INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Projeto, Construção e Testes de um Sistema de Medidas
Elétricas e Estudo de Compósitos de Zircônia-Ítria e Nitreto
de Titânio.**

Paulo Sérgio Martins da Silva

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

**Orientador:
Dr. Fabio Coral Fonseca**

Versão Corrigida

Versão original disponível no IPEN

São Paulo

2015

Dedico este
trabalho à:

A minha esposa Rosana, e as meus filhos Barbara, Ana Julia e Mateus,
obrigado pelo amor e compreensão pelo tempo que deixamos de estar juntos...

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca pela confiança, ensinamentos, amizade e pela ótima orientação.

Ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos, coordenador do Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP pelo apoio e incentivo, assim como a todos os amigos do LMM, Sérgio Romero, Marco Antônio, Renato Cohen e Marcelo Lancarotti, que me incentivaram e ajudaram durante este trabalho. Aos amigos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, em especial o pessoal da oficina mecânica, Walter, Carlos, Alan e Celso.

Ao Francisco Tabuti por sua grande ajuda nos laboratórios do Centro de Células Combustíveis e Hidrogênio. Assim como aos demais funcionários e professores do CCCH.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo do CCTM, pela assistência nas análises de microscopia e de DRX.

Ao Prof. Dr. Renato Jardim do IFUSP, pela ajuda e incentivo.

À Prof^a. Dra. Izabel Fernanda Machado do Grupo de Pesquisa de Fenômenos de Superfície - POLI e ao Prof. Dr. Ernesto Govea Alcaide, por me permitir usar o equipamento Spark Plasma. Ao Prof. Dr. Ivan Garcia Fornaris pela inestimável ajuda para fazer minhas amostras no SPS.

Ao Prof. Daniel Z. Florio pela grande contribuição e conselhos neste trabalho.

Ao IPEN, por toda a infraestrutura oferecida, tanto em equipamentos quanto aos profissionais. A todos que me ajudaram direta ou indiretamente durante o meu trabalho.

A toda minha família pelo amor, paciência e incentivo durante todo o meu percurso.

Obrigado Mãe, por sempre confiar em mim e me incentivar.

"Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já têm a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, pra sempre, à margem de nós mesmos".

Fernando Pessoa

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
1. - INTRODUÇÃO	17
1.1 - Objetivo	18
1.2 - Células a combustível.....	18
1.3 - Zircônia - ZrO_2	21
1.3.1 - O sistema $ZrO_2 : Y_2O_3$	23
1.4 - Nitreto de titânio.....	25
1.4.1 - Cinética da Oxidação do Nitreto de Titânio	28
1.5 - Compósitos Cerâmicos	29
1.6 - Propriedades elétricas	30
1.7 - Medidas de resistividade elétrica	33
1.7.1 - Método das quatro pontas de prova.....	34
2. - MÉTODOS E MATERIAIS	36
2.1. - Projeto da câmara porta amostras	36
2.1.1 - Construção da câmara porta amostra	38
2.1.2 - Testes e aferição	42
2.2. - Procedimentos Experimentais	43
2.2.1 - Preparação dos compósitos à base de zircônia e nitreto de titânio	43
2.2.2 - Sinterização	44

2.2.2.1 - Sinterização convencional	45
2.2.2.2 - Sinterização por campo elétrico pulsado - “spark plasma sintering”	45
2.3 - Caracterização dos compósitos à base de zircônia e nitreto de titânio	50
2.3.1 - Densidades geométrica, teórica e aparente.	50
2.3.2 - Dilatometria.....	50
2.3.4 - Difração de Raios X - DRX	51
2.3.5 - Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo – MEV-FEG..	52
2.3.6 - Medidas de resistividade elétrica	52
3. - RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1 - DRX das misturas	55
3.2 - Dilatometria da zircônia-ítria	57
3.3 - Sinterização dos compósitos	59
3.3.1 - Sinterização convencional	59
3.3.2 - “Spark Plasma Sintering”	61
3.4 - Caracterização dos compósitos sinterizados por SPS	62
3.4.1 - Difração de raios X	62
3.4.2 – Análises térmicas	67
3.4.3 - Microscopia eletrônica de varredura	76
3.5 - Medidas Elétricas	85
4 - CONCLUSÃO.....	98
BIBLIOGRAFIA.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema de funcionamento da célula a combustível e suas reações eletroquímicas.	19
Figura 1.2 - Representação das três fases cristalinas da ZrO_2 e os correspondentes grupos espaciais cristalográficos: (a) Cúbico ($Fm\bar{3}m$), (b) tetragonal ($P4_2/nmc$) e (c) monoclinico ($P2_1/c$), [21]...	22
Figura 1.3 - Diagrama das fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, para baixas concentrações de Y_2O_3 , onde ss corresponde a solução sólida, M, T e C às fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente [30].	24
Figura 1.4 - Classificação de elementos formadores de nitretos: intersticiais (A), covalentes (B), intermediários (C), iônicos (D) e nitretos voláteis [31].....	25
Figura 1.5 - Esquema da estrutura cristalina do TiN. As esferas menores (azuis) são íons N e as esferas maiores (verdes) íons Ti. A distância a é 0,4240 nm.	27
Figura 1.6 - Diagrama de fases do nitreto de titânio [36].	28
Figura 1.7 - Gráfico representativo da condutividade elétrica σ em $(\Omega.m)^{-1}$ de uma variedade de materiais à temperatura ambiente.	31
Figura 1.8 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.	34
Figura 2.1 - Desenho da câmara porta amostras com: 1- flanges de aço inox 304L, 2- flanges de alumina, 3- hastes de alumina, 4- mola de nicrotal, 5- guia de alumina $\varnothing$ 12 mm para os contatos elétricos externos, 6- guia de alumina $\varnothing$ 6 mm para os contatos elétricos internos, 7- guia do termopar tipo K, 8- amostra posicionada na base do porta amostra para ser medida, 9- detalhe dos 4 contatos elétricos de platina, item A- detalhe da câmara porta amostras.	37
Figura 2.2 - Usinagem dos flanges em aço inox em um torno mecânico horizontal.	39
Figura 2.3 - Detalhe das peças usinadas e ajustadas para montagem.	39
Figura 2.4 - Detalhe da preparação para soldagem do “feedthrough” no flange superior.....	40
Figura 2.5 - Detalhe do tudo de alumina interno de 6 mm com os furos de ~1mm para passagem dos fios de platina.....	41

Figura 2.6 - Detalhe das peças de alumina sendo montadas e cimentadas.	41
Figura 2.7 - Fluxograma da síntese, processamento e caracterização dos compósitos. Medida de resistividade elétrica 4 pontas de prova dc, DRX, MEV-FEG, SPS, TG/ATD	43
Figura 2.8 - Equipamento “spark plasma sintering”, modelo Dr. Sinter Lab Sries, SPS 1050, fabricado por SPS Syntex Inc.	46
Figura 2.9 - Detalhe da matriz e os punções de grafita.	47
Figura 2.10 - Detalhe da matriz e punções de grafita dentro da câmara a uma temperatura de ~1450 °C.....	47
Figura 2.11 - Detalhe dos parâmetros utilizados: tempo, temperatura, voltagem e corrente na sinterização de uma amostra.	48
Figura 2.12 - Amostras feitas por SPS, com diâmetro de 14 mm e espessura de ~ 1 mm.....	49
Figura 2.13 - Câmara porta amostras construída em inconel 600	52
Figura 2.14 - Detalhe do forno resistivo com a nova câmara porta amostra para medidas elétricas inserida (a) e em (b) a câmara porta amostras cerâmica.	53
Figura 2.15 - Exemplo de uma amostra, na forma de barra, para medidas elétricas com quatro pontas de prova.	54
Figura 3.1 - Difratomogramas de raios X dos compósitos YSZ/TiN após mistura.....	55
Figura 3.2 - Difratomogramas de raios X dos compósitos TZP/TiN após mistura.....	56
Figura 3.3 - Retração linear em função da temperatura dos compactos de zircônia-ítria YSZ e TZP. As linhas tracejadas indicam as temperaturas de máxima taxa de retração.	58
Figura 3.4 - Difratomogramas de raios X das amostras TZP/TiN sinterizadas a 1500°C em forno com fluxo de argônio.	59
Figura 3.5 - Difratomogramas de raios X das amostras YSZ/TiN sinterizadas a 1500 °C em forno com fluxo de argônio.	60
Figura 3.6 - Evolução temporal dos parâmetros de sinterização: deslocamento, temperatura e pressão na sinterização SPS.	61
Figura 3.7 - Difrátograma de raios X dos compósitos YSZ/TiN sinterizados por SPS.	63
Figura 3.8 - Amostra YSZ/25TiN sinterizada por SPS e retificada.....	64
Figura 3.9 - Difrátograma de raios X dos compósitos YSZ/TiN sinterizados por SPS e retificados.	65

Figura 3.10 - Difratoograma de raios X dos compósitos de TPZ/TiN sinterizados por SPS e retificados.	66
Figura 3.11 - Curvas TG/ATD do nitreto de titânio sob fluxo de argônio.	68
Figura 3.12 - Curvas TG/ATD do nitreto de titânio sob fluxo de ar sintético.	69
Figura 3.13 - Curvas de TG/ATD do compósito YSZ/25TiN sob fluxo de ar sintético.	70
Figura 3.14 - Curvas de TG/ATD do compósito YSZ/50TiN sob fluxo de ar sintético.	72
Figura 3.15 - Curvas termogravimétricas do compósito YSZ/75TiN com fluxo de ar sintético.	73
Figura 3.16 - Curvas de TG/ATD do compósito TPZ/25TiN sob fluxo de ar sintético.	74
Figura 3.17 - Curvas de TG/ATD dos compósitos de TZP/75TiN com fluxo de ar sintético.	75
Figura 3.18 - Imagens MEV-FEG da zircônia estabilizada com ítria: (a, c) YSZ e (b, d) TZP.....	77
Figura 3.19 - Imagens MEV-FEG dos compósitos a) YSZ/25TiN, (b) YSZ/75TiN, (c) TPZ/25TiN, d)TZP/75TiN.....	78
Figura 3.20 - (a) Imagem MEV-FEG do compósito YSZ/50TiN. Espectros EDS das regiões 1 (b) e 2 (c) indicadas em (a).....	79
Figura 3.21 - (a) Imagem MEV-FEG do compósito TZP/50TiN. Espectros EDS das regiões 1 (b) e 2 (c) indicadas em (a).....	79
Figura 3.22 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) YSZ/25TiN, (b) YSZ/50TiN e (c) YSZ/75TiN.....	80
Figura 3.23 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) TZP/25TiN, (b) TZP/50TiN e (c) TZP/75TiN.	81
Figura 3.24 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) YSZ/25TiN, (b) YSZ/50TiN e (c) YSZ/75TiN.....	83
Figura 3.25 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) TZP/25TiN, (b) TZP/50TiN e (c) TZP/75TiN.	84
Figura 3.26 - Gráfico Arrhenius da YSZ ao ar medida com a câmara porta amostra cerâmica e medidas de referência [53].....	85
Figura 3.27 – Dependência da resistividade elétrica com a temperatura dos compósitos YSZ/TiN sob fluxo de argônio	87

Figura 3.28 - Dependência da resistividade elétrica com a temperatura dos compósitos TZP/TiN sob fluxo de argônio.....	88
Figura 3.29 - Gráfico das medidas de condutividade elétrica feitas à 30 °C, 400 °C, 600 °C e 850 °C dos compósitos de YSZ/TiN e TZP/TiN.	89
Figura 3.30 - Ciclo (aquecimento/resfriamento) das medidas de resistividade elétrica do compósito de YSZ/25TiN.....	92
Figura 3.31 - DRX do compósito YSZ/25TiN após medidas de resistividade elétrica 4 pontas dc.....	94
Figura 3.32 - Ciclos (aquecimento/resfriamento) das medidas de resistividade elétrica do compósito de YSZ/75TiN.....	95
Figura 3.33 - DRX do compósito YSZ/75TiN após medidas de resistividade elétrica 4 pontas dc.	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Propriedades do TiN a temperatura ambiente [34]	26
Tabela 2.1 - Peso, espessura e diâmetro das amostras sinterizadas por SPS	49
Tabela 3.1 - Parâmetros de rede e densidade para as fases YSZ, TPZ e TiN.....	57
Tabela 4.1 - Parâmetros de rede (a, c), densidade aparente (d), densidade teórica das amostras (d_T) e densidade relativa (d/d_T).....	67
Tabela 5.1 - Condutividade elétrica da ZrO_2 /TiN	90

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

SOFC	“Solid oxide fuel cell” – célula a combustível de óxido sólidos
PEM	“Proton exchange membrane fuel cells” – célula a combustível a membrana trocadora de prótons
Al₂O₃	Alumina– óxido de alumínio
Zr	Zircônio
ZrO₂	Zircônia – óxido de zircônio
YSZ	“Yttrium-Stabilized Zirconia” – zircônia estabilizada com ítrio
TZP	“Tetragonal Zirconia Polycrystal” – zircônia tetragonal policristalina
TiN	Nitreto de Titânio
Y₂O₃	Ítria - óxido de ítrio
TiO₂	Titânia - óxido de titânio
SPS	“Spark Plasma Sintering” – sinterização por plasma pulsado
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
CFC	Rede cúbica de face centrada
CCC	Rede cúbica de corpo centrado
ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
ASTM	“American Society for Testing and Materials”
CCCH	Centro de Células a Combustível e Hidrogênio
GPIB	“Interface General Purpose Interface Bus”
TG	Análise Termogravimétrica
ATD	Análise Térmica Diferencial
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

RESUMO

Neste trabalho de mestrado são descritos o projeto, a montagem e os testes de funcionamento de uma câmara porta amostra para medidas elétricas de quatro pontas de prova dc. A estrutura da câmara porta amostra é em material cerâmico, que garante a estabilidade física e química do sistema, prolongando sua vida útil e melhorando a qualidade das análises realizadas. Este sistema permite a realização de medidas elétricas de diferentes materiais desde a temperatura ambiente até ~1500 °C em ampla faixa de pressões parciais de oxigênio. A funcionalidade da câmara porta amostras foi avaliada por meio da comparação de medidas da dependência da resistividade elétrica com a temperatura de amostras de zircônia estabilizada com ítria. Visando à aferição e a aplicação deste sistema de medidas elétricas, foram fabricados e caracterizados compósitos à base de zircônia estabilizada com ítria e nitreto de titânio, obtidos pela técnica de sinterização por plasma pulsado ("spark plasma sintering", SPS). As propriedades gerais destes compósitos foram investigadas por meio de análises térmicas, difratometria de raios X (DRX) e medidas elétricas de quatro pontas de prova dc, usando o sistema construído. As análises das amostras dos compósitos à base de zircônia e TiN mostraram que a técnica SPS produz amostras densas, sem reação entre as fases ou degradação do TiN por oxidação. As amostras com adição de TiN apresentaram comportamento metálico da resistividade elétrica, evidenciando a percolação do nitreto na matriz de zircônia para frações volumétricas ≤ 27 vol.%. Medidas de resistividade elétrica combinadas com análises térmicas e de DRX foram usadas para monitorar a oxidação do TiN nos compósitos em altas temperaturas. As amostras produzidas apresentam propriedades promissoras para aplicações de alta temperatura que requeiram elevada condutividade elétrica.

Palavras chaves: medidas elétricas, compósitos cerâmicos, materiais para aplicações de alta temperatura

ABSTRACT

This study describes the design, construction, and tests of a sample holder for four-probe dc electrical measurements. The structural parts of the sample holder are built using ceramic material (alumina) that ensures physical and chemical stability, prolonging its use and the quality of experiments. The sample holder allows electrical measurements from room temperature up to ~1500 °C in a wide range of oxygen partial pressures. The functionality of the constructed sample holder was assessed by comparing measurements of the temperature dependence of the electrical resistivity of yttria-stabilized zirconia samples. To further explore the capabilities of the measuring apparatus, samples of high-temperature composites based on yttria-stabilized zirconia and titanium nitride were prepared by spark plasma sintering (SPS). The general properties of these composites were investigated by thermal analysis, X-rays diffraction (XRD), and four-probe dc electrical measurements. The study of the composites showed that SPS resulted in dense samples with no detected reaction between phases and free from TiN oxidation. Samples with TiN addition displayed metallic behavior of the electrical resistivity, evidencing that the nitride attained the percolation threshold in the oxide matrix at volume fractions ≤ 27 vol.%. Electrical measurements combined with thermal analysis and XRD were used to monitor the oxidation of TiN at high temperature. The studied composites show good properties indicating that it is a promising material for high temperature applications that require high electrical conductivity.

