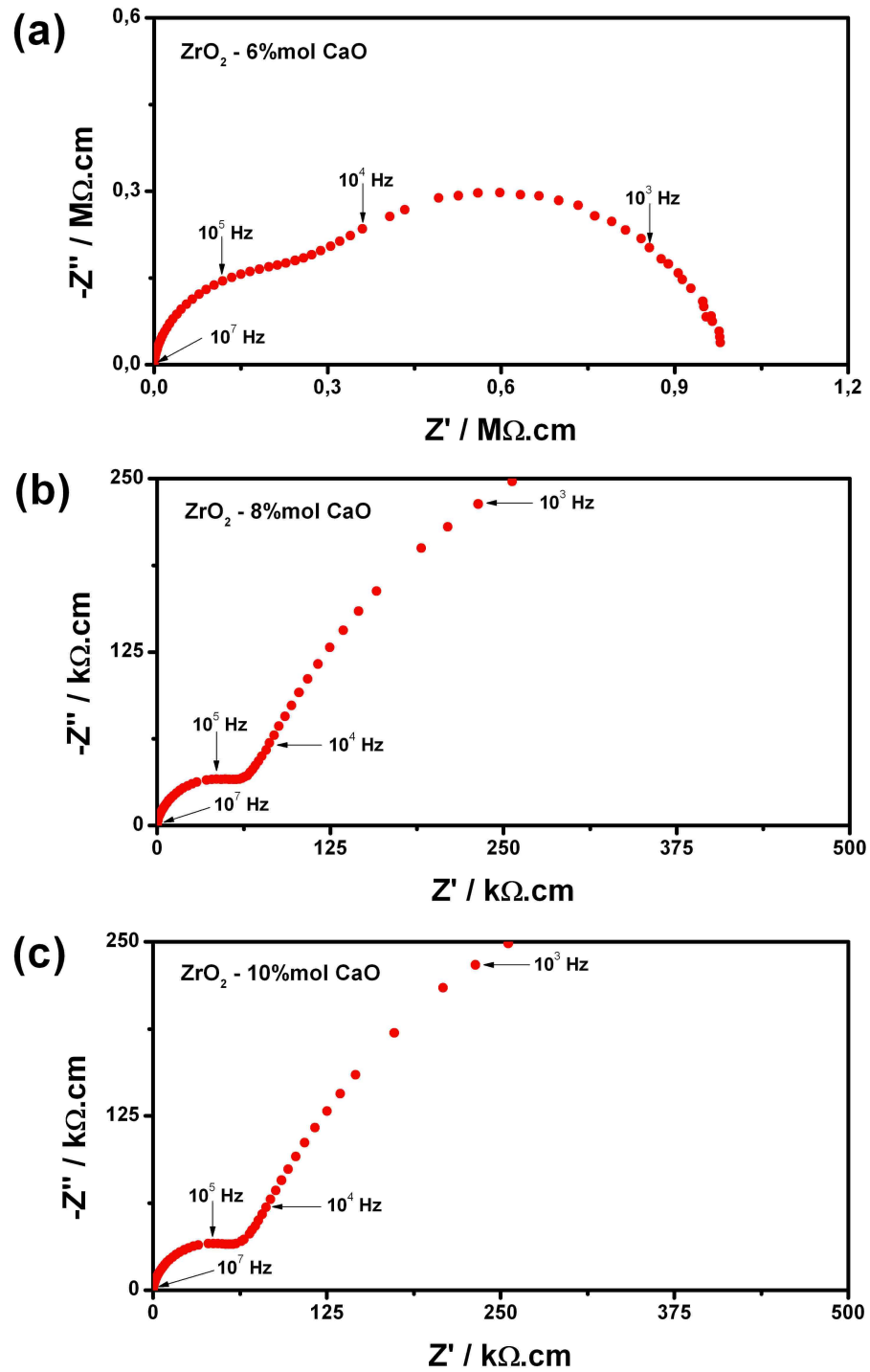


Figura 4.6: Diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ .

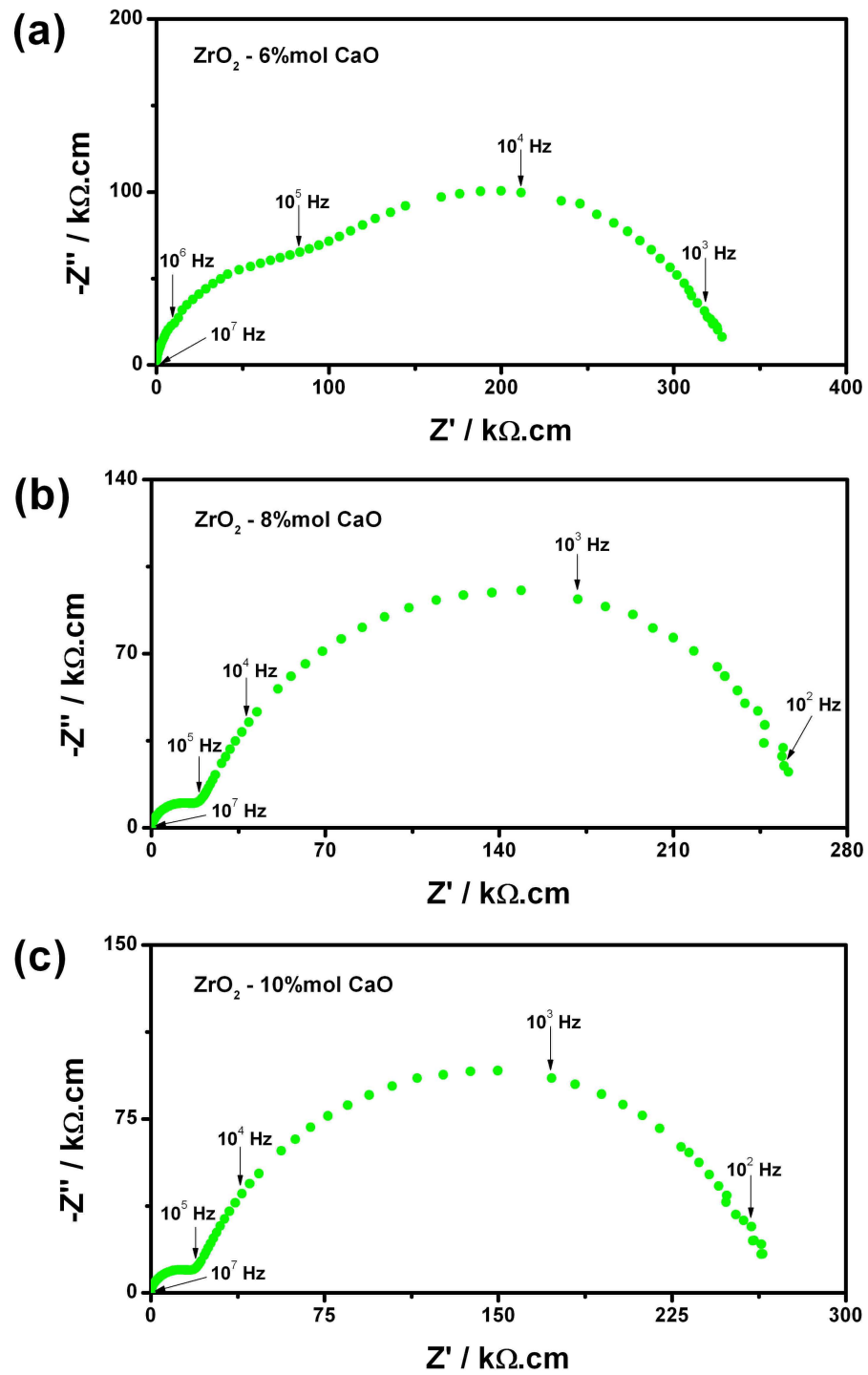


Figura 4.7: Diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $450^\circ\text{C}$ .



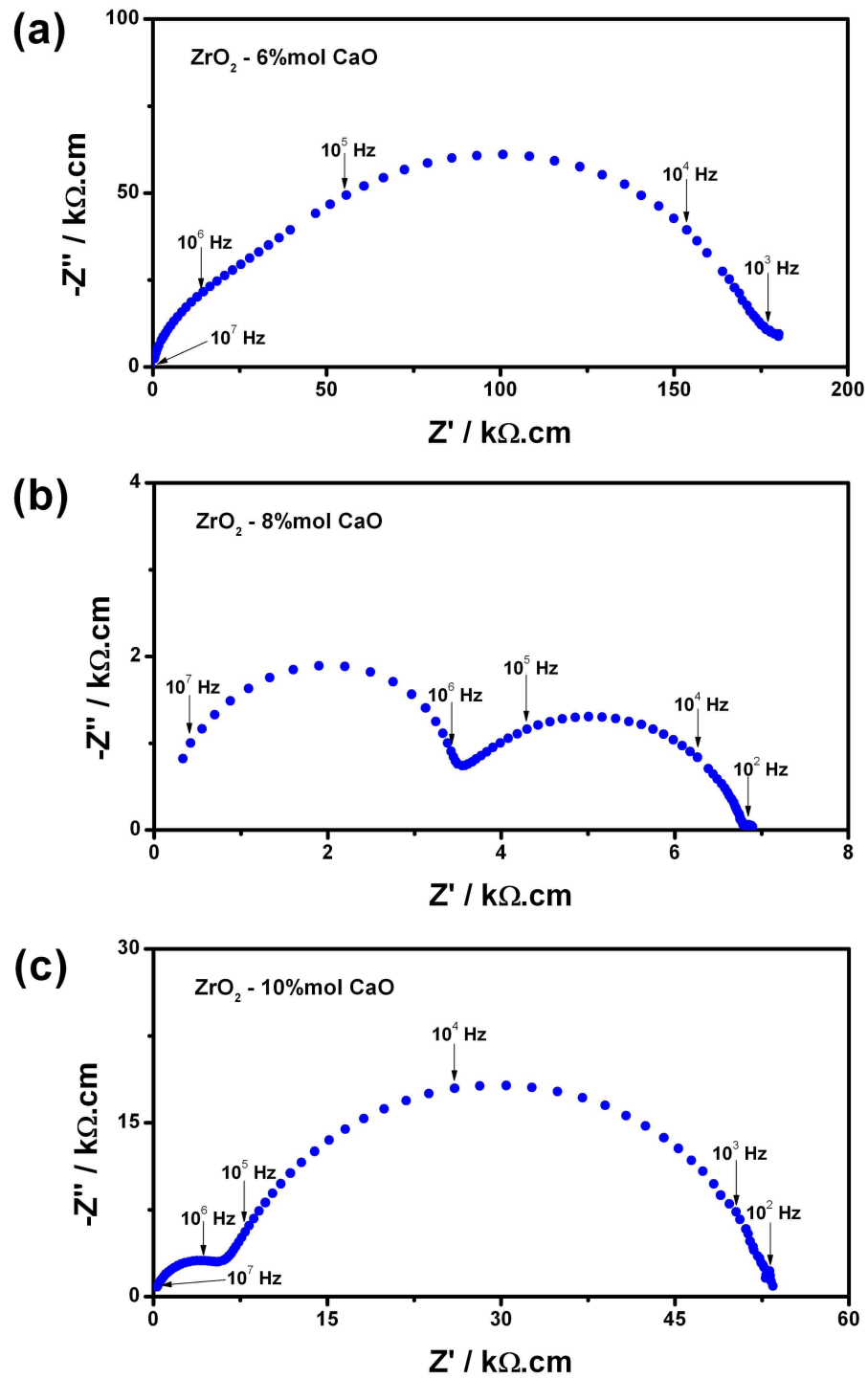


Figura 4.8: Diagramas de impedância das amostras: (a)  $\text{ZrO}_2$  - 6% mol CaO, (b)  $\text{ZrO}_2$  - 8% mol CaO e (c)  $\text{ZrO}_2$  - 10% mol CaO, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/10\text{min}$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ .

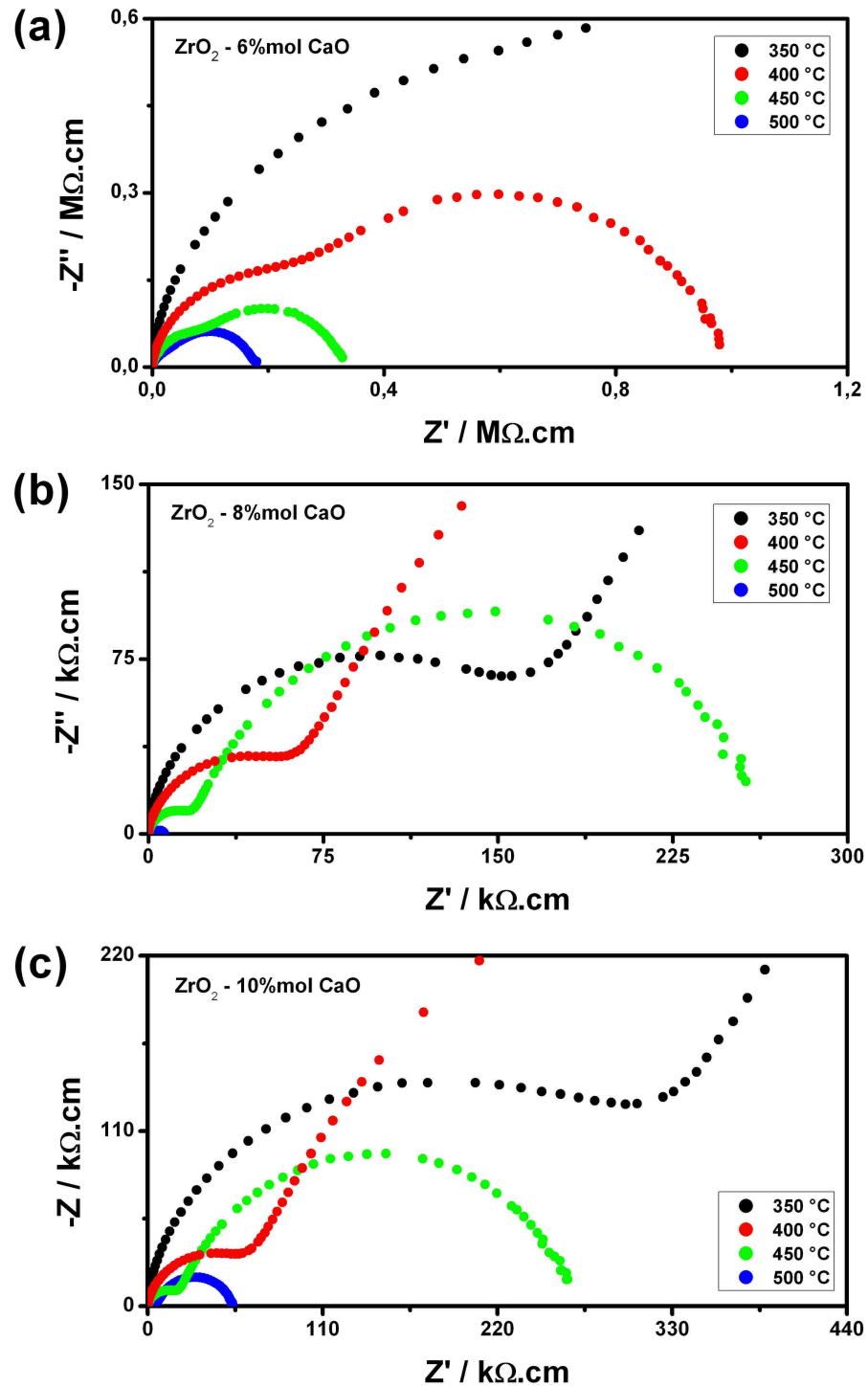


Figura 4.9: Sobreposição dos diagramas de impedância das amostras: (a) ZrO<sub>2</sub> - 6% mol CaO, (b) ZrO<sub>2</sub> - 8% mol CaO e (c) ZrO<sub>2</sub> - 10% mol CaO, sinterizadas a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing"), a aproximadamente 350, 400, 450 e 500°C.

Para a amostra com 6%, quando a temperatura aumenta diminui a resistência, e esse comportamento também é observado em todas as amostras.

O diagrama de impedância, das amostras de  $\text{ZrO}_2$  - 6%mol CaO,  $\text{ZrO}_2$  - 8%mol CaO e  $\text{ZrO}_2$  - 10%mol CaO a aproximadamente 350, 400, 450 e 500°C foram ajustados segundo o modelo Brick-Layer, utilizando o software Zview. Esses ajustes são mostrados nas Figuras 4.10 a 4.13, com seus circuitos equivalentes. Nestas Figuras, a linha cheia representa o ajuste teórico, feito através do circuito RC, e os pontos representam os dados experimentais.

Cada semicírculo é representado por um circuito, composto por um resistor (R), e um elemento de fase constante (CPE), ligados em paralelo, como discutido no Capítulo 2, o CPE possui características semelhantes ao do capacitor, e sua utilização é bastante conveniente em casos onde o semicírculo aparece descentralizado [23].

Através desse ajuste pode-se prever a resistência elétrica do grão ( $R_g$ ), do contorno de grão ( $R_{cg}$ ), e a resistência dos cabos elétricos ( $R_s$ ), utilizados no equipamento, assim como a resistência total da amostra.

As Figuras 4.10 a 4.13, apresentam os ajustes das amostras de  $\text{ZrO}_2$  - 6%mol CaO,  $\text{ZrO}_2$  - 8%mol CaO e  $\text{ZrO}_2$  - 10%mol CaO a aproximadamente 350, 400, 450 e 500°C, e seus respectivos circuitos equivalentes.

Os valores obtidos para a resistência elétrica do grão ( $R_g$ ), do contorno de grão ( $R_{cg}$ ), e total ( $R_t$ ) dessas amostras, são apresentados na Tabela 4.3.