Keywords: electrical measurements, ceramic composites, high-temperature materials

1.- INTRODUÇÃO

A busca e desenvolvimento de novos materiais caminham lado a lado com o desenvolvimento de melhores equipamentos para sintetizar, processar e caracterizar estes novos componentes. O desenvolvimento de equipamentos para suporte tecnológico nos laboratórios é de suma importância para obter uma melhor qualidade nos resultados de pesquisas.

Este trabalho mostra o projeto, construção e uso de um sistema de medidas elétricas de quatro pontas de prova que faz medidas em variadas temperaturas com atmosfera controlada. Neste sistema, que tem como componente foco deste trabalho uma câmara porta amostra construída em cerâmica, são estudadas as propriedades elétricas de diversos materiais, principalmente cerâmicas. Este equipamento, utilizado em conjunto com um forno resistivo e um analisador de impedância ou ponte de resistência, permite o estudo das propriedades elétricas em amplas faixas de temperatura (normalmente da temperatura ambiente até ~1500 °C), pressão parcial de oxigênio (atmosferas redutoras e oxidantes), frequência e amplitude do sinal elétrico aplicado.

O sistema de medidas elétricas em operação no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN é capaz de realizar medidas até ~800 °C. O porta amostra deste sistema foi construído com a liga metálica Inconel 600. O Inconel® (níquel-cromo-ferro) 600 é de uma família de superligas de níquel austenítico à base de cromo [1]. Entretanto, as condições extremas de temperatura e atmosfera às que o Inconel é exposto repetidamente no sistema de medidas elétricas levam a degradação da liga metálica e que pode gerar contaminações nas amostras investigadas.

No novo porta amostras desenvolvido neste trabalho de mestrado foram substituídas as peças feitas em Inconel por peças fabricadas em alumina (Al_2O_3) [2]. A substituição da liga metálica por componentes cerâmicos tem por objetivo: a realização de medidas elétricas em temperaturas até 1500 °C (que serão, em princípio, limitadas pelo forno), diminuir custos e aumentar a resistência física e

INTRODUÇÃO

química, prolongando a vida útil do sistema e melhorando a qualidade das análises realizadas.

A utilização desta câmara porta amostra será avaliada em testes iniciais de medidas de transporte elétrico de materiais cerâmicos para aplicações em altas temperaturas. Entre estes materiais destacam-se os materiais para aplicação em dispositivos eletroquímicos de alta temperatura, como para geração de energia elétrica nas células a combustível de óxidos sólidos.

1.1 - Objetivo

O objetivo principal deste trabalho de mestrado é desenvolver um porta amostra para um sistema de medidas elétricas resistente a altas temperaturas e atmosfera oxidante; aumentando consideravelmente a vida útil do sistema e as possíveis aplicações para o estudo e desenvolvimento de novos materiais de dispositivos eletroquímicos de altas temperaturas, e outras áreas tecnológicas nas quais as propriedades elétricas em altas temperaturas são importantes. Como exemplo de materiais, serão estudados compósitos à base de zircônia-ítria e nitreto de titânio.

1.2 - Células a combustível

Um dos dispositivos eletroquímicos considerados para geração de energia de maneira mais sustentável é a célula a combustível. Célula a combustível é um dispositivo que converte eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade; é, essencialmente, uma bateria que fornece corrente elétrica por meio da alimentação contínua de combustível. Em outras palavras, é uma bateria na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem como locais para a reação entre combustível e oxidante. Células a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot [3,4].

Na **Figura 1.1**, é mostrado um esquema de uma célula a combustível, neste caso foi escolhido o hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante.

INTRODUÇÃO

Figura 1.1 - Esquema de funcionamento da célula a combustível e suas reações eletroquímicas.

Esta conversão de energia química de um combustível em energia elétrica e calor, ocorre por meio de duas semi-reações eletroquímicas nos eletrodos, separados por um eletrólito apropriado. As semi-reações são a oxidação de um combustível no anodo e a redução de um oxidante no catodo. Com os combustíveis usuais, hidrogênio e oxigênio, tem-se a formação de água e produção de calor, além da liberação de elétrons que geram o trabalho elétrico no circuito externo.

As vantagens das células a combustível dependem, entretanto, de como os combustíveis utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio [5]. Toda célula a combustível é composta de uma sequência (empilhamento) de unidades, cada uma com quatro componentes básicos: o eletrólito, o eletrodo para o ar (catodo), o eletrodo para o combustível (anodo) e o interconector.

Muitos tipos de células a combustível foram desenvolvidos, sendo as células classificadas, geralmente, de acordo com o tipo de eletrólito. Os dois principais tipos de dispositivos em desenvolvimento são:

INTRODUÇÃO

1. Célula a combustível de membrana trocadora de prótons, ou célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEM), operacional na faixa de temperatura 60 - 80 °C;
2. Célula a combustível de óxido sólido (SOFC, "Solid Oxide Fuel Cell"), operacional com praticamente qualquer combustível por causa da alta temperatura de operação (inicialmente 1000 °C e, mais recentemente, na faixa de 500 - 800 °C) [6]. Os desenvolvimentos pretendidos neste trabalho são associados à tecnologia SOFC.

As SOFC's são os dispositivos conhecidos mais eficientes para a conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica [7].

Uma SOFC consiste basicamente de dois eletrodos porosos (o anodo e o catodo) separados por um eletrólito denso. O combustível (por exemplo: hidrogênio, metano ou etanol) em contato com o anodo é oxidado liberando elétrons para um circuito externo. O oxidante (ar, oxigênio) em contato com o catodo é reduzido, capturando elétrons do circuito externo. Esse fluxo de elétrons (do anodo para o catodo) através do circuito externo é a corrente elétrica gerada [7, 8, 9, 10, 11]. Os eletrólitos mais utilizados em SOFC's são à base de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), visto que essas cerâmicas apresentam alta condutividade iônica (íons O^{2-}) e estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras. Para os eletrodos é comum o emprego de materiais que apresentem condução mista, iônica e eletrônica, e alta atividade catalítica; por exemplo, o anodo "estado da arte" é o compósito YSZ – níquel [7, 8, 9, 10, 11]. Nesses compósitos, a zircônia-ítria é o condutor iônico (mesmo material do eletrólito), e o Ni tem a função de catalisar a reação de oxidação do combustível e permitir o transporte eletrônico. Atualmente o material tradicional utilizado no cátodo é a manganita de lantânio dopada com estrôncio, $(La,Sr)MnO_3$ (LSM) [12, 13, 14]. Entretanto, outros materiais têm sido estudados, como por exemplo, a família de condutores mistos $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ e uma grande variedade de composições alternativas incluindo $(Sm,Sr)CoO_3$ e $(Ba,Sr)(Co,Fe)O_3$ [14].

Comparada com os métodos convencionais de geração de energia, e mesmo com outros tipos de células a combustível, as SOFC's apresentam diversas vantagens como: alta eficiência [6] – já que este dispositivo converte diretamente a energia química do combustível em energia elétrica e, portanto, sua eficiência de conversão não está sujeita aos limites do ciclo de Carnot; [7]

INTRODUÇÃO

construção modular, permitindo o projeto de dispositivos para diferentes tipos de aplicação; [8] potencial para co-geração de energia elétrica e calor; utilização de metais não preciosos (baixo custo se comparado às células do tipo PEM); ausência de componentes no estado líquido (eliminando problemas de corrosão e permitindo a produção de componentes com formas mais adequadas); possibilidade de reforma interna de diferentes combustíveis, já que as altas temperaturas de operação ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) resultam em altas velocidades na cinética de reações de reforma [6, 9, 10, 11].

Entretanto as SOFC's apresentam algumas desvantagens. A alta temperatura de operação, responsável por algumas das principais vantagens da SOFC, impõe severas restrições na seleção de materiais e induz degradações. Neste dispositivo, é necessário que todos os componentes possuam estabilidade química a altas temperaturas e coeficientes de expansão térmica compatíveis para se evitar tensões mecânicas [4]. A seleção e processamento restritos dos materiais envolvidos resultam em um alto custo. Estas características incentivam a busca por novos processos e o desenvolvimento de novos materiais.

1.3 - Zircônia - ZrO_2

Neste trabalho de mestrado o eletrólito sólido à base de zircônia foi escolhido como material padrão para os testes iniciais da câmara porta amostra de medidas elétricas.

O óxido de zircônio, ou zircônia (ZrO_2), é encontrado principalmente em minerais, na forma de badeleíta 80 a 90% de ZrO_2 com TiO_2 , SiO_2 e Fe_2O_3 como impurezas majoritárias [15] e na zirconita, mineral presente no Brasil, composto de aproximadamente 67% de ZrO_2 , 23% de SiO_2 . Entretanto, devido à ocorrência muito comum e ao preço, o mineral de zircônio pode ser obtido por origem química, cuja produção é determinada em função da pureza do Zr desejado. A maioria dos materiais contendo zircônia usada em cerâmica é extraída quimicamente do minério. Todas as zircônias comerciais costumam ter ~2% de háfnio [16].

A zircônia não dopada é polimórfica, apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até $1173\text{ }^{\circ}\text{C}$), tetragonal (até $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$) e cúbica com sua

INTRODUÇÃO

estabilidade até a temperatura de fusão (2680 °C). A literatura também cita uma fase de estrutura cristalina ortorrômbica estável a altas pressões [17, 18].

Quando a zircônia é submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento, há a transformação de fases. A representação das fases são mostradas na **Figura 1.2**, [18, 19].

A transformação da fase monoclinica para tetragonal, conhecida como transformação martensítica, leva a um aumento de volume de ~3 a 5% durante o resfriamento [19]. O não acomodamento das tensões geradas pela expansão volumétrica gera micro trincas, que resultam em uma grande diminuição da resistência mecânica das cerâmicas, tornando o seu uso impossível em aplicações em que há aumento de temperatura no processo [20].

Figura 1.2 - Representação das três fases cristalinas da ZrO_2 e os correspondentes grupos espaciais cristalográficos: (a) Cúbico ($Fm\bar{3}m$), (b) tetragonal ($P4_2/nmc$) e (c) monoclinico ($P2_1/c$), [21].

A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (CFC) (0, 0, 0) e o oxigênio a posição (1/4, 1/4, 1/4). É possível estabilizar a zircônia na fase cúbica ou tetragonal de forma metaestável em temperaturas mais baixas, próximas à temperatura ambiente, através da adição de elementos estabilizantes como o Ce, Ca, Mg, Y entre outros. A concentração desses elementos estabilizantes influencia no comportamento do material [17, 18, 22, 23].

Normalmente, óxidos como MgO, CaO, Y_2O_3 e terras raras são utilizados como agentes estabilizantes da zircônia. Adições de óxidos de terras raras têm mostrado que a estabilização da zircônia favorece a formação de um material de alta tenacidade, com várias aplicações industriais [24]. Com a estabilização a

INTRODUÇÃO

deterioração da zircônia é evitada, pela eliminação da expansão volumétrica da transição de fase tetragonal-monoclínica [25, 26].

O desenvolvimento das cerâmicas à base de zircônia avançou de tal modo que o controle da composição, rota de fabricação, tratamento térmico e usinagem, determinam a microestrutura e propriedades finais.

1.3.1 - O sistema $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é um material que tem sido investigado sistematicamente, visando seu uso em diversas aplicações. A formação da solução sólida de zircônia-ítria tem dupla função: a primeira é estabilizar a fase cristalina cúbica (ou tetragonal) e a segunda é formar vacâncias de oxigênio em concentração proporcional ao teor de ítria [27].

Os materiais cerâmicos à base de zircônia estabilizada com Y_2O_3 possuem combinações únicas de propriedades tais como elevada tenacidade à fratura, estabilidade química, condutividade iônica e biocompatibilidade. Devido a essas características, esses materiais possuem grande potencial para aplicação em diversas áreas.

A estabilização da zircônia pode ser total ou parcial. Se pequenas adições forem realizadas, por exemplo, de 3 - 5% em mol, uma zircônia tetragonal policristalina (TZP) é obtida. A microestrutura à temperatura ambiente é constituída de uma matriz da zircônia tetragonal como fase majoritária. Essas cerâmicas apresentam altas resistência mecânica e tenacidade à fratura [28]. Para formar zircônia totalmente estabilizada (FSZ – “Fully Stabilized Zirconia”/ 8% -YSZ), é necessário adicionar 8 mol% de Y_2O_3 , formando uma estrutura cúbica estável da temperatura ambiente até 2.500 °C.

A característica mais importante do sistema $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ é o decréscimo da temperatura de transformação tetragonal-monoclínica com o aumento da quantidade de ítria (eutetóide a 4,6% mol). Com isso, partículas maiores de zircônia estabilizada podem ficar retidas na forma tetragonal metaestável [16]. Este fato também ocorre no sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, porém não ocorre nos sistemas $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ e $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$.

INTRODUÇÃO

Adicionando ítria à zircônia, a transformação martensítica é inibida. O decréscimo da temperatura de transformação com adição de ítria produz uma menor mudança na temperatura e menos deformação térmica. [29].

Na **Figura 1.3** observa-se as regiões de principal interesse do diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3 : região com a presença de solução sólida cúbica acima de 8% em mol de Y_2O_3 , uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, entre 5 e 7% em mol de Y_2O_3 , a qual só é estável acima de $\sim 550^\circ\text{C}$, uma região com solução sólida tetragonal mais solução sólida cúbica, com traços de solução sólida monoclinica, entre 2 e 5% em mol de Y_2O_3 .

Figura 1.3 - Diagrama das fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , para baixas concentrações de Y_2O_3 , onde ss corresponde a solução sólida, M, T e C às fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente [30].

INTRODUÇÃO

1.4 - Nitreto de titânio

O nitreto de titânio foi escolhido como segunda fase em compósitos cerâmicos estudados neste trabalho de mestrado por suas propriedades térmicas e elétricas, além de sua baixa reatividade com a zircônia.

Nitreto são compostos formados pelo nitrogênio em conjunto com elementos de menor ou igual eletronegatividade que ele, ou seja, que estejam à sua esquerda na tabela periódica. Os nitretos podem ser classificados em cinco diferentes categorias: nitretos intersticiais, covalentes, intermetálicos, iônicos e voláteis, como mostra a **Figura 1.4**. Esta divisão é baseada na estrutura eletrônica e características das ligações químicas.

Classificação dos Nitretos																		
Grupo D			Grupo A				Grupo C		Grupo D		Grupo B		Grupo E					
Iônicos			Intersticiais			Intermediários			Iônicos		Covalentes		Voláteis					
3 Li lítio (6.94, 6.99)	4 Be berílio (9.01)		22 Ti titânio (47.87)	23 V vanádio (50.94)	24 Cr cromo (52.00)	25 Mn manganês (54.94)	26 Fe ferro (55.85)	27 Co cobalto (58.93)	28 Ni níquel (58.69)	29 Cu cobre (63.55)	30 Zn zinco (65.38)	32 Ge germânio (72.63)	33 As arsênio (74.92)	6 C carbono (12.01, 12.01)	7 N nitrogênio (14.01, 14.01)	8 O oxigênio (15.99, 15.99)	9 F flúor (18.99)	
11 Na sódio (22.99)	12 Mg magnésio (24.31, 24.31)		40 Zr zircônio (91.22)	41 Nb nióbio (92.91)	42 Mo molibdênio (95.94)					47 Ag prata (107.9)	48 Cd cádmio (112.4)	50 Sn estanho (118.7)	51 Sb antimônio (121.8)	13 Al alumínio (26.98)	14 Si silício (28.09, 28.09)	15 P fósforo (30.97)	16 S enxofre (32.06, 32.06)	17 Cl cloro (35.45, 35.45)
19 K potássio (39.10)	20 Ca cálcio (40.08)	21 Sc escândio (44.96)				75 Tc tecnécio								31 Ga gálio (69.72)			34 Se selênio (78.96)	35 Br bromo (79.90, 79.90)
37 Rb rubídio (85.47)	38 Sr estrôncio (87.62)	39 Y itrônio (88.91)	72 Hf hafânio (178.5)	73 Ta tântalo (180.9)	74 W tungstênio (183.8)									49 In índio (114.8)			52 Te telúrio (127.6)	53 I iodo (126.9)
55 Cs césio (132.9)	56 Ba bário (137.3)	57 La lantanum (138.9)								79 Au ouro (197.0)	80 Hg mercúrio (200.6)	82 Pb chumbo (207.2)	83 Bi bismuto (208.9)				84 Po polônio	85 At astatino
87 Fr frâncio	88 Ra rádio	89 Ac actínio																

Figura 1.4 - Classificação de elementos formadores de nitretos: intersticiais (A), covalentes (B), intermediários (C), iônicos (D) e nitretos voláteis [31].

Os nitretos, especialmente os intersticiais e os covalentes, são materiais com inúmeras aplicações na indústria, além de gerar um grande interesse na comunidade científica. A sua aplicação na indústria não se restringe apenas ao seu bem sucedido uso em ferramentas de corte, mas também pelo promissor uso em diversas outras aplicações, como circuitos eletrônicos, isolantes elétricos, semicondutores, etc. [32].

O nitreto de titânio (TiN) é classificado como um nitreto intersticial pela estrutura metálica do titânio, a qual permite que o nitrogênio ocupe os interstícios ou espaços dentro da rede metálica com a condição que a razão entre os raios

INTRODUÇÃO

atômicos seja menor que 0.59 (N= 0.074 nm e Ti= 0.1467 nm) [31]. No caso do TiN essa razão é 0,504.

As ligações eletrônicas dos nitretos intersticiais são na sua maioria metálicas; entretanto, há algumas covalentes e iônicas, dando a esse tipo de nitreto característica como alta condutividade elétrica e térmica (como nos metais) e alto ponto de fusão, alta dureza e inércia química [33, 32]. As ligações dos nitretos intersticiais não estão ainda completamente entendidas. Suas características e propriedades indicam que são mais complexos do que uma simples solução de átomos de nitrogênio dentro de uma rede de metais de transição. [32]

O nitreto de titânio (TiN) é um composto que tem despertado o interesse de muitos pesquisadores devido a sua extensa aplicação em diversos campos tecnológicos e na boa combinação, seja de suas propriedades químicas ou de suas propriedades físicas. Algumas propriedades físicas do TiN, estão apresentadas na **Tabela 1.1**.

Tabela 1.1 - Propriedades do TiN a temperatura ambiente [34]

Propriedade	TiN
Estrutura	CFC (NaCl)
Densidade	5,40 g/cm ³
Ponto de fusão	2927°C
Condutividade térmica	30 W/m K
Resistividade elétrica	20 ± 10 μΩ cm
Dureza Vickers	18 - 24 GPa
Módulo de elasticidade	251 GPa
Entalpia de Formação	-80.47 kcal/mol

Com relação às propriedades elétricas, trata-se de um material que apresenta uma elevada condutividade elétrica [35]. Diversas estruturas e fases cristalinas podem ser formadas pelos nitretos intersticiais, sendo a mais comum o mononitreto, geralmente expressado como MN (M = metal). Os mononitretos, com exceção do WN, possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC) onde as sucessivas camadas seguem a sequência ABCABC. O nitreto de titânio (TiN) é

INTRODUÇÃO

um destes materiais e possui este tipo de estrutura cúbica [32], como mostra a **Figura 1.5**.

Figura 1.5 - Esquema da estrutura cristalina do TiN. As esferas menores (azuis) são íons N e as esferas maiores (verdes) íons Ti. A distância a é 0,4240 nm.

Observando o diagrama de fases do TiN, mostrado na **Figura 1.6**, é possível observar que a temperaturas inferiores a 880 °C o titânio forma uma estrutura hexagonal compacta, denominada α - Ti. Para temperaturas superiores, desenvolve-se uma estrutura cúbica de corpo centrado, CCC, denominada β - Ti. Foi relatado que, para baixas concentrações de nitrogênio, a fase α - Ti pode incorporar entre 2,4 a 26 % de nitrogênio a temperaturas elevadas, enquanto que a fase β - Ti apenas incorpora cerca de 1 % de nitrogênio, a 1000 °C. Na fase α - Ti, o nitrogênio ocupa as posições intersticiais do octaedro, podendo acomodar ~15 % de nitrogênio, à temperatura de 500 °C. Para temperaturas e concentrações mais elevadas, todos os interstícios tendem a estar ocupados. A fase γ - Ti_2N existe apenas num domínio muito estreito de composições de nitrogênio (~ 33 %), sendo a célula unitária do tipo tetragonal [35]. A fase δ - TiN_{1-x} ($0 \leq x \leq 0,62$), com estrutura cúbica de faces centradas, existe num domínio extenso de mistura, onde o nitrogênio pode apresentar uma percentagem atômica que varia entre 28% e 52%.

INTRODUÇÃO

Figura 1.6 - Diagrama de fases do nitreto de titânio [36].

À medida que a quantidade de nitrogênio aumenta, os interstícios vão sendo sucessivamente ocupados, até se atingir a situação estequiométrica (TiN). Para concentrações de nitrogênio superiores a 52 %, a estrutura não pode incorporar mais nitrogênio, formando-se, então, o domínio bifásico TiN/N₂.

1.4.1 - Cinética da Oxidação do Nitreto de Titânio

Embora o nitreto de titânio seja termodinamicamente estável, ele é oxidado quando exposto ao oxigênio e ocorre a formação de uma camada de óxido na superfície. A reação da **Equação 1.1**:

é termodinamicamente favorável e tem um valor de $\Delta G^\circ = -139 \text{ kcal/mol}$ [37].

INTRODUÇÃO

O processo de oxidação do TiN ao ar ocorre em três estágios [38, 39]. Inicialmente, o oxigênio difunde-se pela estrutura do TiN resultando na substituição de N por O, levando à formação de um oxinitreto de titânio. No segundo estágio uma camada protetora de TiO_2 (anatásio) é formada sobre a camada de oxinitreto, que é regida pelas taxas de difusão do titânio ou do oxigênio através da camada de óxido [40]. No último estágio ocorre uma lenta oxidação do TiN residual revestido com TiO_2 . A maior parte do nitrogênio é liberada de posições intersticiais de camadas de óxido da superfície como nitrogênio molecular, [38].

Resultados experimentais da oxidação do nitreto de titânio em pó por termogravimetria mostraram que a taxa de oxidação foi afetada pela taxa de aquecimento e pressão parcial de oxigênio. Ao ar a oxidação começou em $\sim 530^\circ\text{C}$, formando anatásio [41], e a taxa de oxidação ficou mais acentuada acima de 727°C . O anatásio transforma-se irreversivelmente em rutilo a $\sim 600^\circ\text{C}$ [42], [43]. No entanto, as temperaturas de transição reportadas variam num intervalo de 400°C a 1200°C [44]. A oxidação do pó de nitreto de titânio é completada em $\sim 1100^\circ\text{C}$. [45]

1.5 - Compósitos Cerâmicos

Uma maneira de conseguir materiais com propriedades específicas é a obtenção de materiais compósitos (mistura de materiais com diferentes propriedades e/ou funções) com a finalidade de se otimizar as propriedades de um material

Há uma gama de compósitos cerâmicos que apresentam excelentes propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica em altas temperaturas [46, 47, 48, 49]. Além disso, alguns compósitos cerâmicos apresentam outras propriedades funcionais, tais como: zero coeficiente de temperatura da resistividade (ZTC), usinabilidade, etc [47, 48, 49]. Estes materiais podem substituir peças metálicas convencionais em diversas aplicações e podem ser fabricados com formas complexas por meio de usinagem por descarga elétrica (eletro erosão - EDM) [50]. Estes materiais podem ser utilizados em diversas aplicações onde não é possível a utilização de materiais convencionais devido às altas temperaturas ou em ambientes com atmosfera muito corrosiva. Podemos

INTRODUÇÃO

destacar alguns destes materiais compósitos: ZrO_2 - WC, ZrO_2 - TiN, Si_3N_4 - TiN e Al_2O_3 - TiC.

As cerâmicas à base de zircônia são utilizadas como materiais refratários na construção de fornos, espelhos para laser, condutores iônicos, sensores, componentes eletrônicos e pigmentos, entre outras aplicações [51]. É um óxido que tem aumentado seu consumo nos últimos anos, principalmente em aplicações que exigem propriedades termomecânicas, eletroeletrônicas e químico-biológicas. Em termos de propriedades elétricas, esses materiais exibem alta condutividade iônica a elevadas temperaturas ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) o que permite seu uso em sensores de oxigênio, sensores de umidade e células a combustível [19].

Nos últimos anos, o TiN vem sendo muito utilizado em diversas áreas da engenharia. O nitreto de titânio é amplamente usado como barreira de difusão, com boa aderência aos substratos metálicos como forma de proteção destes materiais, sendo também utilizado como revestimento protetor em ferramentas de corte, garantindo uma excelente resistência à corrosão e resistência ao desgaste [48]. Além disso, sua aplicação também abrange a produção de eletrodos, na indústria aeroespacial é utilizado em equipamentos como turbinas e motores a jato e no ramo da medicina sob a forma de revestimento em próteses ortopédicas e dentárias, e válvulas cardíacas, por apresentar uma boa biocompatibilidade com o corpo humano [52]. Com relação às propriedades elétricas, trata-se de um material que apresenta baixa resistividade elétrica, na ordem de $0,25\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ a temperatura ambiente [53].

Neste trabalho serão estudados compósitos à base de zircônia estabilizada com ítria, tetragonal e cúbica, (TZP e YSZ, respectivamente). Serão preparadas amostras nas quais será adicionado o TiN como uma fase adicional à matriz de zircônia estabilizada, para formar compósitos que apresentem elevada condutividade elétrica em altas temperaturas.

1.6 - Propriedades elétricas

Dentre as muitas propriedades físicas da matéria, as propriedades elétricas são extremamente importantes científica, para o entendimento do comportamento fundamental dos materiais, e tecnologicamente, para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos.

INTRODUÇÃO

Uma das mais importantes características elétricas de um material sólido é a facilidade com a qual ele transmite uma corrente elétrica. O comportamento dos materiais, em resposta à aplicação de um campo elétrico externo, define as propriedades elétricas dos materiais. As propriedades elétricas dependem de diversas características dos materiais, dentre as quais a configuração eletrônica, o tipo de ligação química e os tipos de estrutura e microestrutura.

Os materiais sólidos podem ser classificados, de acordo com a magnitude de sua condutividade elétrica, em três grupos principais: condutores, semicondutores e isolantes.

A **Figura 1.7** mostra um diagrama de vários materiais e a magnitude da condutividade elétrica.

Figura 1.7 - Gráfico representativo da condutividade elétrica σ em $(\Omega \cdot m)^{-1}$ de uma variedade de materiais à temperatura ambiente.

A corrente elétrica é o movimento de portadores de carga que ocorre dentro dos materiais em resposta à ação de um campo elétrico externo. São portadores de carga: elétrons, buracos eletrônicos, cátions e ânions.

A lei de Ohm relaciona a corrente **I** - ou taxa temporal de passagem de carga - à voltagem aplicada **V** de acordo com a **Equação 1.2**:

$$V = IR \quad (1.2)$$

onde **R** é a resistência do material através da qual a corrente está passando. As unidades para **V**, **I** e **R** são, respectivamente, volt ($V=J/C$), ampere ($A=C/s$) e ohm

INTRODUÇÃO

(V/A). O valor de **R** é influenciado pela configuração da amostra e para muitos materiais é independente da corrente.

A resistividade **ρ** é uma medida da resistência de um material à passagem de uma corrente elétrica. Ela é independente da geometria da amostra, e está relacionada à **R** pela **Equação 1.3**:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (1.3)$$

onde **l** é a distância entre os 2 pontos nos quais a voltagem é medida e **A** é a área da seção reta perpendicular à direção da corrente. As unidades para **ρ** são ohm metro ($\Omega \cdot m$). A partir da expressão para a lei de Ohm (1) e da **Equação 1.3**, tem-se na **Equação 1.4**:

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad (1.4)$$

A condutividade elétrica **σ** é o recíproco da resistividade, **Equação 1.5**:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.5)$$

A unidade para **σ** é o inverso da resistividade, isto é, $(\Omega \cdot m)^{-1}$ ou Siemens por metro (S/m).

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode ser obtida pela seguinte equação de Arrhenius, **Equação 1.6**:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.6)$$

onde, **σ_0** é o fator pré-exponencial, **E_a** a energia aparente de ativação para o processo de condução, **k** a constante de Boltzmann e **T** a temperatura absoluta.

A condutividade elétrica total (**σ_T**) dos sólidos é dada pela soma das contribuições de todos os portadores de carga. Se o sólido apresentar diferentes

INTRODUÇÃO

tipos de portadores, a condutividade pode ser relacionada com cada portador de carga [54]. A condutividade elétrica é dada pela soma da condutividade eletrônica (σ_{el}) e iônica (σ_{ion}) segundo a **Equação 1.7**:

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (1.7)$$

Para os condutores iônicos, a contribuição da condutividade eletrônica deve ser desprezível.

1.7 - Medidas de resistividade elétrica

Um dos parâmetros físicos de grande importância utilizada na caracterização elétrica de materiais é a resistividade elétrica (ρ). A resistividade é uma propriedade física de cada material ou elemento específico. Existem vários métodos experimentais usados para a sua determinação. As medidas de resistividade elétrica em materiais podem ser realizadas pelos métodos dc (corrente contínua) e ac (corrente alternada), ambos com duas, três ou quatro pontas de prova. Esses métodos apresentam vantagens e desvantagens de acordo com a natureza do processo de condução elétrica. Em medidas utilizando-se quatro pontas, os parâmetros medidos independentemente são a corrente que atravessa a amostra e a diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos [55]. O tipo de material utilizado como eletrodo é um fator importante para evitar o bloqueio de portadores de carga, efeitos não lineares durante a medida e um perfeito acoplamento entre a amostra e os terminais de medida. As possíveis transformações de fase ou ainda o coeficiente de expansão térmica e temperatura de fusão são considerados para a escolha dos eletrodos. Com estas técnicas pode-se medir a resistividade da amostra em função de diversos parâmetros físicos, como temperatura, pressão, campo magnético e elétrico aplicados, além de parâmetros como a composição e microestrutura dos materiais estudados.

A principal técnica de medida elétrica usada neste trabalho é descrita brevemente a seguir.

1.7.1 - Método das quatro pontas de prova

O método das quatro pontas de prova é o utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas geometrias (amostras cilíndricas, paralelepípedos, etc.) ou arranjos substrato/amostra (e.g. filmes finos depositados sobre substrato condutor ou isolante). O método das quatro pontas de prova é útil para medidas que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também um método recomendado pela norma padrão **ASTM (F43-99)** [56] para a medida de resistividade em materiais semicondutores.

Neste método, as pontas de prova que monitoram a corrente e a tensão são, idealmente, contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras. Este método é o mais indicado para medidas de baixos valores de resistência elétrica, no qual a resistência dos terminais é anulada, pelo fato da medida de corrente e de tensão serem feitas em terminais independentes. Usualmente, as medidas de quatro pontas de prova são feitas em corrente contínua (dc) ou em frequências ac muito baixas. As medidas ac minimizam efeitos de aquecimento por efeito Joule da amostra.

A **Figura 1.8** ilustra o arranjo experimental para a as medidas de quatro pontas de prova.

Figura 1.8 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “d” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

INTRODUÇÃO

Quatro eletrodos são dispostos linearmente. A corrente é injetada através de dois dos eletrodos e é medida a tensão sobre os outros dois. A configuração mais usual é utilizar os dois eletrodos externos para injetar a corrente e os dois internos, para medir a queda de tensão, mas em princípio qualquer das possíveis combinações pode ser usada.. Para o caso em que as pontas estão igualmente espaçadas (d) e as amostras retangulares com comprimento finito L e espessura w a equação da resistividade reduz-se a **Equação 1.8**:

$$\rho = R \frac{S}{d} \quad (1.8)$$

onde $S = L \cdot w$ é a área da seção transversal atravessada pela corrente elétrica e s é a distância entre os eletrodos de tensão.

2.- MÉTODOS E MATERIAIS

2.1. - Projeto da câmara porta amostras

Este trabalho prevê a construção de uma câmara porta amostras para o sistema de medidas elétricas em altas temperaturas para uso nos laboratórios do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN. A mudança fundamental neste sistema é a substituição das peças feitas em Inconel 600 do sistema em operação por peças cerâmicas de alumina. Esta nova concepção visa principalmente prolongar a vida do sistema e ampliar as condições de medidas para altas temperaturas, até ~1500 °C em atmosferas oxidante ou redutora.