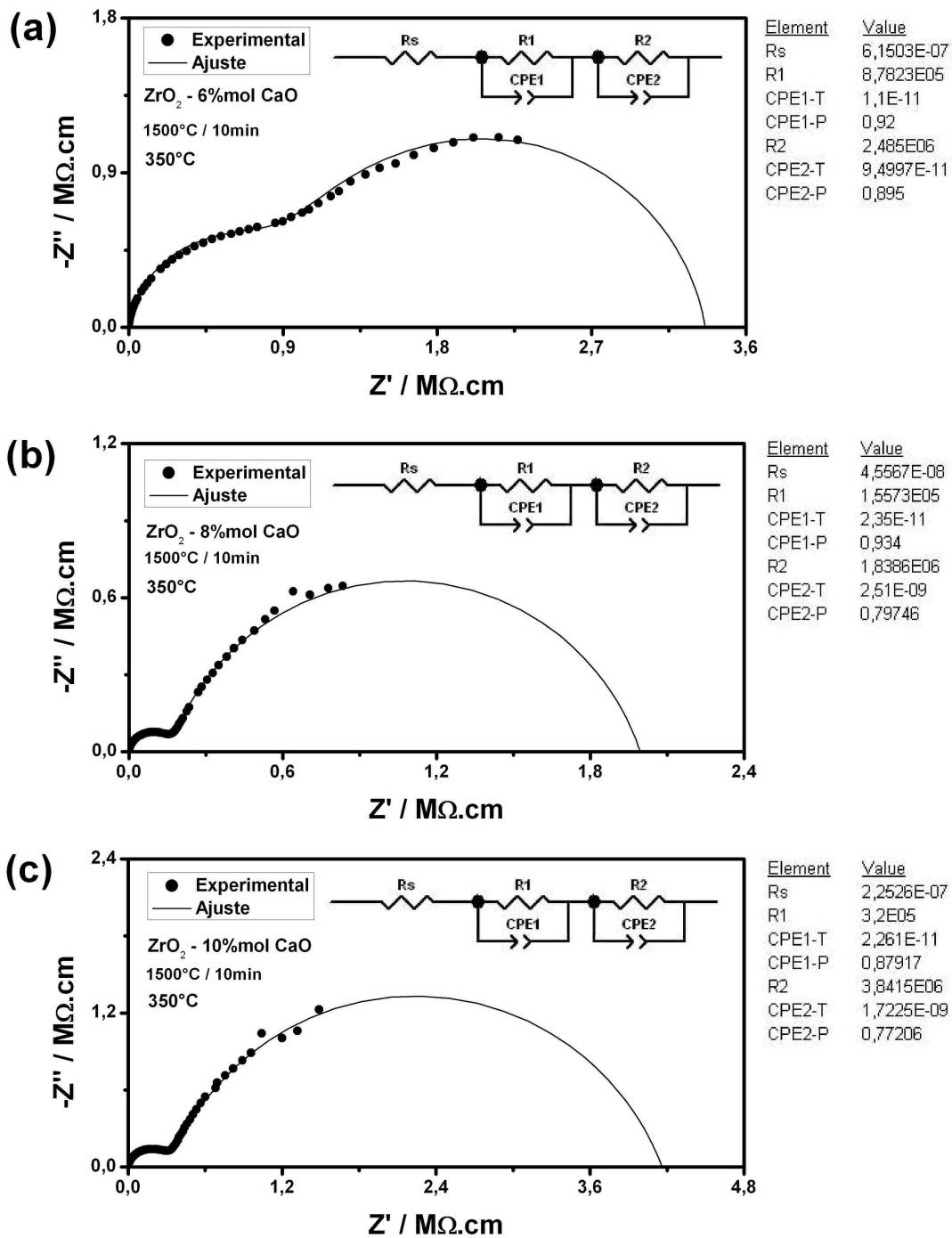


Figura 4.10: Diagrama de impedância da amostra: (a) ZrO<sub>2</sub> - 6% mol CaO, (b) ZrO<sub>2</sub> - 8% mol CaO e (c) ZrO<sub>2</sub> - 10% mol CaO, sinterizada a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente 350°C.