O foco principal do projeto é minimizar as dificuldades para se realizar esta substituição de materiais metálicos para cerâmicos. O projeto da nova câmara porta amostras foi desenhado utilizando o software “Solid Edge”, onde foram feitos estudos e simulações de projetos de construção. Estes estudos, permitiram mudanças na estratégia de usinagens e seleção de materiais para propiciar as melhores condições para inserir as peças cerâmicas na construção mecânica do porta amostra.

Na **Figura 2.1**, é mostrado o desenho da câmara porta amostras para medidas elétricas.

A câmara porta amostras pode ser visualizada em duas partes. A parte superior (parte fria) foi projetada com peças metálicas de aço inox 304L e a parte inferior, onde é posicionada amostra, centralizada no forno, é confeccionada em alumina. A parte metálica possui um flange principal (1, na **Figura 2.1**), que será refrigerada e garante a vedação da atmosfera de medida por meio de um anel de vedação de borracha. Pelo flange metálico superior passam todos os fios e conexões para do sistema. A parte inferior (detalhe A da Figura 9), a ser posicionada na zona quente do forno, é feita de peças de alumina. A alumina (Al_2O_3) é inerte quimicamente e tem uma boa estabilidade térmica.

Figura 2.1 - Desenho da câmara porta amostras com: 1- flanges de aço inox 304L, 2- flanges de alumina, 3- hastes de alumina, 4- mola de nicrotal, 5- guia de alumina Ø 12 mm para os contatos elétricos externos, 6- guia de alumina Ø 6 mm para os contatos elétricos internos, 7- guia do termopar tipo K, 8- amostra posicionada na base do porta amostra para ser medida, 9- detalhe dos 4 contatos elétricos de platina, item A- detalhe da câmara porta amostras.

As guias dos contatos elétricos são constituídas por dois tubos de alumina, um de diâmetro de 6 mm (6), que desliza por dentro de outro tubo de diâmetro de 12 mm (5). Estes tubos contêm furos por dentro dos quais passam os contatos elétricos que são fios de platina de diâmetro de 0,35 mm (9). Pelo tubo de diâmetro de 6 mm passam os contatos internos que fazem a medida da diferença de potencial (V) e pelo tubo externo passam os contatos que injetam a corrente (I). Os contatos elétricos podem ser pressionados contra a superfície da amostra, esta pressão é feita por uma mola de Nicrotal¹ (4), que se localiza na parte superior da câmara e que pressiona os contatos na amostra, absorvendo

¹ Liga de níquel-cromo 80Ni/20Cr, usada como resistência elétrica. O Nicrotal suporta temperaturas de até 1250 °C.

possíveis dilatações térmicas das amostras e do porta amostras. Esta câmara porta amostras é inserida em um forno vertical resistivo, com temperatura máxima nominal de 1200 °C. Este sistema é estanque, com atmosfera controlada por meio de um arranjo de tubo de alumina denso fechado por flanges metálicos refrigerados e vedados por anéis de vedação (“orings”) de borracha. Este sistema, utilizado em conjunto com um equipamento de medidas elétricas, como uma ponte de resistência, por exemplo, permite o estudo das propriedades elétricas de diferentes materiais em amplas faixas de temperatura, pressão parcial de oxigênio, frequência e amplitude do sinal elétrico aplicado.

Será utilizada uma ponte de resistência Lakeshore 370 AC que estimula as extremidades das amostras com uma corrente elétrica (I) com valores típicos entre 100 μ A e 10 mA e com frequência fixa de 13,7 Hz. A queda de potencial (V) é medida pela ponte de resistência entre os contatos internos, fornecendo a resistência elétrica da amostra. A temperatura (T) será monitorada com um termopar tipo K (7) para medidas até ~1200 °C, posicionado próximo à amostra (o termopar poderá ser trocado futuramente para tipo R ou S, para aferição de temperaturas até ~1500 °C). A força eletromotriz do termopar é medida com um multímetro digital Keithley 2000. A temperatura ambiente de referência do termopar é medida na junção do termopar com um sensor eletrônico e monitorada pelo mesmo multímetro digital.

As medidas são feitas automaticamente por microcomputador por meio de interface “General Purpose Interface Bus” (GPIB) da National Instruments, e de um software desenvolvido na plataforma LabView que controla os equipamentos de medida, mostra a coleta de dados em tempo real e armazena os dados experimentais [57].

2.1.1 - Construção da câmara porta amostra

O projeto foi direcionado para facilitar a substituição das peças metálicas por peças cerâmicas. Desde a compra dos materiais e ferramentas, até a otimização do projeto para se efetuar o menor número possível de usinagens cerâmicas. Uma grande dificuldade deste projeto consiste na usinagem e na montagem das peças feitas em cerâmica. Inicialmente as peças em alumina seriam usinadas em máquinas ferramentas, mas devido à alta complexidade

MÉTODOS E MATERIAIS

desta usinagem, definiu-se fabricar as peças projetadas na empresa Engecer Ltda.

A usinagem das peças metálicas, torneamento, furação, fresagem e soldas foram realizadas na oficina mecânica do Departamento de Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP. A montagem e testes foram feitos nos laboratórios do CCCH-IPEN.

As usinagens foram feitas em máquinas ferramentas como torno mecânico horizontal, fresa ferramenteira e furadeira de bancada mostradas nas **Figuras 2.2 e 2.3**.

Figura 2.2 - Usinagem dos flanges em aço inox em um torno mecânico horizontal.

Figura 2.3 - Detalhe das peças usinadas e ajustadas para montagem.

MÉTODOS E MATERIAIS

A solda no flange superior foi feita por brasagem com maçarico oxiacetilênico. A **Figura 2.4** mostra a preparação da soldagem do “feedthrough”² (passagem estanque) no flange superior. É através do “feedthrough”, que os fios de platina e do termopar passam para fazer os contatos entre a amostra e os instrumentos de medida. Uma peça de cobre é soldada no flange, para minimizar os efeitos térmicos provocados pela soldagem sobre o “feedthrough”. Foi utilizada uma solda com uma liga de cobre e 40% de prata, a uma temperatura de ~600 °C. Posteriormente o “feedthrough” é soldado na peça de cobre, também por brasagem. Foi utilizada uma solda com liga de estanho e 40% de prata, a ~360 °C.

Figura 2.4 - Detalhe da preparação para soldagem do “feedthrough” no flange superior.

Na **Figura 2.5** é possível observar a peça metálica de aço inox que fixa os dois tubos de alumina, o interno e o externo, que conduzem os fios de platina para o contato elétrico.

² “Feedthrough”, passagem estanque, é o conector que conduz sinais elétricos através do flange, garantindo um isolamento elétrico com o corpo da câmara e a estanqueidade,

Figura 2.5 - Detalhe do tudo de alumina interno de 6 mm com os furos de ~1mm para passagem dos fios de platina.

O conjunto formado pelas peças de alumina, dois flanges de diâmetro de 50 mm x 8 mm de espessura, com três furos a 120° de diâmetro de 6 mm e três eixos de sustentação com comprimento de 220 mm e diâmetro de 6 mm, foi colado utilizando-se um cimento cerâmico, na forma de pasta, à base de alumina. Após esta colagem, o conjunto foi tratado em forno resistivo por duas horas a 200 °C, de acordo com o fabricante do cimento. Este tratamento térmico visa curar o cimento cerâmico conferindo uma boa resistência mecânica e garantindo a adesão entre as partes, **Figura 2.6**.

Figura 2.6 - Detalhe das peças de alumina sendo montadas e cimentadas.

2.1.2 - Testes e aferição

Com a perspectiva de o sistema chegar a altas temperaturas (até ~1500 °C) será possível fazer medidas em faixas de temperaturas não investigadas usualmente e analisar as propriedades de vários materiais nestas condições.

Foram feitos testes de validação do sistema de medidas com os compósitos à base de zircônia que têm aplicações em altas temperaturas. Amostras de YSZ foram preparadas e sinterizadas em forno resistivo convencional. Estas amostras serviram para se obter um padrão de aferição para o novo sistema, pois a YSZ já é um material usado no laboratório e suas características físico-químicas são bem descritas na literatura. Foram preparadas por sinterização por campo elétrico pulsado (SPS, “spark plasma sintering”) amostras de compósitos YSZ/TiN e TZP/TiN que possuem excelentes propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica em temperaturas elevadas [58,59,60].

2.2. - Procedimentos Experimentais

2.2.1 - Preparação dos compósitos à base de zircônia e nitreto de titânio

Foram produzidas amostras a partir de matérias primas comerciais: i) ZrO_2 :8 mol% Y_2O_3 (YSZ, Tosoh, Japão), tamanho médio de partículas 4 μm e ii) ZrO_2 :3 mol% Y_2O_3 (TZP, Tosoh, Japão), tamanho médio de partículas 4 μm e iii) TiN (Sigma-Aldrich), tamanho médio de partículas 3 μm . Foram preparados compósitos YSZ/xTiN e TZP/xTiN nas seguintes frações em peso: $x = 0, 25, 50$, e 75% de TiN.

O diagrama de blocos da **Figura 2.7** mostra as etapas do processamento dos compósitos.

Figura 2.7 - Fluxograma da síntese, processamento e caracterização dos compósitos. Medida de resistividade elétrica 4 pontas de prova dc, DRX, MEV-FEG, SPS, TG/ATD

MÉTODOS E MATERIAIS - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Foram preparados lotes de 5 gramas de cada composição relativa de TiN ($x = 0, 25, 50$ e 75% em peso). Inicialmente, os pós foram colocados em copos de aço inox junto com esferas de zircônia de 4 mm de diâmetro e 5 ml de etanol e foram misturados em um moinho Fritsch Pulverisette 7, com velocidade de 500 rpm por 5 minutos, com 10 minutos de pausa, por 4 ciclos. Sendo um tempo efetivo de 1 hora e 20 minutos de mistura. Depois de misturados os pós foram peneirados para se retirar os meios de moagem e secos num Becker, que foi aquecido até 120°C sob agitação. Os pós obtidos foram homogeneizados em almofariz de ágata por ~ 15 minutos.

2.2.2 - Sinterização

Sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica [61]. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da área superficial total do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido, completa ou parcialmente denso [62]. A sinterização é utilizada para se fabricar peças metálicas, cerâmicas e compósitos, sendo etapa principal de técnicas denominadas metalurgia do pó, que se incumbem justamente da fabricação de produtos metálicos e cerâmicos a partir dos pós dos constituintes [63]. O processo de sinterização normalmente confere ao corpo cerâmico conformado (verde) as propriedades físicas e mecânicas desejadas.

O método convencional de sinterização da zircônia, utilizando temperaturas tipicamente entre 1400°C e 1700°C , é utilizado comumente, variando-se o tempo de queima [64, 65, 66]. Entretanto, a literatura reporta que, para se obter amostras de zircônia estabilizada com ítria com adição de TiN, com as características desejadas de alta densidade e condutividade elétrica em altas temperaturas, foram usadas as técnicas de prensagem a quente ("hot pressing") e de SPS [67, 68, 69].

MÉTODOS E MATERIAIS - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Neste trabalho de mestrado foram feitas amostras de TZP/xTiN e YSZ/xTiN pelos dois métodos de sinterização: convencional, em forno resistivo com fluxo de argônio, e por SPS.

2.2.2.1 - Sinterização convencional

Após a etapa de homogeneização, o pó obtido foi compactado em matriz de aço inox com diâmetro de 14 mm e carga aplicada de 1 kN cm^{-2} por 60 s. Os compactos cerâmicos foram sinterizados com fluxo de argônio de 50 mL min^{-1} em um forno resistivo tubular Lindberg a 1500°C por 2 h com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento ao forno.

Foram preparadas amostras de YSZ por sinterização convencional ao ar. Pós comerciais foram compactados em matriz de aço inox (diâmetro 22 mm) usando uma prensa hidráulica e carga de $10,4 \text{ kN cm}^{-2}$. Após a prensagem, as pastilhas foram sinterizadas a 1500°C por 2 h com taxa de aquecimento de 5°C/min . As dimensões finais das pastilhas foram de $\sim 20 \text{ mm}$ de diâmetro e $1,2 \text{ mm}$ de espessura. As amostras de YSZ feitas no forno convencional para medidas elétricas foram cortadas na forma de barras com serra de diamante.

2.2.2.2 - Sinterização por campo elétrico pulsado - “spark plasma sintering”

Através de uma cooperação entre o CCCH e o Grupo de Pesquisa Fenômenos de Superfície, do departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP, coordenado pela Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado, o Prof. Dr. Ernesto Govea Alcaide (IFUSP) e o Prof. Dr. Ivan Garcia Fornaris, foi possível sinterizar os compósitos de ZrO_2 -TiN utilizando o equipamento de sinterização por campo elétrico pulsado (SPS) [60, 66] mostrado na **Figura 2.8**. Essa técnica de sinterização apresenta numerosos benefícios em relação aos métodos tradicionais de sinterização, principalmente pela diminuição dos tempos e das temperaturas usadas no processo. Estes parâmetros podem resultar em propriedades finais diferenciadas que os materiais adquirem devidos a elevada densidade e o reduzido tamanho médio de grão [70].

Figura 2.8 - Equipamento “spark plasma sintering”, modelo Dr. Sinter Lab Sries, SPS 1050, fabricado por SPS Syntex Inc.

Comparada ao processo convencional, a sinterização por SPS permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos menores de sinterização, inibindo reações indesejadas entre as fases, além de produzir densificação com pequeno crescimento de grãos [68]. No método de sinterização por SPS o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite e pulsos de voltagem com altas correntes são aplicados diretamente no molde e no pó. O pó é aquecido pela descarga entre as partículas pela corrente que passa pelos punções e através do molde de grafite. Devido às descargas, um fenômeno de auto aquecimento é gerado entre as partículas e assim, a transferência de calor e de massa ocorre rapidamente [67]. O processo de SPS é caracterizado pela alta eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser sinterizado pela passagem de altas correntes alternadas [67, 71]. As amostras YSZ/xTiN foram sinterizadas por SPS (SPS 1050 Dr. Sinter Syntex, Inc.), a 1450 °C, por 5 minutos, com uma taxa de aquecimento de 100°C por minuto com uma carga de carregamento inicial de 3,7 kN/cm², mas com um carregamento contínuo até chegar em 9,3 kN/cm² em 1450 °C. Foi utilizado um pirômetro óptico para se aferir as temperaturas de sinterização acima de 600 °C. Foram utilizadas matrizes e punções de grafita mostradas na **Figura 2.9**. As amostras foram isoladas dos

MÉTODOS E MATERIAIS - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

punções e da matriz por uma folha de grafita de ~0,4 mm de espessura para evitar que o pó aderisse a superfície da matriz ou dos punções.

Figura 2.9 - Detalhe da matriz e os punções de grafita.

As amostras foram sinterizadas de duas em duas, posicionadas uma sobre a outra, colocando um separador de grafite com diâmetro de 14 mm e espessura de 1,5 mm entre as amostras. A **Figura 2.10** mostra os punções e a matriz dentro da câmara de vácuo do equipamento de SPS a 1450 °C.

Figura 2.10 - Detalhe da matriz e punções de grafita dentro da câmara a uma temperatura de ~1450 °C.

MÉTODOS E MATERIAIS - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Na **Figura 2.11** é possível observar alguns parâmetros usados na sinterização de uma amostra na máquina SPS. O tempo de sinterização sob compactação uniaxial com uma carga de $9,6 \text{ kN/cm}^2$, foi de $\sim 15 \text{ min}$. É possível observar que a corrente aplicada é de $\sim 2000 \text{ A}$ com uma voltagem de $\sim 5 \text{ V}$.

Figura 2.11 - Detalhe dos parâmetros utilizados: tempo, temperatura, voltagem e corrente na sinterização de uma amostra.

As amostras sinterizadas possuem dimensões finais de $\sim 14 \text{ mm}$ de diâmetro e $\sim 1 \text{ mm}$ de espessura, como mostrado na **Figura 2.12**.

Figura 2.12 - Amostras feitas por SPS, com diâmetro de 14 mm e espessura de ~ 1 mm.

Na **Tabela 2.1** são listados o peso e as dimensões finais das amostras dos compósitos dos sinterizados por SPS. As amostras apresentam uma camada de carbono na superfície, esta contaminação aconteceu pelo contato das amostras com o papel de grafite e as paredes dos punções e da matriz de grafite usada na sinterização SPS.

Tabela 2.1 - Peso, espessura e diâmetro das amostras sinterizadas por SPS

Amostra	Peso (g)	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)
YSZ/25TiN	1,1780	1,20	13,97
YSZ/50TiN	1,1011	1,30	14,07
YSZ/75TiN	1,0125	1,25	13,97
TZP/25TiN	1,0601	1,22	13,97
TZP/50TiN	1,0700	1,25	13,97
TZP/75TiN	1,127	1,30	13,97

2.3 - Caracterização dos compósitos à base de zircônia e nítreto de titânio

2.3.1 - Densidades geométrica, teórica e aparente.

A densidade geométrica foi determinada por meio das medidas das dimensões geométricas com um paquímetro digital (Mitutoyo) e da massa seca (m_s) (balança Shimadzu AUY-220) das pastilhas dos compósitos sinterizados.

A determinação da densidade aparente foi realizada utilizando-se o princípio de Arquimedes. As amostras foram fervidas em água destilada por 2 horas, resfriadas ao ar e pesadas novamente para determinação da massa úmida (m_u). Esses dados são relacionados com a densidade da água na temperatura ambiente para o cálculo da densidade das amostras, conforme a **Equação 2.1**:

$$d = \left(\frac{m_s d_{\text{água}}}{m_u - m_i} \right) \quad (2.1)$$

onde, d é a densidade aparente (g cm^{-3}), $d_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura ambiente, m_s , m_u e m_i são, respectivamente, as massas da amostra a seco, úmida e imersa.

Para o cálculo da densidade teórica dos compósitos foi usada a regra das misturas, definida pela **Equação 2.8**:

$$d_T = \frac{\sum_i^n m_i}{\sum_i^n (m_i / \rho_i)} \quad (2.2)$$

sendo n o número de fases presentes (no caso, $n=2$), m_i e ρ_i respectivamente a massa em peso (g) e a densidade teórica da i -ésima fase.

2.3.2 - Dilatometria

A retração linear dos compactos foi estudada por dilatometria (DIL) utilizando-se um dilatômetro Setaram Labsys com temperatura máxima de 1400°C e $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de rampa de aquecimento. Os corpos cerâmicos foram

preparados por prensagem isostática a frio a 4 MPa com matrizes de 7 mm de diâmetro e comprimento típico de ~5 mm. Por meio destas medidas de retração em relação à temperatura é possível estudar o processo de sinterização do material.

2.3.3 - Análises termogravimétrica e térmica diferencial simultânea – TG/ATD

A decomposição térmica dos pós-homogeneizados e dos compósitos sinterizados por SPS foi estudada por meio de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) simultâneas, usando equipamento Setaram Labsys, entre a temperatura ambiente e 1400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e de resfriamento de 20 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético ou de argônio de 50 mL min⁻¹.

2.3.4 - Difração de Raios X - DRX

A identificação das fases foi feita por difratometria de raios X (DRX) na faixa angular de 20° a 90° (2 θ), com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s por passo, usando radiação CuK α (λ = 1,5406 Å) em um difratômetro de raios X Desktop MiniFlex, Rigaku operando com 30 kV e corrente de 15 mA. Foram feitas três séries de análises distintas: somente dos pós misturados de YSZ/TiN e TZP/TiN, dos compósitos sinterizados em forno convencional e dos compósitos sinterizados por SPS. A partir dos dados de DRX foram calculados os parâmetros de rede utilizando o software Powder 4 [72].

Foram usadas lâminas de vidro como porta amostras para a análise de DRX dos pós. O pó foi depositado sobre a lâmina de vidro e fixado por uma fina camada de graxa de silicone, que é um material amorfo e não interfere na caracterização dos picos presentes. As amostras em pastilhas, sinterizadas por SPS e em forno convencional, foram fixadas em porta amostras retangulares de alumínio, com um furo no centro de ~20 mm e com espessura de 2 mm no qual a amostra é fixada com fita adesiva. Tanto a fita quanto o porta amostras de alumínio não interferem na caracterização, pois estão fora da zona de incidência do feixe de raios X.

2.3.5 - Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo – MEV-FEG

Foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG). Foram feitas também análises por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) dos compósitos sintetizados por SPS no microscópio FEI Inspect F50, no grupo de Eletrocerâmicas do CCTM-IPEN. As amostras foram fraturadas e presas com fita dupla-face condutora de carbono e devido à boa condutividade elétrica das amostras não foi preciso recobri-las com uma camada de material condutor. As superfícies fraturadas foram observadas com elétrons secundários.

2.3.6 - Medidas de resistividade elétrica

A caracterização das propriedades de transporte elétrico foi realizada utilizando um sistema de medidas elétricas pelo método das quatro pontas de prova dc. Foram feitas medidas de resistividade em temperaturas variando entre 25 °C e 900 °C mostrado na **Figura 2.13**. Estas medidas serviram como parâmetro para as medidas que foram realizadas com a nova câmara porta amostra cerâmicas desenvolvida neste trabalho.

Figura 2.13 - Câmara porta amostras construída em inconel 600

MÉTODOS E MATERIAIS - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

O sistema de medidas elétricas consiste de um forno resistivo tubular vertical **Figura 2.14 (a)**, com tubo de alumina para controle da atmosfera de medida, e de uma câmara porta amostras cerâmica, peças de alumina e fios de platina, como mostrado na **Figura 2.14 (b)**.

Figura 2.14 - Detalhe do forno resistivo com a nova câmara porta amostra para medidas elétricas inserida (a) e em (b) a câmara porta amostras cerâmica.

As medidas foram realizadas entre a temperatura ambiente e 900 °C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 3 °C min⁻¹, sob fluxo de argônio de 10 mL min⁻¹.

As medidas de resistividade elétrica foram feitas utilizando uma ponte de resistências 370 AC da LakeShore. É possível utilizar até 21 níveis de corrente de excitação variando de 3,16 pA até 31,6 mA RMS para uma melhor precisão com a menor corrente de excitação possível. É utilizada uma baixa frequência de excitação de 13,7 Hz (que reduz os ruídos na medição). Para a realização das

MÉTODOS E MATERIAIS - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

medidas de resistividade elétrica as pastilhas cerâmicas foram polidas com lixa com grana 2000 e limpas em ultrassom imersas em banho de acetona. Foram secas em estufa a 100 °C.

As amostras foram preparadas em forma de barra, **Figura 2.15**, obtidas pelo corte em serra adiamantada das pastilhas sinterizadas. Os contatos elétricos nas amostras foram pintados com tinta de platina e curados durante as medidas de resistividade elétrica.

Figura 2.15 - Exemplo de uma amostra, na forma de barra, para medidas elétricas com quatro pontas de prova.

3. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no estudo dos compósitos YSZ/xTiN e TZP/xTiN. As análises foram efetuadas nas amostras na forma de pó, após as etapas de mistura e em compactos sinterizados em forno tubular resistivo e por SPS.

3.1 - DRX das mistura

Foram medidos difratogramas de raios X (DRX) dos pós de YSZ/TiN e TZP/TiN após a etapa de mistura dos compostos de partida. Os resultados são mostrados nas **Figuras 3.1 e 3.2**. Os dados de DRX mostram as duas fases YSZ (ou TZP) e TiN, identificadas por comparação com as respectivas fichas cristalográficas.

Figura 3.1 - Difratogramas de raios X dos compósitos YSZ/TiN após mistura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fases presentes foram indexadas por comparação com as seguintes fichas cristalográficas: YSZ cúbica (JCPDS# 82-1246), TZP tetragonal (JCPDS# 81-1548) e TiN cúbica (JCPDS# 87 - 633). Os picos ($2\theta^\circ$) e seus respectivos planos cristalográficos (hkl) identificados foram:

- YSZ: $2\theta^\circ = 30,2$ (111); $34,9$ (200); $50,3$ (220); $59,7$ (311) e $62,9$ (222); grupo espacial $Fm3m$. O pico de máxima intensidade relativa é $2\theta^\circ = 30,2^\circ$;
- TZP: $2\theta^\circ = 29,9$ (101); $34,8$ (110); $50,1$ (200); $58,6$ (103) e $59,4$ (211), grupo espacial $P42/nmc$. O pico de maior intensidade relativa é $2\theta^\circ = 29,9^\circ$;
- TiN: $2\theta^\circ = 36,7$ (111); $42,6$ (200); $61,8$ (220); 74 (311) e $77,9$ (222); grupo espacial $Fm3m$. O pico de maior intensidade relativa é $2\theta^\circ = 36,7^\circ$.

Figura 3.2 - Difrátogramas de raios X dos compósitos TZP/TiN após mistura.

Na **Figura 3.2** além das fases TZP e TiN é possível visualizar uma pequena quantidade de zircônia monoclinica ($m - ZrO_2$) em $2\theta^\circ = 28,9^\circ$ e $31,4^\circ$ (JCPDS# 36-420) proveniente do pó comercial de TZP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como esperado os difratogramas das misturas dos pós das fases compreendem as raias de difração de ambos os compostos e as intensidades relativas aumentam com o aumento da concentração relativa das fases. As informações de parâmetro de rede e de intensidade foram obtidas nas fichas cristalográficas utilizadas para indexação dos picos de difração. A **Tabela 3.1** apresenta estes valores.

Tabela 3.1 - Parâmetros de rede e densidade para as fases YSZ, TPZ e TiN.

Fase	JCPDS#	a (nm)	d (g.cm ⁻³)
YSZ	82 - 1246	0,5147	5,90
TZP	80 - 2187	a = b = 0,360 / c = 0,517	6,04
TiN	87 - 633	0,4240	5,40

3.2 - Dilatometria da zircônia-ítria

O comportamento da sinterização dos pós de YSZ e TZP foi estudado por análise dilatométrica ao ar com temperatura máxima de 1400 °C. As curvas de retração linear são mostradas na **Figura 3.3**.

Figura 3.3 - Retração linear em função da temperatura dos compactos de zircônia-ítria YSZ e TZP. As linhas tracejadas indicam as temperaturas de máxima taxa de retração.

A temperatura de sinterização da zircônia estabilizada com ítria (YSZ) usualmente é de ~ 1500 $^{\circ}\text{C}$ [30, 27, 28]. As temperaturas de maior taxa de retração, determinadas pela derivada das curvas dilatométricas, são 1253 $^{\circ}\text{C}$ e 1358 $^{\circ}\text{C}$ para a TZP e YSZ, respectivamente. As curvas mostram que para YSZ a sinterização não se completou em 1400 $^{\circ}\text{C}$. Entretanto, a TZP mostra uma inflexão a ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ indicando que o estágio final da sinterização foi atingido. O TiN não foi estudado no dilatômetro pelas limitações do equipamento disponível de máxima temperatura e de controle da atmosfera, que exige um controle mais rigoroso para evitar a oxidação do nitreto em altas temperaturas. Tradicionalmente, as cerâmicas covalentes (não óxidos), como o TiN, requerem sinterização sob vácuo em altas temperaturas (>1500 $^{\circ}\text{C}$). Neste contexto é razoável supor que a obtenção de compósitos YSZ/TiN densos por sinterização convencional exige temperaturas relativamente altas, como as usadas para sinterização do TiN (~ 1700 $^{\circ}\text{C}$) [73, 62, 63]. Cabe ressaltar que os estudos relatados sobre estes compósitos utilizam a prensagem a quente para se obter

RESULTADOS E DISCUSSÃO

amostras densas. Em particular, foi demonstrado [74] ser possível sinterizar pós finos de nitreto de titânio com densidades relativas de 95%, com pressão aplicada de 5 GPa a 1500 °C. Trabalhos mais recentes [75] mostraram que a 1850 °C sob pressão de 30 MPa, foi possível obter corpos cerâmicos com densidades relativas de ~95%.

3.3 - Sinterização dos compósitos

3.3.1 - Sinterização convencional

As **Figuras 3.4 e 3.5** mostram as análises de DRX das amostras de YSZ/TiN e TZP/TiN, respectivamente, sinterizadas no forno resistivo sob fluxo de argônio.

Figura 3.4 - Difratogramas de raios X das amostras TZP/TiN sinterizadas a 1500°C em forno sob fluxo de argônio.

Figura 3.5 - Difratomogramas de raios X das amostras YSZ/TiN sinterizadas a 1500 °C em forno sob fluxo de argônio.

As fases foram indexadas por comparação com as fichas cristalográficas mencionadas anteriormente na seção 3.1.

As análises de DRX dos compósitos TZP/TiN e YSZ/TiN sinterizados em forno convencional (**Figuras 3.4 e 3.5**) mostraram a presença de TiO_2 rutilo (JCPDS# 89-4920). A posição dos picos ($2\theta^\circ$) e os respectivos planos cristalográficos (hkl) identificados foram: TiO_2 rutilo $2\theta^\circ = 27,4; 44,1; 56,6; 62,8$ e $64,2$ referentes aos planos cristalográficos, (110), (101), (111), (220) e (301), respectivamente; sistema tetragonal e grupo espacial $P4_2/mnm$. O pico de maior intensidade relativa em $2\theta^\circ = 27,4^\circ$ correspondente à reflexão (110).

Devido à presença de TiO_2 nos compósitos, as amostras sinterizadas convencionalmente se mostraram inadequadas para a continuidade deste estudo. Desta forma, foi necessário o uso de uma técnica avançada de sinterização que preservasse as fases originais nos corpos sinterizados. Para este estudo foi

RESULTADOS E DISCUSSÃO

usada à técnica de sinterização por “spark plasma sintering” (SPS). Uma das aplicações mais diretas do SPS é a sinterização de materiais de alto ponto de fusão, tais como o nitreto de titânio [76]. A sinterização por SPS é uma técnica que utiliza uma pressão uniaxial e corrente elétrica pulsante de uma fonte de corrente contínua (dc), sob baixa pressão atmosférica. A sinterização SPS permite realizar a consolidação do corpo cerâmico com uma alta velocidade. Esta forma de aquecimento permite taxas de aquecimento muito altas, que aliada a aplicação de pressão e rápida refrigeração, favorecem a densificação e inibem o crescimento de grãos dos corpos sinterizados. [76].

3.3.2 - “Spark Plasma Sintering”

As sinterizações SPS foram feitas colocando-se o pó do compósito em uma matriz de grafite. Em cada experimento SPS foi realizado a sinterização simultânea de duas amostras, separadas dentro do molde por um disco de grafite de espessura 1,5 mm e diâmetro 14 mm. Como um exemplo dos parâmetros de sinterização SPS, a **Figura 3.6** mostra a evolução temporal dos parâmetros de sinterização das amostras YSZ/25TiN e YZP/50TiN, sinterizadas ao mesmo tempo.

Figura 3.6 - Evolução temporal dos parâmetros de sinterização: deslocamento, temperatura e pressão na sinterização SPS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 3.6** apresenta a dependência temporal da temperatura, pressão e o deslocamento dos punções de uma sinterização típica dos compósitos. A aferição da temperatura é feita por um pirômetro óptico que começa a registrar a temperatura de operação a partir de 600 °C. Desde a temperatura ambiente, a carga aplicada é de 3,7 kN/cm² e foi aumentada progressivamente até 9,3 kN/cm² durante o aquecimento até 1450 °C, e mantida fixa nesta temperatura. O deslocamento dos punções evidencia a retração das duas amostras, o deslocamento final dos punções foi de ~0,875 mm. O tempo total do processo de sinterização entre 600°C e a temperatura máxima foi de ~16 minutos com um patamar de 5 minutos a 1450 °C e com uma taxa efetiva de aquecimento de 100 °C / min e com uma taxa de resfriamento de 170 °C / min. Estes parâmetros foram repetidos para as sinterizações das demais composições estudadas.

Como será discutido a seguir, a sinterização SPS, com rápido aquecimento até 1450 °C em vácuo (0,1 Torr), junto com a aplicação de uma carga, promoveu a densificação dos compósitos sem reação entre as fases. Na próxima seção serão discutidos os resultados da caracterização dos compósitos YSZ (TZP)/xTiN sinterizados por SPS.

3.4 - Caracterização dos compósitos sinterizados por SPS

3.4.1 - Difração de raios X

Análises de DRX foram usadas para estudo das fases após sinterização por SPS. A **Figura 3.7** apresenta os difratogramas de raios X dos compósitos YSZ/TiN sinterizados por SPS a 1450 °C.

Figura 3.7 - Difratograma de raios X dos compósitos YSZ/TiN sinterizados por SPS.