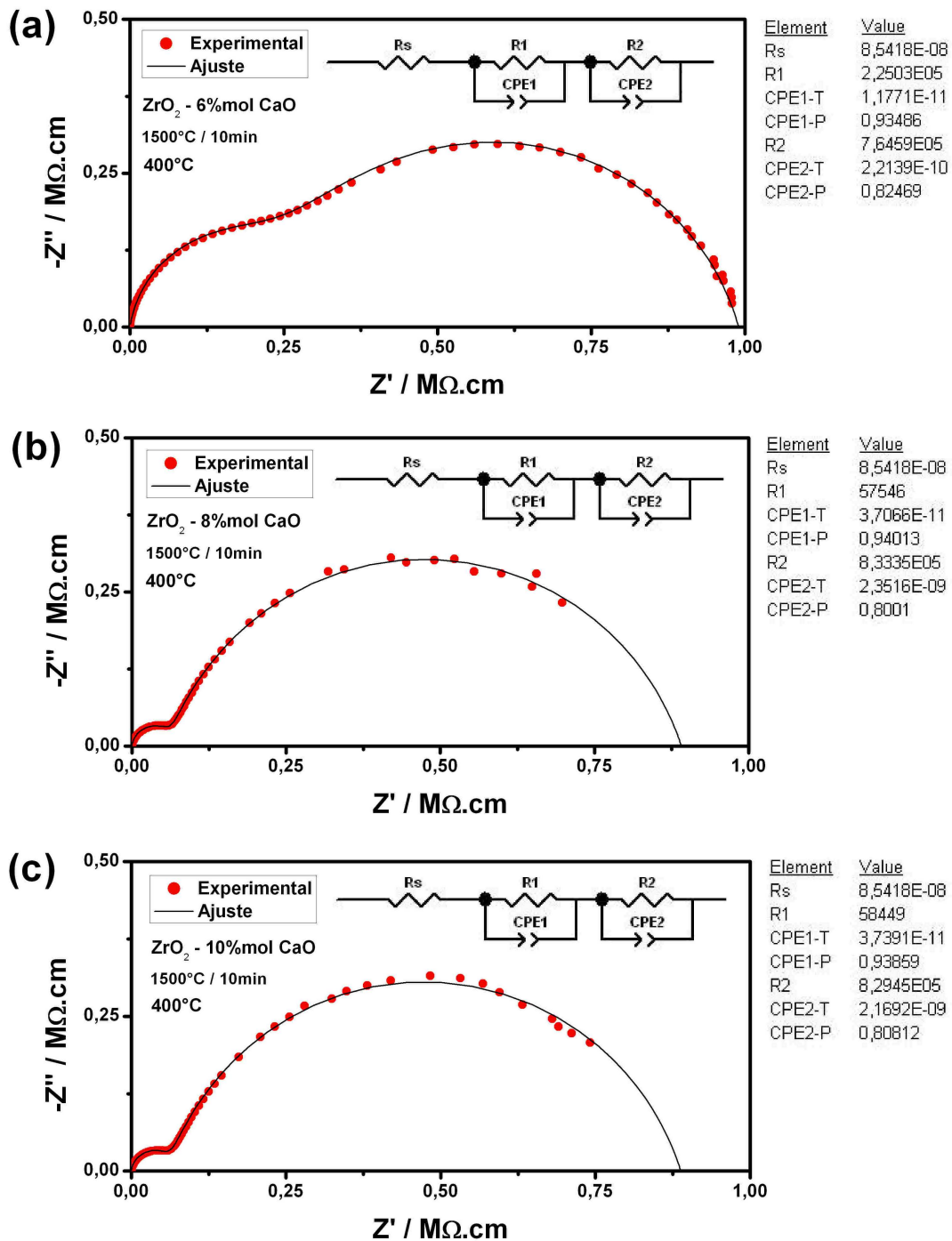


Figura 4.11: Diagrama de impedância da amostra: (a) ZrO<sub>2</sub> - 6% mol CaO, (b) ZrO<sub>2</sub> - 8% mol CaO e (c) ZrO<sub>2</sub> - 10% mol CaO, sinterizada a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente 400°C.

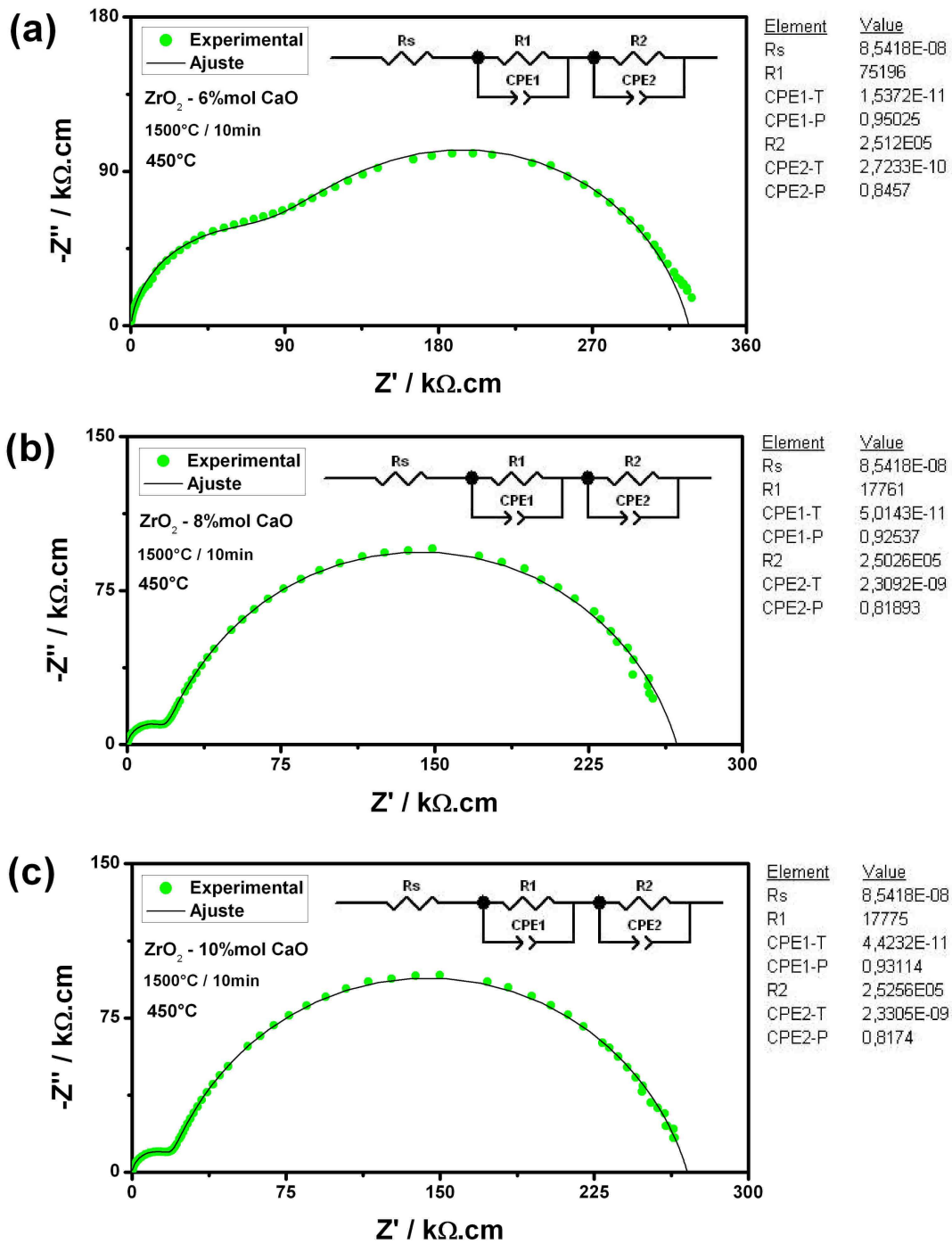


Figura 4.12: Diagrama de impedância da amostra: (a)  $ZrO_2$  - 6% mol CaO, (b)  $ZrO_2$  - 8% mol CaO e (c)  $ZrO_2$  - 10% mol CaO, sinterizada a  $1500^\circ C/10min$  (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente  $450^\circ C$ .