As amostras apresentaram picos intensos em $2\theta = 26,4^\circ$ e $54,5^\circ$, correspondentes à grafita (JCPDF# 8 - 0415). A grafita usada no processo SPS se difundiu pela superfície das amostras devido ao contato da amostra com a matriz e punções deste material e ao papel de carbono que envolveu as amostras durante a sinterização SPS. Esta difusão de carbono na superfície das amostras ocorre frequentemente na sinterização SPS, mas é prejudicial, pois o carbono irá contribuir diretamente na medida de condutividade elétrica dos materiais.

Para se evitar esta contaminação, usualmente, amostras sinterizadas por SPS são tratadas termicamente em temperaturas de até 1000°C ao ar para remoção do carbono [77]. Entretanto, os compósitos de zircônia e nitreto de titânio podem ser oxidados em temperaturas consideravelmente mais baixas do que a oxidação do carbono ($\sim 800^\circ\text{C}$), como será mostrado adiante nos resultados de TG/ATD (**Figuras 3.11 e 3.12**).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desta forma, a remoção do carbono contaminante foi feita por meio de usinagem mecânica de retificação de $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ das superfícies paralelas das amostras com um rebolo diamantado. A **Figura 3.8** mostra uma amostra depois da etapa de retífica com dimensões típicas: diâmetro 14 mm e espessura 0,6 mm.

Figura 3.8 - Amostra YSZ/25TiN sinterizada por SPS e retificada.

As **Figuras 3.9 e 3.10** mostram os resultados de DRX das amostras de YSZ/TiN e de TZP/TiN, respectivamente, após a retífica.

Figura 3.9 - Difratoograma de raios X dos compósitos YSZ/TiN sinterizados por SPS e retificados.

Figura 3.10 - Difratoograma de raios X dos compósitos de TPZ/TiN sinterizados por SPS e retificados.

Nestes difratogramas não são observados os picos referentes ao carbono e apenas as raia correspondentes às fases YSZ (ou TPZ) e TiN foram detectadas.

A partir dos dados de DRX foram calculados os parâmetros de rede das fases [72]. Os parâmetros de rede e densidades (geométrica e densidade teórica) das amostras sinterizadas por SPS são apresentados na **Tabela 3.2**. A densidade relativa dos compósitos foi ~98% da densidade teórica, estimada pela regra das misturas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede (a, c), densidade aparente (d), densidade teórica das amostras (d_T) e densidade relativa (d/d_T)

Amostras	(a) TiN (nm)	(a) YSZ (nm)	(a = b) / (c) TZP (nm)	d (g.cm ⁻³)	d_T (g.cm ⁻³)	d/d_T (%)
YSZ	-----	0,5150	-----	5,75	5,84	98,5
YSZ/25TiN	0,4240	0,5130	-----	5,72	5,73	99,8
YSZ/50TiN	0,4241	0,5134	-----	5,35	5,56	97,0
YSZ/75TiN	0,4244	0,5137	-----	5,25	5,39	98,0
TZP	-----	-----	0,3643 / 0,5205	5,85	6,00	97,5
TZP/25TiN	0,4243	-----	0,3624 / 0,5150	5,64	5,84	96,6
TZP/50TiN	0,4246	-----	0,3627 / 0,5197	5,56	5,63	98,7
TZP/75TiN	0,4246	-----	0,3629 / 0,5200	5,41	5,42	99,8

Os resultados de DRX e de densidade dos compósitos YSZ/TiN e TZP/TiN demonstram que a sinterização por SPS possibilitou a densificação dos corpos cerâmicos em temperaturas relativamente menores com tempos mais curtos que as usadas usualmente para a sinterização do TiN [78, 58]. Esta densificação foi atingida sem reações indesejáveis entre as fases ou a oxidação do TiN, como inferido pelas análises de DRX. Os valores dos parâmetros de rede calculados são próximos aos valores de referência para as fases do compósito e não apresentaram variações significativas com a composição. Estas características evidenciam a eficácia da sinterização SPS para estes compósitos.

3.4.2 - Análises térmicas

O comportamento térmico dos pós de nitreto de titânio e dos compósitos sinterizados por SPS foi investigado por meio de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) simultâneas.

As **Figuras 3.11 e 3.12** apresentam as curvas TG obtidas para as amostras de TiN em atmosfera inerte e oxidante, respectivamente.

Figura 3.11 - Curvas TG/ATD do nitreto de titânio sob fluxo de argônio.

A curva TG da **Figura 3.11** mostra que a oxidação do TiN sob fluxo de argônio se intensifica em ~460 °C, e se desenvolve progressivamente até ~1325 °C, com um ganho em massa estimado de ~32%. A ATD revela um pico exotérmico a 570 °C correspondendo a oxidação do TiN. É importante considerar que o aparelho de análises térmicas usado não é completamente estanque e que a medida foi feita sem uma etapa inicial de purga para eliminação total do oxigênio remanescente na termo balança. Dessa forma a oxidação observada é resultado do oxigênio residual no aparato de medidas.

Figura 3.12 - Curvas TG/ATD do nitreto de titânio sob fluxo de ar sintético.

Na **Figura 3.12**, as análises de TG sob fluxo de ar sintético, mostraram que a oxidação se inicia em temperatura similar ao argônio (**Figura 3.11**), mas ocorre em um intervalo de temperatura menor, entre ~470 °C e 800 °C. A curva ATD da **Figura 3.12** apresenta um pico exotérmico bem definido em ~660 °C, característico de uma reação de oxidação, com um ombro em ~570 °C. O ganho de massa total em ambas as atmosferas estudadas foi de ~30%. Esse ganho de massa se dá pela oxidação do TiN em TiO₂, segundo a reação descrita na **Equação 3.1**:

O TiO₂ se apresenta principalmente na forma de três estruturas cristalinas: anatásio, rutilo e broquita, sendo que anatásio e rutilo são as formas mais comumente encontradas. Sabe-se que o TiN forma espontaneamente uma camada de TiO₂ quando é exposto ao ar, o que inibe a oxidação em temperaturas inferiores a 450 °C, esta fase de TiO₂ é o anatásio [41]. O anatásio transforma-se irreversivelmente em rutilo a ~600 °C [42, 43]. Estas etapas podem estar

RESULTADOS E DISCUSSÃO

relacionadas com os picos observados na ATD. Utilizando a **Equação 3.1** é possível obter o ganho de massa referente à oxidação do TiN (32%). O ganho de massa obtido experimentalmente, sob fluxo de ar e de argônio (**Figuras 3.11 e 3.12**), está em bom acordo com o valor teórico, indicando que o TiN é completamente oxidado em altas temperaturas.

Na **Figura 3.13** são apresentados os dados de TG/ATD dos compósitos YSZ/25TiN, em (a) sob fluxo de ar sintético e em (b) sob fluxo de argônio.

Figura 3.13 - Curvas de TG/ATD do compósito YSZ/25TiN em (a) sob fluxo de ar sintético e em (b) sob fluxo de argônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O compósito YSZ/25TiN tem um ganho de massa mais pronunciado devido à oxidação do TiN no intervalo de temperatura entre ~500 °C e 1000 °C, com um ganho de massa de ~8%. Na figura é possível observar a curva ATD com pico exotérmico máximo em ~680 °C. A curva TG do compósito YSZ/25TiN sob fluxo de argônio mostra um ganho de massa da amostra devido a não total estanqueidade do equipamento; entretanto, a oxidação do TiN se inicia em ~500 °C e continua até 1170 °C, com pico exotérmico a ~730 °C na curva ATD. É interessante notar que pico exotérmico desloca-se para temperaturas mais altas no compósito em relação ao TiN na forma de pó (**Figura 3.11**). Este efeito pode estar relacionado com o fato das análises térmicas dos compósitos serem realizadas com fragmentos das amostras sinterizadas por SPS. Estes fragmentos são densos e devem inibir a difusão do oxigênio no compósito. Entretanto, em altas temperaturas a YSZ é um excelente condutor de íons oxigênio e pode contribuir para o transporte do oxigênio no compósito. Portanto, possivelmente, as análises térmicas TG/ATD devem refletir um efeito referente ao compósito e sua microestrutura nos resultados. Entretanto, estes efeitos não foram estudados mais detalhadamente para permitir discussões mais fundamentadas em dados experimentais.

Utilizando o ganho de massa de 32% para a oxidação do nitreto de titânio obtido pela **Equação 3.1**, o valor nominal correspondente do ganho de massa pela oxidação para o compósito YSZ/25TiN é 7,5%. Os valor obtido na análise TG na **Figura 3.13 (a)** (~8%) está em bom acordo com os valores previstos. Isto indica que o compósito YSZ/25TiN tem estequiometria próxima da nominal e que todo o TiN é oxidado.

A **Figura 3.14** mostra as curvas TG/ATD do compósito YSZ/50TiN em ar sintético.

Figura 3.14 - Curvas de TG/ATD do composto YSZ/50TiN sob fluxo de ar sintético.

A curva ATD apresenta um pico máximo exotérmico em ~ 730 °C. O deslocamento da temperatura do pico exotérmico para maiores temperaturas com o aumento da fração relativa de TiN pode estar relacionado com o maior volume de TiN a ser oxidado no composto. Na curva TG pode-se observar que a oxidação começa em ~ 560 °C e termina em ~ 1000 °C, com ganho de massa total de $\sim 17\%$. O valor nominal calculado para a oxidação do TiN no composto YSZ/50TiN é 16%. Novamente, os valores são muito próximos aos valores esperados indicando que os compostos têm estequiometria próxima ao nominal e que, possivelmente, o TiN é completamente oxidado até ~ 1000 °C ao ar.

Na **Figura 3.15** são mostradas as curvas TG/ATD do composto YSZ/75TiN em (a) sob fluxo de ar sintético e (b) sob fluxo de argônio.

Figura 3.15 - Curvas termogravimétricas do composto YSZ/75TiN em (a) sob fluxo de ar sintético e em (b) sob fluxo de argônio.

Na Figura 3.15 (a), o caso da amostra com maior fração de TiN é observado que a oxidação se estende em ampla faixa de temperatura. A oxidação ocorre progressivamente em toda a faixa de temperatura medida, mais lentamente que nas amostras com menores frações relativas de TiN, evidenciando que a microestrutura influencia a cinética de oxidação do nitreto. A oxidação se acentua em ~ 580 $^{\circ}\text{C}$ e se desenvolve até a máxima temperatura medida ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$. Houve o deslocamento do pico exotérmico (~ 1220 $^{\circ}\text{C}$) para

RESULTADOS E DISCUSSÃO

maiores temperaturas em relação às demais composições. No compósito YSZ/75TiN o ganho total de massa entre $\sim 580^{\circ}\text{C}$ e 1000°C foi de $\sim 22\%$, em bom acordo com o valor calculado (21%). Na curva TG feita sob fluxo de argônio (**Figura 3.15 b**), a perda de massa foi $\sim 1\%$ e se inicia em $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ se estendendo até 1400°C .

O comportamento térmico dos compósitos TZP/TiN foi estudado. A **Figura 3.16** mostra as curvas TG/ATD do compósito TPZ/25TiN.

Figura 3.16 - Curvas de TG/ATD do compósito TPZ/25TiN sob fluxo de ar sintético.

A oxidação do compósito se acentua entre $\sim 500^{\circ}\text{C}$ e 900°C , e se desenvolve mais lentamente até 1400°C . O ganho de massa foi $\sim 8\%$, em bom acordo com o valor calculado pela **Equação 3.1** para este compósito (8%). A curva ATD apresenta um pico exotérmico máximo em $\sim 750^{\circ}\text{C}$.

A **Figura 3.17**, mostra os resultados das análises térmicas para o compósito TPZ/75TiN. A oxidação ocorre mais pronunciada entre ~ 500 e 800°C , e se desenvolve mais lentamente até a máxima temperatura medida 1400°C .

Figura 3.17 - Curvas de TG/ATD dos compósitos de TZP/75TiN com fluxo de ar sintético.

O ganho de massa entre 500 e 1000°C foi ~15%. Esse valor está abaixo do valor calculado pela **Equação 3.1** (21%) em massa e pode estar relacionado com um efeito cinético. É possível observar na curva ATD o pico exotérmico em ~720 °C, ocorrendo em temperatura similar ao da amostra com menor fração de TiN.

As análises térmicas dos compósitos TZP/TiN e YSZ/TiN refletem o comportamento do nitrato de titânio em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. As fases óxidas (YSZ e TZP) dos compósitos são estáveis nestas faixas de temperatura e de pressão parcial de oxigênio, sem apresentar variações apreciáveis de perda ou ganho de massa. Entretanto, o processo de SPS, em baixas pressões parciais de oxigênio com aplicação de campo elétrico, pode ter causado a redução da YSZ (TZP) [79]. Nos principais artigos relatando a sinterização por SPS de zircônia estabilizada não é dada ênfase a este aspecto. Entretanto, uma evidência interessante é que coloração das amostras de YSZ e TZP sinterizadas por SPS é de tom acinzentado, que sugere uma possível redução da zircônia. Essa redução pode representar em um pequeno ganho de massa durante as análises de TG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fica evidente a oxidação dos compósitos, iniciando em ~ 500 °C, provavelmente com formação de uma camada de TiO_2 anatásio. A oxidação é acelerada com o aumento da temperatura, e entre ~ 600 °C e 1200 °C, de maneira geral, o ganho de massa é mais intenso, coincidindo com a temperatura de transformação de fase do anatásio em rutilo. O ganho de massa depende da quantidade relativa de TiN de cada compósito e os valores experimentais, de maneira geral, são coerentes com os valores esperados pela oxidação do TiN. A elevada densidade e a microestrutura do compósito das amostras usadas nas análises de TG/ATD possivelmente influenciam a cinética da oxidação

3.4.3 - Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura dos compósitos sinterizados por SPS foi estudada por análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) de superfícies fraturadas.

A **Figura 3.18** mostra imagens com diferentes magnificação das amostras de zircônia sinterizadas por SPS: (a, c) YSZ e (b, d) TZP. É possível observar uma microestrutura densa em ambas amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 3.18 - Imagens MEV-FEG da zircônia estabilizada com ítria: (a, c) YSZ e (b, d) TZP.

A **Figura 3.19** mostra imagens de baixa magnificação das amostras $x = 25$ e 75% TiN dos compósitos com YSZ e TPZ.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 3.19 - Imagens MEV-FEG dos compósitos a) YSZ/25TiN, (b) YSZ/75TiN, (c) TPZ/25TiN, d) TPZ/75TiN

Todas as composições, como os extremos das séries mostrados na **Figura 3.19**, exibem microestruturas densas. As imagens não mostram uma definição clara dos grãos. Entretanto, é possível observar um contraste de fases, devido à grande diferença dos pesos moleculares ($\text{ZrO}_2 = 123 \text{ g/mol}$ e $\text{TiN} = 62 \text{ g/mol}$). A **Figura 3.19** mostra que as fases estão distribuídas homogeneamente no material.

Imagens de microscopia eletrônica com as respectivas análises de EDS dos compósitos de YSZ/xTiN e TPZ/xTiN com $x = 50\%$ são mostradas nas **Figuras 3.20 e 3.21**, respectivamente.

Figura 3.20 - (a) Imagem MEV-FEG do compósito YSZ/50TiN. Espectros EDS das regiões 1 (b) e 2 (c) indicadas em (a).

Figura 3.21 - (a) Imagem MEV-FEG do compósito TZP/50TiN. Espectros EDS das regiões 1 (b) e 2 (c) indicadas em (a).

As análises de EDS confirmaram que regiões com diferentes contrastes refletem as fases do compósito. Os espectros de EDS diferenciaram os grãos correspondentes à zircônia (mais claros) dos grãos TiN (mais escuros).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As **Figuras 3.22 e 3.23** mostram imagens MEV-FEG das amostras dos compósitos YSZ/xTiN e TZP/xTiN.

Figura 3.22 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) YSZ/25TiN, (b) YSZ/50TiN e (c) YSZ/75TiN

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 3.23 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) TZP/25TiN, (b) TZP/50TiN e (c) TZP/75TiN.

As imagens das **Figuras 3.22 e 3.23** revelam que os compósitos YSZ/TiN e TZP/TiN, respectivamente, têm microestrutura similar e maior concentração de regiões escuras correspondentes ao TiN de acordo com o aumento da fração volumétrica relativa do nitreto. Nas amostras com $x = 25$ e 50 os grãos de TiN estão embebidos na matriz de YSZ (ou TZP), e na amostra $x = 75$ as regiões mais claras, correspondente à zircônia, parecem ser envolvidas por regiões mais escuras do TiN. Apesar de ser difícil a identificação de grãos, aparentemente, o TiN limitou o crescimento de grãos da zircônia. Entretanto, para uma análise quantitativa acerca dos tamanhos de grãos das fases seriam necessárias etapas metalográficas de polimento e de ataque (térmico/químico). No entanto, dado à elevada dureza das amostras e a possibilidade de oxidar o TiN em um

RESULTADOS E DISCUSSÃO

procedimento para revelar os contornos de grão, a análise da microestrutura foi restrita às imagens de fratura das amostras. As microestruturas das diferentes composições é similar, com regiões de alta densidade, poucos poros e boa homogeneidade na distribuição das fases. Por outro lado, a forma das partículas (grãos) é bastante irregular, sem um padrão característico ou uma dependência evidente com a composição dos compósitos. São observadas partículas facetadas e arredondadas de ambas as fases com tamanhos diversos, indicando uma distribuição de tamanhos relativamente larga. Entretanto, as microestruturas observadas são compatíveis com imagens de YSZ sinterizadas por SPS relatadas anteriormente. A microestrutura irregular observada nos compósitos reflete, provavelmente, as características da sinterização SPS, com os efeitos da passagem de pulsos de corrente elétrica elevada e altas pressões aplicadas [80]. Apesar de serem observadas amostras densas, alguns poros podem ser identificados isoladamente e, aparentemente, eles são intragranulares e fechados, sem grande influência nos resultados de densidade aparente calculados. Estes poros intragranulares são mais evidentes em grãos da fase majoritária, ou seja, nas partículas de TiN em amostras com $x \geq 50$ e de YSZ em amostras com $x = 25$. Esta observação pode ser relacionada com a rápida densificação do material sinterizado por SPS.

Imagens com maior magnificação dos compósitos YSZ/TiN e TZP/TiN, mostradas nas **Figuras 3.24 e 3.25**, respectivamente. Nestas imagens, onde o contraste de fases permite a visualização das partículas de TiN e de zircônia, é possível observar que as amostras têm uma distribuição relativamente larga de tamanhos de grão. Uma estimativa grosseira revela que as fases tem grãos na escala micrométrica, com tamanho médio de $\sim 1 \mu\text{m}$. O tamanho médio de grão dos compósitos é maior do que o de amostras de zircônia sinterizadas por SPS em temperaturas menores relatadas anteriormente [80]. Em algumas micrografias, como por exemplo na **Figura 3.24 (a)** YSZ/25TiN e na **Figura 3.25 (c)** TZP75/TiN, é possível observar, algumas regiões onde pequenas partículas possivelmente de zircônia (mais claras nas imagens) parecem exsudar da superfície de partículas maiores. É interessante notar, que em todos os compósitos é possível observar contornos de grão entre as fases bastante homogêneas, confirmando os resultados de DRX de que não há reação aparente entre as fases.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 3.24 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) YSZ/25TiN, (b) YSZ/50TiN e (c) YSZ/75TiN.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 3.25 - Imagens MEV-FEG dos compósitos (a) TZP/25TiN, (b) TZP/50TiN e (c) TZP/75TiN.

3.5 - Medidas Elétricas

O sistema de medidas elétricas realiza medidas de quatro pontas de prova dc em ampla faixa de temperaturas. Foram feitas medidas de resistividade elétrica em amostras YSZ sinterizadas em forno convencional e nas amostras dos compósitos YSZ/TiN e TZP/TiN.

As primeiras medidas da câmara porta amostra cerâmica desenvolvida foram em amostras de ZrO_2 :8 mol% Y_2O_3 (YSZ), sinterizadas em forno convencional. A resistividade elétrica da YSZ e sua dependência com a temperatura são bem conhecidas e servem de referência para se aferir a câmara desenvolvida neste trabalho de mestrado.

A **Figura 3.26** mostra o gráfico tipo Arrhenius da condutividade elétrica da YSZ.

Figura 3.26 - Gráfico Arrhenius da YSZ ao ar medida com a câmara porta amostra cerâmica e medidas de referência [81]. As retas correspondem ao ajuste linear nas duas faixas de temperaturas, acima e abaixo de 600°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A medida foi feita em aquecimento de 25 °C até 1000 °C ao ar. Observa-se o comportamento tipo Arrhenius termicamente ativado em toda faixa de temperatura [81]. Na **Figura 3.26** são mostrados para comparação dados da condutividade da YSZ previamente relatados na referência [81]. Os valores medidos da condutividade elétrica da YSZ a 1000 °C e 850°C são $15,5 \text{ Sm}^{-1}$ e $6,1 \text{ Sm}^{-1}$, respectivamente. O valor de condutividade iônica determinado em estudos prévios da YSZ é 16 S m^{-1} a 1000 °C, com energia de ativação $E_a = 0,8 \text{ eV}$ [82], em bom acordo com os dados obtidos na câmara porta amostras desenvolvida. A E_a foi calculada a partir dos dados da **Figura 3.26**. O valor calculado para a YSZ entre 350 °C e 600 °C foi $E_a = 0,98 \text{ eV}$ e para o intervalo entre 600 °C e 1000 °C foi $E_a = 0,82 \text{ eV}$. Esses valores são próximos aos valores relatados na literatura [28]. Estudos anteriores relataram valores de energia de ativação para a condução de íons oxigênio na YSZ em duas faixas de temperatura: acima de 600 °C $E_a = 0,93 \text{ eV}$ e para temperaturas abaixo de 600 °C $E_a = 1,01 \text{ eV}$ [83].

Foram realizadas medidas de resistividade de amostras de YSZ sob fluxo de argônio que resultaram, como esperado, em dados muito similares aos da **Figura 3.26**. Dessa forma, as medidas realizadas em um material padrão (YSZ), com comportamento elétrico bem conhecido em altas temperaturas e diferentes pressões parciais de oxigênio, confirmaram que a câmara de medidas construída funciona adequadamente.

Dessa forma, foram estudadas as propriedades elétricas dos compósitos cerâmicos YSZ(TZP)/TiN. As **Figuras 3.27** e **3.28** mostram a dependência da resistividade elétrica com a temperatura em atmosfera de argônio dos compósitos de YSZ/xTiN e TZP/xTiN, respectivamente $x=25$, 50 e 75 % em massa (correspondendo à 27, 53 e 77% em volume, respectivamente).

A resistividade elétrica dos compósitos foi medida como função da temperatura sob fluxo de argônio (com $p\text{O}_2$ inicial de $5 \times 10^{-6} \text{ atm}$). Os dados apresentados nas **Figuras 3.27** e **3.28** correspondem à medida no primeiro aquecimento das amostras após a sinterização. Neste primeiro ciclo de medidas os compósitos apresentam valores relativamente baixos de resistividade elétrica e a resistividade aumenta com o aumento da temperatura.

Figura 3.27 – Dependência da resistividade elétrica com a temperatura dos compósitos YSZ/TiN sob fluxo de argônio

As amostras apresentam um comportamento metálico regido pelas propriedades de transporte do TiN que é considerado um bom condutor eletrônico [84]. A condutividade elétrica a 1000 $^{\circ}\text{C}$ da YSZ é 16 S m^{-1} [82] e a condutividade do TiN é $5 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [31]. O comportamento metálico e os valores de condutividade indicam que as amostras dos compósitos atingiram o limiar de percolação em concentrações de TiN abaixo do que a mínima estudada ($x = 25\%$ em massa), que corresponde a 27% em volume de TiN. Os valores de resistividade elétrica diminuem com o aumento da fração de TiN nos compósitos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mostrado nas análises de TG/ATD para temperaturas acima de 600°C é provável que a oxidação parcial do TiN influencie as medidas elétricas. Dessa forma, em altas temperaturas de medidas é possível que as contribuições da fase condutora iônica e a possível oxidação do TiN alterem as medidas de resistividade elétrica. Este efeito parece mais evidente nas amostras TZP/TiN.

Figura 3.28 - Dependência da resistividade elétrica com a temperatura dos compósitos TZP/TiN sob fluxo de argônio

Na **Figura 3.29** são mostrados valores da condutividade elétrica dos compósitos YSZ/TiN e TZP/TiN medidos a 30 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$ e 850 $^{\circ}\text{C}$ em

RESULTADOS E DISCUSSÃO

função da fração volumétrica relativa de TiN. As frações em massa de $x = 25$, 50 e 75% em massa de TiN correspondem a 27, e 77% em volume, respectivamente. Como referência, a condutividade elétrica da YSZ [63] e do TiN [31] a 30 °C é de $1 \times 10^{-9} \text{ S m}^{-1}$ e $5 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$, respectivamente.

Figura 3.29 - Gráfico das medidas de condutividade elétrica feitas à 30 °C, 400 °C, 600 °C e 850 °C dos compósitos de YSZ/TiN e TZP/TiN.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características das amostras sinterizadas por SPS, como distribuição homogênea das fases, tamanho médio de grãos relativamente pequenos e elevada densidade [59, 81], favoreceram a condutividade elétrica do compósito. Os valores de condutividade elétrica das amostras com elevada fração de TiN estão próximos aos valores relatados para este material.

A distribuição homogênea das partículas da fase condutora TiN pela matriz de zircônia garante uma boa condutividade das amostras em baixas temperaturas. A teoria de percolação [85] prevê o limiar de percolação quando frações volumétricas próximas a cerca de um terço do volume do compósito é ocupado pelas partículas eletricamente condutoras. Portanto, os compósitos YSZ(TZP)/TiN têm uma elevada condutividade elétrica, uma vez que o volume relativo de TiN varia entre 27 e 77 vol.%.

A **Tabela 4.1** mostra a condutividade elétrica das amostras de TZP/TiN medidas pelo sistema de medidas elétricas. As medidas feitas a 30 °C foram comparadas com valores obtidos na literatura [87]. Entretanto, deve-se considerar que são escassos dados de condutividade elétrica destes compósitos e que no trabalho referenciado foi usada ZrO_2 :2 mol% Y_2O_3 , com sinterização SPS a 1500 °C por 23 min e carga de 56 Mpa; entretanto, as medidas elétricas foram feitas apenas a 30 °C. As amostras de TZP/TiN apresentaram valores de condutividade elétrica coerente com as amostras relatadas anteriormente.

Tabela 5.1 - Condutividade elétrica de compósitos TZP /TiN sinterizados por SPS.

TZP/TiN TiN (vol. %)	$\sigma \times 10^6 / T = 30 \text{ °C}$ (S m^{-1})
27	0,51
35 [87]	0,12
50	0,53
50 [87]	0,66
77	0,62
70 [87]	1,82

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para se avaliar o efeito da oxidação do TiN durante as medidas elétricas foram realizadas medidas sequenciais da condutividade em ciclos de aquecimento / resfriamento consecutivos sob fluxo de argônio. A **Figura 3.30** mostra medidas de resistividade elétrica do compósito de YSZ/25TiN como função da temperatura em ciclos de aquecimento/resfriamento consecutivos. A dependência da resistividade elétrica com a temperatura reflete a evolução da oxidação do compósito em uma sequência de cinco medidas consecutivas feitas no aquecimento até ~900 °C e resfriamento até a temperatura ambiente sob fluxo de argônio. É possível observar nas figuras um aumento progressivo na resistividade elétrica das amostras. Na **Figura 3.30** a resistividade aumenta de 3,57 mΩ.cm inicialmente para 1,34 Ω cm no sexto ciclo.

A amostra YSZ/25TiN apresenta um aumento da resistividade elétrica com o aumento da temperatura. Entre 450 °C e 530 °C ocorre uma pequena queda na resistividade, voltando a aumentar em ~550 °C. Esta pequena queda na resistividade da amostra iniciando em T ~450 °C reflete a competição que ocorre entre o aumento da resistividade ocasionado pela oxidação do TiN com a diminuição da resistência YSZ em altas temperaturas. E o aumento da resistividade em T > 550 °C coincide com a temperatura na qual se inicia a oxidação do TiN observada nas análises TG/ATD da seção 3.4.2. No resfriamento do primeiro ciclo a resistividade tem uma pequena dependência com a temperatura e a magnitude da resistividade elétrica decresce com a diminuição da temperatura, evidenciando um caráter metálico que sugere que o TiN não foi completamente oxidado.

A **Figura 3.30** mostra mais 4 ciclos de medidas de resistividade (aquecimento/resfriamento) do compósito YSZ/25TiN. Entretanto, por problemas de contato elétrico não foram coletados os dados referentes ao segundo ciclo de medida no qual houve um acréscimo na resistividade da amostra.

Figura 3.30 - Medidas de resistividade elétrica do compósito de YSZ/25TiN em ciclos (aquecimento/resfriamento) consecutivos..

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O terceiro ciclo apresenta um comportamento muito diferente do primeiro com um comportamento termicamente ativado. A amostra apresenta uma queda da resistividade com o aumento da temperatura, indicando que os grãos de TiN perderam conexão interrompendo a percolação da fase condutora. Esta interrupção dos caminhos de transporte é devida à oxidação do TiN e a formação progressiva de um compósito de TiO_2 na matriz de YSZ. Neste compósito a condutividade elétrica é muito menor e é dominada pelo transporte termicamente ativado da YSZ e do TiO_2 . [88, 89]. A cada ciclo de medida a resistividade elétrica aumenta pela oxidação progressiva do TiN. O quarto e o quinto ciclos apresentam o mesmo comportamento termicamente ativado e um aumento da magnitude da resistividade elétrica com o aumento do número de ciclos de medida. Este comportamento se estabiliza no quinto ciclo, a partir do qual não há variações significativas da magnitude da resistividade, indicando que a oxidação do TiN foi completada.

A **Figura 3.31** mostra a análise DRX do compósito YSZ/25TiN feita após o sexto ciclo de medidas de resistividade 4 pontas dc.

Figura 3.31 – Difratometria de raios X do compósito YSZ/25TiN após medidas consecutivas de resistividade elétrica.

Na **Figura 3.31** é possível identificar os picos de difração $2\theta = 25,7^\circ$; $28,4^\circ$ e $62,6^\circ$ referentes ao rutilo, confirmando a oxidação da amostra durante as medidas elétricas.

A **Figura 3.32** mostra a dependência com a temperatura da resistividade elétrica do compósito YSZ/75TiN medida em quatro ciclos de aquecimento/resfriamento consecutivos.

Figura 3.32- Medidas de resistividade elétrica do compósito de YSZ/75TiN em ciclos (aquecimento/resfriamento) consecutivos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De maneira análoga à amostra YSZ/25TiN, a dependência da resistividade elétrica com a temperatura reflete a evolução da oxidação do compósito em uma sequência de quatro medidas consecutivas feitas no aquecimento até ~900 °C e resfriamento até a temperatura ambiente sob fluxo de argônio. É possível observar na **Figura 3.32** um aumento progressivo na resistividade das amostras. No ciclo 1 a resistividade começa em $0,418 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ e chega a $114 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ no ciclo 4. Este aumento na resistividade do compósito ocorre pela oxidação da amostra devido aos aquecimentos sucessivos ao qual ela é submetida durante as medidas de resistividade.

No primeiro ciclo de aquecimento a amostra apresenta um aumento da resistividade elétrica mais pronunciada para $T > 600$ °C. Essa temperatura é compatível com a observada nas análises TG/ATD da seção 3.4.2 e o aumento da resistividade elétrica do compósito para $T > 600$ °C reflete a oxidação do TiN. No resfriamento do primeiro ciclo a resistividade tem uma pequena dependência com a temperatura e a magnitude da resistividade elétrica decresce com a diminuição da temperatura, evidenciando um caráter metálico que sugere que o TiN não foi completamente oxidado. No segundo ciclo o comportamento difere substancialmente do primeiro. No aquecimento a amostra apresenta um aumento da resistividade elétrica com o aumento da temperatura até ~700°C; entretanto, para maiores T a resistividade diminui. Este comportamento em alta T (>700 °C) reflete a competição entre o aumento da resistividade ocasionado pela formação de TiO_2 com uma diminuição da resistência da YSZ em altas temperaturas. Para $T > 700$ °C o transporte termicamente ativado da YSZ passa a ser relevante em um compósito com progressivamente menor fração volumétrica da fase condutora eletrônica (TiN). No resfriamento um máximo da resistividade similar é observado a 700°C; entretanto, a diminuição da temperatura resulta em um aumento substancial da resistividade elétrica. Esse aumento pode ser entendido pela diminuição da fração volumétrica do TiN pela oxidação em alta temperatura e pelo aumento da resistividade elétrica da YSZ com a diminuição da temperatura. Este comportamento é essencialmente reproduzido nos ciclos de medidas seguintes, nos quais a amostra se torna gradativamente mais resistiva, analogamente ao compósito YSZ/25TiN.