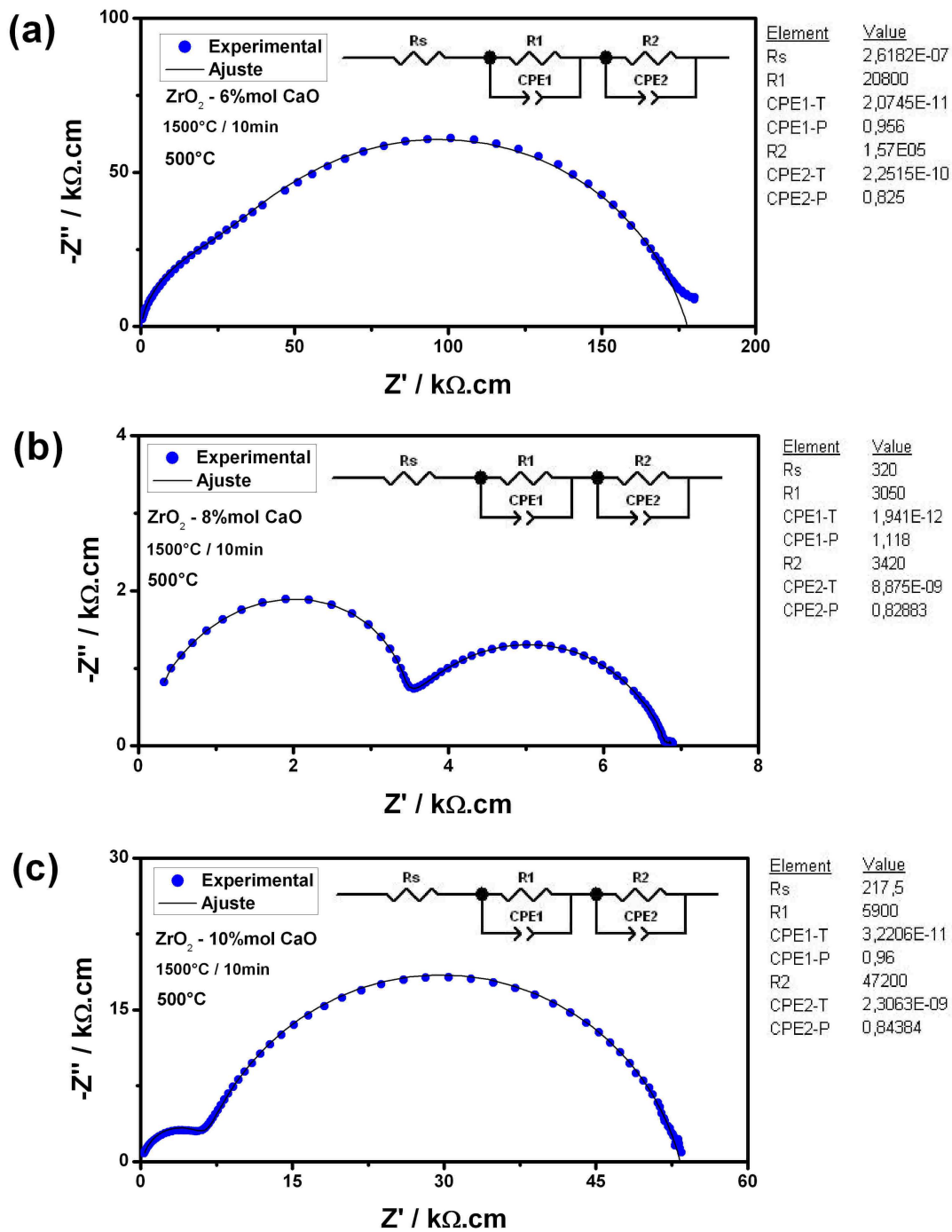


Figura 4.13: Diagrama de impedância da amostra: (a) ZrO<sub>2</sub> - 6% mol CaO, (b) ZrO<sub>2</sub> - 8% mol CaO e (c) ZrO<sub>2</sub> - 10% mol CaO, sinterizada a 1500°C/10min (sinterização rápida, "fast-firing"): a aproximadamente 500°C.

Tabela 4.3: Valores da resistência elétrica do grão ( $R_g$ ), do contorno de grão ( $R_{cg}$ ), e total ( $R_t$ ) das amostras de  $ZrO_2$  - 6%mol CaO,  $ZrO_2$  - 8%mol CaO e  $ZrO_2$  - 10%mol CaO, para as temperaturas de aproximadamente 350, 400, 450 e 500°C, em Ohms ( $\Omega$ ).

<b>350°C</b>			
<b>Amostras</b>	<b><math>R_g</math></b>	<b><math>R_{cg}</math></b>	<b><math>R_t</math></b>
$ZrO_2$ - 6% mol CaO	$8,78 \times 10^5$	$2,48 \times 10^6$	$3,36 \times 10^6$
$ZrO_2$ - 8% mol CaO	$1,55 \times 10^5$	$1,84 \times 10^6$	$1,99 \times 10^6$
$ZrO_2$ - 10% mol CaO	$3,20 \times 10^5$	$3,84 \times 10^6$	$4,16 \times 10^6$
<b>400°C</b>			
<b>Amostras</b>	<b><math>R_g</math></b>	<b><math>R_{cg}</math></b>	<b><math>R_t</math></b>
$ZrO_2$ - 6% mol CaO	$2,25 \times 10^5$	$7,64 \times 10^5$	$9,89 \times 10^5$
$ZrO_2$ - 8% mol CaO	$5,75 \times 10^4$	$8,33 \times 10^5$	$8,90 \times 10^5$
$ZrO_2$ - 10% mol CaO	$5,84 \times 10^4$	$8,29 \times 10^5$	$8,87 \times 10^5$
<b>450°C</b>			
<b>Amostras</b>	<b><math>R_g</math></b>	<b><math>R_{cg}</math></b>	<b><math>R_t</math></b>
$ZrO_2$ - 6% mol CaO	$7,52 \times 10^4$	$2,51 \times 10^5$	$3,26 \times 10^5$
$ZrO_2$ - 8% mol CaO	$1,77 \times 10^4$	$2,50 \times 10^5$	$2,67 \times 10^5$
$ZrO_2$ - 10% mol CaO	$1,78 \times 10^4$	$2,52 \times 10^5$	$2,70 \times 10^5$
<b>500°C</b>			
<b>Amostras</b>	<b><math>R_g</math></b>	<b><math>R_{cg}</math></b>	<b><math>R_t</math></b>
$ZrO_2$ - 6% mol CaO	$2,08 \times 10^4$	$1,57 \times 10^5$	$1,78 \times 10^5$
$ZrO_2$ - 8% mol CaO	$3,05 \times 10^3$	$3,42 \times 10^3$	$6,47 \times 10^3$
$ZrO_2$ - 10% mol CaO	$5,90 \times 10^3$	$4,72 \times 10^4$	$5,31 \times 10^4$



O gráfico da resistividade elétrica total (resistividade obtida pelo ajuste no diagrama de impedância, eixo real  $Z'$ ) em função da concentração molar do CaO medidos a aproximadamente  $500^{\circ}\text{C}$ , é apresentado na Figura 4.14. Observa-se que a amostra contendo 8 %mol CaO é a que apresenta a menor resistividade elétrica dentre as amostras estudadas nesse trabalho.

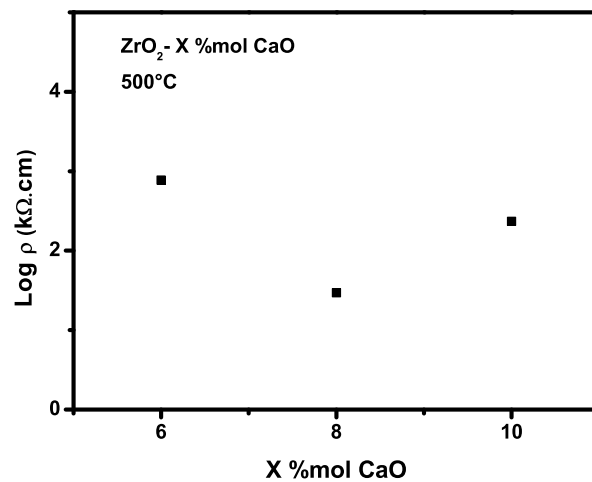


Figura 4.14: Resistividade elétrica em função da concentração molar de CaO medido a aproximadamente  $500^{\circ}\text{C}$ .

Além disso, para diferentes temperaturas de medidas pode se obter a curva de Arrhenius da resistividade elétrica. A Figura 4.15 apresenta as curvas de Arrhenius para resistividade do grão e do contorno de grão das amostras de  $\text{ZrO}_2$  - 6%mol CaO,  $\text{ZrO}_2$  - 8%mol CaO e  $\text{ZrO}_2$  - 10%mol CaO.

A partir da curva de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação  $E$ , mostrada na Tabela 4.4, para as componentes intra e intergranulares que correspondem ao grão e contorno de grão pela equação  $\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$ , onde  $\rho$  é a resistividade

em uma temperatura absoluta  $T$ ,  $\rho_0$  é um fator pré-exponencial,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

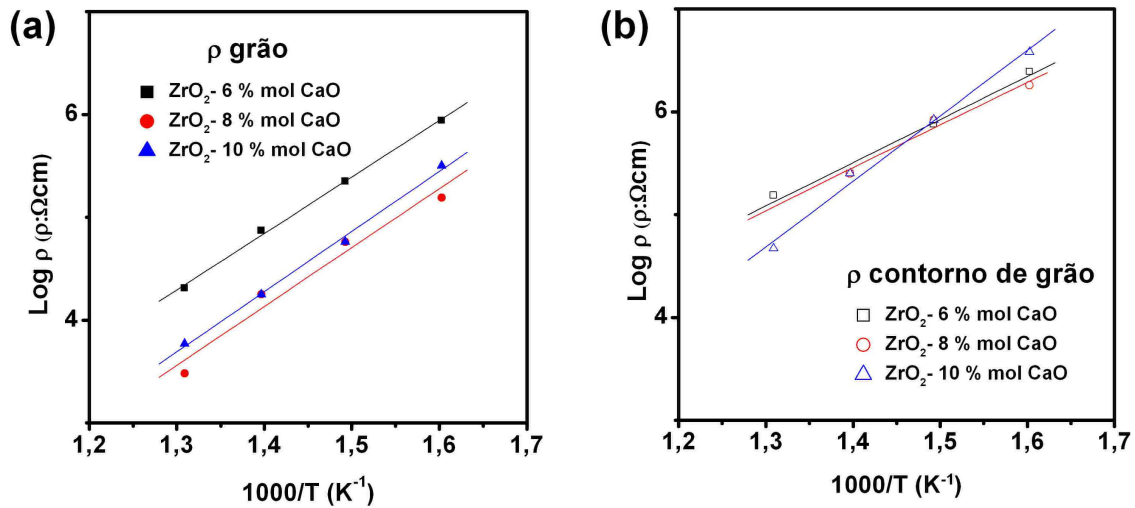


Figura 4.15: Gráfico de Arrhenius para: (a) resistividade do grão e (b) do contorno de grão das amostras,  $ZrO_2$ -6%mol CaO,  $ZrO_2$ -8%mol CaO e  $ZrO_2$ -10%mol CaO, sinterizadas por fast-firing.

Tabela 4.4: Energia de ativação térmica das resistividades intragranulares (grãos) e intergranulares (contorno de grão).

Amostras	$E_g$	$E_{cg}$
$ZrO_2$ - 6%mol CaO	0,47	0,36
$ZrO_2$ - 8%mol CaO	0,49	0,36
$ZrO_2$ - 10%mol CaO	0,50	0,55

# Capítulo 5

## Conclusões e perspectivas

"O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes."