A **Figura 3.33** mostra a análise DRX do compósito YSZ/75TiN após as sucessivas medidas de resistividade elétrica. É possível identificar os picos de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

difração $2\theta = 25,7^\circ$; $28,4^\circ$ e $62,6^\circ$ referentes ao rutilo, confirmando a oxidação da amostra durante as medidas elétricas.

Figura 3.33 - DRX do compósito YSZ/75TiN após medidas de resistividade elétricas consecutivas

4 - CONCLUSÃO

Foi projetada e construída uma câmara porta amostras com estrutura feita em cerâmica para medidas elétricas em ampla faixa de temperaturas e pressões parciais de oxigênio. Este aparato experimental apresenta vantagens em relação à versão construída em metal e permite a realização de medidas elétricas em condições variadas, sendo fundamental no estudo das propriedades de materiais, principalmente, para aplicações em altas temperaturas. A câmara porta amostras foi aferida pela comparação de medidas de condutividade elétrica de um material padrão, a zircônia estabilizada com ítria, indicando sua boa funcionalidade.

Para demonstrar o uso da câmara porta amostra foram estudados compósitos cerâmicos YSZ/TiN e TZP/TiN sinterizados pela técnica “spark plasma sintering” (SPS). Os compósitos apresentaram altas densidades aparentes (~98% da densidade teórica), distribuição homogênea de fases, sem reação entre os componentes ou oxidação do TiN. Os compósitos sinterizados por SPS apresentaram valores de condutividade elétrica próximos aos do TiN, com comportamento metálico refletindo a percolação do TiN na matriz de zircônia. Foi observado que as propriedades térmicas e elétricas dos compósitos são fortemente dependentes da pressão parcial de oxigênio. Mesmo sob fluxo de argônio, em pressões parciais de oxigênio relativamente baixas (~10 ppm), as propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pela oxidação do TiN a TiO_2 , que ocorre em temperaturas acima de 500°C. As análises térmicas mostraram que a microestrutura dos compósitos influencia a cinética de oxidação do TiN. A oxidação do TiN foi acompanhada em medidas consecutivas da resistividade elétrica em função da temperatura que mostraram a mudança das propriedades de transporte do compósito resultantes da oxidação do nitreto. As propriedades avaliadas indicam que o compósito YSZ/TiN é um material promissor para aplicações que necessitem de elevada condutividade elétrica em altas temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] (ASM), A. S. F. M. **Metals Handbook**, v. 3, (1980). p. 143.
- [2] LIU, C. C. Microstruture and tool eletrode erosion in EDM of TiN/Si₃N₄ composites. **Mater. Sci. Eng.**, (2003). 221 - 227.
- [3] ATKINSON, A. et al. **Nature Mater**, v. 3, n. 17, (2004).
- [4] MINH, N. Ceramic fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society**, 76, (1993). 563-588.
- [5] KINOSHITA, K.; CAIRNS, E. J. **Encyclopedia Chem. Technol.**, 11, (1994).
- [6] DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. "Alternative energy technologies", in Nature insight, Materials for clean energy. **Nature**, 414, (2001). 332.
- [7] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARD, M. **Química Nova**, 23, (2000). 538.
- [8] GOODENOUGH, J. B. **Ann. Rev. Mater. Res.**, 33, (2003). 91.
- [9] SINGHAL, S. C. **MRS Bulltein**, 25, (2000). 16.
- [10] SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. **Elsevier**, New York, (2004).
- [11] PARK, S.; VOHS, J. M.; GORTER, R. J. **Nature**, 404, (2000). 265.
- [12] YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochemical Acta**, 45, 2000. 2423-2435.
- [13] BAUMMAN, F. S. et al. Quantitative comparison of mixed conducting SOFC cathode materials by means of thin film model electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, 154, (2007). B931-B941.
- [14] LAI, T. S.; BARNETT, S. A. Effect of cathodes sheet resistance on segmented-in-series SOFC power density. **Journal of Powers Sources**, 164, (2007). 742-745.
- [15] SUBBARAO, E. C. Advanced in Ceramics V.3, Science and Technology of Zirconia I. **The American Ceramic Society**, Columbus, Ohio, (1981).
- [16] STEVENS, R. An introduction to Zirconia: Zirconia and Zirconia Ceramics. **Magnesium Elektron**, (1986).
- [17] ZOLOTAR, M. S. **Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à**

- Fratura da Zircônia Tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em Meio Aquoso Fisiológico.** Campinas: Tese (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade de Campinas, (1995).
- [18] WANG, X. **Phase transformation in ZrO_2 under local stress and numerical simulation.** Tübingen: Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, (2010).
- [19] YANG, H. et al. Synthesis and Optical Properties of Yttria-doped ZrO_2 Nanopowders. **Journal of Alloys and Compound**, (2007). in press.
- [20] RAY, J. C.; PATI, R. K.; PRAMANIK, P. Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ). **Journal of European Ceramic Society**, 20, (2000). 1289-1295.
- [21] HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal Am. Ceramic Society**, 20, (2000). 461-487.
- [22] KELLY, R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. **DENTAL MATERIALS**, 24, (2008). 289-298. 131.
- [23] BIRRER, N. M. R. **Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico.** La Plata: Tese (Doutorado) - Departamento de Química. Universidad Nacional de La Plata, (2009).
- [24] PALMEIRA, A. A. **Estudo da sinterização de pós nanocristalinos de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3 .** Lorena - SP: Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de Lorena - USP, (2012).
- [25] LEE, W. E. Ceramic microstructures: Property control and processing. **Chapman & Hall**, London, (1994). 83-175.
- [26] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**, 32, (1976). 751-767.
- [27] FLORIO, D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, 50, (2004). 275-290.
- [28] BAUERLE, J. E. **J. Phys. Chem. Solids**, 30, (1969). 2657.

- [29] HIRVONEN, A.; NOWAK, R.; YAMAMOTO, Y. Fabrication, structure, mechanical and thermal properties of zirconia-based ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, (1987). 1497-1505.
- [30] RUH, R. et al. Phase Relations in the System $Zr_2O_3 - Y_2O_3$ at Y_2O_3 Contents. **Comm. of The American Ceramic Society**, 67, (1984). 190-192.
- [31] PIERSON, H. O. Handbook of Refractory carbides and nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. **Noyes Publications**, Albuquerque, New Mexico, (1996). 340.
- [32] CARVALHO, N. J. M. Characterization of TiN and TiN(Ti,Al)N multilayers. Low friction and wear resistant coatings. **Online Resource/Online: microstructure and mechanical properties** , Groningen University Press, (2001).
- [33] ANDREW, W. Handbook of Refractory carbides and nitrides. **Noyes Publications**, p. 340, (1996).
- [34] OYAMA, S. T. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. **Blackie Academic and Professional**, New York, (1996).
- [35] AIGNER, K. Lattice parameters and thermal expansion of $Ti(C_xN_{1-x})$, $Zr(C_xN_{1-x})$, $Hf(C_xN_{1-x})$ and TiN_{1-x} from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Journal of Alloys and Compounds**, 215, (1994). 121-126.
- [36] WANG, W. E. Partial thermodynamic properties of the Ti---N system. **Journal of Alloys and Compounds**, 233, 1996. 89-95.
- [37] VAZQUEZ, S. I. S. Oxidation of TiN_{1-x} as alternative for the preparation of N doped- TiO_2 photocatalyst, Nagaoka University of Technology, Japan, July 2014.
- [38] ESAKA, F. et al. **J. Vac. Sci. Technol.**, A 15, 1997. 2521 - 2528.
- [39] KOMRATOV, G. N. **Powder Metall. Met. Ceram.**, 36, 1997. 9 - 10.
- [40] JUZA, ; EMELEÚS, ; SHARPE,. Advances in Inorganic Chemistry. **Academic Press**, 9, 1966. 81.
- [41] BRAUN, J. H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R. E. TiO_2 pigment technology: a

- review“, Progress in Organic Coating. **Progress in Organic Coating**, 20, (1992). 105 - 138.
- [42] GHOSH, T. B.; DHABAL, S.; DATTA, A. K. **J. Appl. Phys.**, 94, (2003). 4577.
- [43] HIRANO, M. et al. **J. Solid State Chem.**, 170, (2003). 39.
- [44] JING, Z. et al. **Angew. Chem. Int.**, 47, (2008). 1766.
- [45] HOU, X.-M.; HU, X.-J.; CHOU, K.-C. Kinetics of Thermal Oxidation of Titanium Nitride Powder at Different Oxidizing Atmospheres. **J. Am. Ceramic Soc.**, 94, n. 2, 2011. 570-575.
- [46] RAN, S.; GAO, L. Electrical Properties and Microstructural Evolution of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ Nanocomposites Prepared by Spark Plasma Sintering. **Ceramics International**, (2010).
- [47] LEE, C. H. et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ nanocomposites by Spark Plasma Sintering (SPS). **J. Alloys Compd.**, 508, (2010). 540-545.
- [48] GUO, Z. et al. Microstructure and electrical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering. **Ceram. Int.**, 33, 2007. 1223-1229.
- [49] LI, J. G.; GAO, L.; GUO, J. K. Mechanical properties and electrical conductivity of $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 23, 2003. 69-74.
- [50] LIU, C. C.; HUANG, J. L. Effect of the electrical discharge machining on strength and reliability of $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ composites. **Ceram. Int.**, 29, 2003. 679-687.
- [51] MA, T. et al. Preparation of Spherical Zirconia Powder in Microemulsion System and its Densification Behavior. **Materials & Design**, 25, 2004. 515-519.
- [52] KOLA, P. V. et al. Magnetron sputtering of TiN protective coatings for medical applications. **Journal of Materials Processing Technology**, 56, 1996. 422-430.
- [53] YANG, C. T.; WEI, W. J.; ROOSEN, A. Electrical conductivity and microstructures of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 8 mol% yttria-stabilized zirconia. **Materials**

Chemistry and Physics, 81, 2003. 134-142.

- [54] KOFSTAD, P. K. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. **Wiley Interscience**, Nova Yorque, 1972.
- [55] GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetua-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- [56] ASTM. ASTM F43-99, Standard Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials (Withdrawn 2003). **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 1999.
- [57] KONDO, N. M. **Síntese e caracterização de manganita-cromita de lantânio dopada com rutênio para anodos de células a combustível de óxidos sólidos**. São Paulo: Tese (Mestrado) - IPEN, 2011.
- [58] SALEHI, S.; BIESTI, O. V.; VLEUGELS, J. Electrically conductive ZrO₂-TiN composites. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 2006. 3173-3179.
- [59] BONNY, K. et al. Influence of secondary electro-conductive phases on the electrical discharge machinability and frictional behavior of ZrO₂-based ceramic composites. **Journal of materials processing technology**, 208, 2008. 423 - 430.
- [60] ANGERER, P. et al. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powders. **Materials Science and Engineering, A**, 381, 2004. 16 - 19.
- [61] EXNER, E. Principles of Single Phase Sintering. **Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics**, 1, 1979. 1 - 4.
- [62] NARASIMHAN, K. S. Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy. **Mater. Chem. and Phys.**, 67, 2001. 56 - 65.
- [63] MORRELL, R. **Handbook of properties of technical & engineering ceramics. Part1**: an introduction for the engineer and designer. [S.l.]: National Physical Laboratory, 1989.
- [64] MINEIRO, L. S. **Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas**. São José dos Campos: Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em

- Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - INPE, 2008.
- [65] FLORIO, D. Z. **Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia - ítria por espectroscopia de impedância**. São Paulo: Tese (Mestrado) - Autarquia Associada à USP, 1998.
- [66] RAHAMAN, M. N. Sintering of Ceramics. **CRC Press**, Boca Raton, United States, 2008. 388.
- [67] TOKITA, M. **Mechanism of Spark Plasma Sintering**. In: 2000 Powder Metallurgy World Congress. Japan, Kyoto: Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, 2000. 729 - 732 p.
- [68] GARAY, J. E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials. **Annual Review Materials Reserch**, 40, 2010. 445 - 468.
- [69] MAMEDOV, V. **Powder Metallurgy**, 45, n. 4, (2002). 322.
- [70] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. Phase Transformations in Metals and Alloys. **CRC Press**, Boca Raton, United States, 2009. 500.
- [71] MUNIR, Z. A.; TAMBURINI, U. A.; OHYANAGI, M. J. **J. Mater. Sci.**, 41, (2006). 763.
- [72] DRAGOE, N. Powder V2: a suite of applications for powder X-ray diffraction calculations. **Journal of Applied Crystallography**, 34, 2001. 535.
- [73] VAGKOPOULOUS, T. E. A. Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the Nature of a Upcoming Bioceramic. **The European Journal of Esthetic Dentistry**, 4, (2009). 2.
- [74] YAMADA, T.; SHIMADA, M.; KOIZUME, M. Fabrication and characterization of Titanium Nitride by High Pressure Hot Pressing. **Ceram. Bull**, 59, n. 6, 1980. 611-616.
- [75] GRAZIANI, T.; BELLOSI, A. Densification and characteristics of TiN ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, 15, 1995. 1078 - 1081.
- [76] SUÁREZ, M. et al. Challenges and Oportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology fora New Generation of Materials. In: _____ **Sintering Applications**. [S.l.]: Dr. Burcu Ertug , 2013. Cap. Chapter 13.
- [77] CARVALHO, E. et al. Caracterização da perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

- consolidada por sinterização assistida por campo elétrico. **Cerâmica**, 59, 2013. 293 - 301.
- [78] SALEHI, S.; BIESTI, O. V.; VLEUGELS, J. ZrO₂-TiN Composites. **Materials Science Forum**, 554, 2007. 135 - 140.
- [79] TAMBURINI, U. A.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part II. Characterization studies. **J. Mater. Res.**, 19, n. 11, Nov 2004.
- [80] TAMBURINI, U. A.; GARAY, J. E.; MUNIR, Z. A. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies. **J. Mater. Res.**, 19, n. 11, Nov 2004.
- [81] JI, Y.; KILNER, J. A.; CAROLAN, M. F. Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)-La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM) composites. **Solid State Ionics**, 176, 2005. 937 - 943.
- [82] MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio - Uma breve revisão. **Cerâmica**, 54, 2008. 129 - 144.
- [83] ETSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. Electrical properties of solid oxide electrolytes. **Chem. Rev.**, 70, 1970. 339.
- [84] FILIAL, M. et al. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect. **Solid State Ionics**, 80, 1995. 27-35.
- [85] OTTAKAM, T. M. M.; SAMPATH, S. Electrochemical oxidation of ethanol in acid media on titanium nitride supported fuel cell catalysts. **Electrochimica Acta**, 56, 2011. 3549-3554.
- [86] LANDAUER, R. The electrical resistance of binary metallic mixtures. **J. Appl. Phys.**, 33, 1952. 779 - 784.
- [87] VANMEENSEL, K. et al. The influence of percolation during pulsed electric current sintering of ZrO₂ - TiN powder compacts with varying TiN content. **Acta Materialia**, 55, 2007. 1801 - 1811.
- [88] DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. **Physical Review B**, 15, 1997. 3229.
- [89] FRANK, A. J.; KOPIDAKIS, N.; VAN DE LAGEMAAT, J. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic

- properties. **Chemical Reviews**, 248, 2004. 1165 - 1179.
- [90] AGEL, E.; BOUET, J.; FAUVARQUE, J. F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, 101, (2001). 267-274.
- [91] VARCOE, J. R. Investigations of the ex situ ionic conductivities at 30 °C of metal-cation-free quaternary ammonium alkaline anion-exchange membranes in static atmospheres of different relative humidities. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 9, (2007). 1479-1486.
- [92] COORS, W. G. J. **Power Sources**, 118, (2003). 150.
- [93] LINARD, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células combustível**. 1. ed. São Paulo: Artliber, (2010).
- [94] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. **Wiley-Interscience**, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [95] GARCIA-SANCHES, M. F. An Elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. **Journal of Chemical Education**, 80, n. 9, 2003. 1062-1073.
- [96] SHACKELFORD, J. F.; ALEXANDER, W.; PARK, J. S. Practical handbook of materials selection. **CRC Press**, 1995.
- [97] BADWAL, S. P. S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. **Solid State Ionics**, 52, 1992. 23-32.
- [98] PETOT, C. et al. Microstructure and Ionic Conductivity of Freeze-dried Yttria-doped Zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, 18, 1998. 1419-1428.
- [99] ETSSEL, T. H.; FLENGAS, S. N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. **Chem. Rev.**, 70, 1970. 339.