*Cora Coralina*

## 5.1 Conclusões

A síntese das amostras pelo método químico de gelificação-combustão se mostrou altamente eficaz na produção de soluções sólidas nanoestruturadas. Obtendo soluções com partículas de tamanho da ordem de 11 a 17 nm.

Todas as cerâmicas sinterizadas pelo método convencional (1500°C/2h), apresentaram a presença da fase monoclinica.

O processo de sinterização por "fast-firing" se mostrou eficaz, na retenção da fase tetragonal para as amostras de  $\text{ZrO}_2 - 6\% \text{mol CaO}$  e  $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{mol CaO}$ .

De acordo com os ajustes teóricos, o modelo Brick-Layer, está em concordância com os dados experimentais.

A cerâmica de  $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{mol CaO}$ , sinterizada por "fast-firing" foi a que apresentou menor resistividade total, em relação as amostras analisadas.

## 5.2 Perspectivas de trabalhos futuros

Como perspectivas para trabalhos futuros, alguns pontos são sugeridos:

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para confirmar o tamanho de partícula apresentadas por essas cerâmicas.

Determinação dos parâmetros de rede através do refinamento de estrutura pelo método de Rietveld.

Realização das medidas elétricas em temperaturas mais elevadas, cerca de 600°C a 1000°C, que é a faixa de temperatura de operação das células a combustível.

# Referências

- [1] M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 7603.
- [2] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi and M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 17-24.
- [3] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, K. Kohno, *Journal of Materials Science*, **25** (1990) 2805-2808.
- [4] W. E. Lee and W. M. Rainforth, *Ceramic Microstructures: Property Control by Processing*, Chapman and Hall, London, 1994.
- [5] R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea and N. E. Walsøe de Reca, *Defects and Diffusion Forum*, **177-178** (1999) 1-26.
- [6] M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana and M. Yoshimura, *Physical Review B* **51** (1995) 8018.
- [7] I. O. Fábregas, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, M. C. A. Fantini, A. F. Craievich and R. J. Prado, *J. Appl. Cryst.* (2008). **41**, 680-689.

- 
- [8] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, M. F. Bianchetti, M. E. Fernández de Rapp, N. E. Walsöe de Reca, *Matéria*. **8** (2003) 213-221.
- [9] D. G. Lamas, R. E. Juárez, A. Caneiro, N. E. Walsöe de Reca, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 1199-1207.
- [10] E. N. S. Muccillo, R. C. Buisa Neto, S. K. Tadokoro, R. Muccillo, *Cerâmica* **52** (2006) 207-214.
- [11] D. G. Lamas, N. E. Walsöe de Reca, *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 5563-5567.
- [12] G. E. Lascalea, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de General San Martín, (2004).
- [13] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [14] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics, Series in Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing, London, 2003.
- [15] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol.1. Academic Press, San Diego, USA, 2000.
- [16] C. Piconi, G. Maccauro, *Biomaterial* **20** (1999) 1-25.
- [17] P. P. Rout, *Thesis*, National Institute of Technology Rourkela, (2009).
- [18] I. O. Fábregas, *Tesis Doctoral*, Universidad de Buenos Aires, (2008).

- [19] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi and M. Yoshimura, *Acta Cryst* **B50** (1994) 663-672.
- [20] W. D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering, An Introduction*, Seventh Edition. John Wiley & Sons. Inc., 2007.
- [21] C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**: 301-303, (1950).
- [22] D. Z. Florio, *Dissertação de Mestrado*, IPEN-USP, São Paulo, SP, (1998).
- [23] Z. S. Macêdo, *Tese de Doutorado*, IFSC-USP, São Carlos, SP, (2003).
- [24] R. S. Silva, *Tese de Doutorado*, IFSC-USP, São Carlos, SP, (2006).
- [25] N. W. Ascroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, Inc., 1976.
- [26] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. John Wiley & Sons. Inc., 1996.
- [27] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids, Volume I, Structure and Dynamics*, Springer, 2007.
- [28] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*, Elsevier, Inc., New York, 2004.
- [29] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. Inc., 2003.
- [30] R. E. V. Grieken, A. A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.



- [31] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedade*, Hermus, 2007.
- [32] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- [33] J. J. B. Cardoso, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, RJ, (2005).
- [34] A. Guinier, *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1963.
- [35] J. L. B. Faria, *Dissertação de Mestrado*, U.F.C., Fortaleza, (2000).
- [36] E. Smith and G. Dent *Modern Raman Spectroscopy A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
- [37] J. F. Teixeira, *Dissertação de Mestrado*, UnB, Brasília-DF, (2008).
- [38] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2.ed., São Paulo, Editora UNESP, 2008.
- [39] G. Turrell and J. Corset, *Raman Microscopy: Developments and Applications*. Academic Press, London, 1996.
- [40] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment and Applications*, Second edition. John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, 2005.

- [41] J. A. Rodrigues and M. F. García, *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, 2007.
- [42] H. P. Oliveira, *Tese de Doutorado*, UFPE, Recife, PE, (2004).
- [43] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro e R. Hessel, *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino, Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.30, n.4, 4504, 2008.
- [44] H. P. Oliveira, *Tese de Doutorado*, UFPE, Recife, PE, (2004).
- [45] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 2657.
- [46] S. K. Saha and P. Pramanik, *Ceramic Transactions* **94** (1995) 123.
- [47] M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuma and M. Yoshimura, *Journal of Materials Research* **11** (1996) 1410.
- [48] E. Zhou, S. Bhaduri and S. B. Bhaduri, *Ceramic Engineering Science Proceedings* **18** (1997) 653.
- [49] G. S. Ribeiro, *Dissertação de Mestrado*, UFMT, Cuiabá, (2009).
- [50] G. E. Lascalea, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de General San Martín, República Argentina, (2004).
- [51] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* **47** (2001) 302.
- [52] H. Fujimori, M. Yashima, S. Sasaki and M. Kakibana, *Physical Review B* **64** (2001) 134104.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)