**Efeitos da adição do NiO na densificação, na
microestrutura e na condutividade elétrica da
zircônia totalmente estabilizada com ítria**

Rafael Morgado Batista

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

**Orientadora:
Dr^a. Eliana Navarro dos S. Muccillo
Agência Financiadora: FAPESP**

São Paulo

2010

“ Um sábio homem chegou a um ponto da vida onde gostaria de ajudar o mundo. Ele parou e se perguntou... por onde começar? Já sei, começarei pelo meu país que é o que conheço melhor. Mas meu país é tão grande... começarei então pelo meu estado... em minha cidade. Mas minha cidade também é muito grande. Então começarei pelo meu bairro... em minha rua. Mas minha rua também é muito grande. Já sei, começarei pela minha casa, minha família... Acho melhor começar por mim mesmo...”

(Desconhecido)

Seja o exemplo!

Agradecimentos

Primeiramente a Deus e a minha família por terem me proporcionado a possibilidade de chegar a este ponto no qual me encontro.

À minha orientadora, Dra. Eliana Muccillo, pela oportunidade de desenvolver conjuntamente este projeto bem como pela sua orientação desde minha iniciação científica.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelas sugestões e discussões ao longo do trabalho.

Ao Dr. José Fernando Queyruga, pelas sugestões e discussões quanto aos resultados de difração de raios X.

Ao Dr. Fábio Coral pelas sugestões e discussões sobre temas variados do trabalho.

Ao Laboratório de espectroscopia molecular do IQ-USP pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Dr. Fábio Coral e à Dra. Eliana Aricó pelas medidas de dilatometria.

Aos técnicos do CCTM pelo apoio técnico presente quando necessário,

Aos companheiros de laboratório pelo apoio técnico e pelas discussões.

À FAPESP pelo apoio financeiro, indispensável para realização do trabalho.

E a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

EFEITOS DA ADIÇÃO DO NiO NA DENSIFICAÇÃO, NA MICROESTRUTURA E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA COM ÍTRIA

Rafael Morgado Batista

RESUMO

Os efeitos decorrentes da adição de NiO na densificação, na microestrutura e na condutividade elétrica da zircônia totalmente estabilizada com ítria foram sistematicamente estudados. Zircônia-8% mol de ítria (8YSZ) comercial e acetato, trihidróxi-carbonato, nitrato e óxido de níquel foram utilizados como materiais de partida. Os teores de Ni variaram entre 0,5% e 5% em mol e as composições foram preparadas por mistura dos materiais precursores a partir das concentrações estequiométricas. Estudos de densificação realizados por meio de medidas de densidade geométrica e dilatométrica revelaram que a retração total até 1400°C varia de ~16 até ~20% dependendo do precursor de níquel. No segundo estágio de sinterização a retração linear aumentou com o aumento no teor do aditivo (precursor: trihidróxi-carbonato de níquel). No estágio inicial de sinterização a energia de ativação para a difusão via contornos de grão varia de acordo com o precursor de níquel utilizado sendo menor para o óxido e maior para o trihidróxi-carbonato. No estágio secundário de sinterização prevalece a sinterização volumétrica. Neste estágio, as temperaturas de máxima retração são independentes do precursor de níquel, exceto para o acetato. O tamanho médio de cristalito variou com o tipo de precursor empregado sendo menor para o trihidróxi-carbonato e maior para o óxido de níquel. O limite de solubilidade do NiO determinado por difração de raios X é 1,48% em mol a 1350°C. Para teores acima do limite de solubilidade o aditivo permanece aleatoriamente distribuído como uma fase secundária na forma de NiO. O principal efeito do aditivo na microestrutura é aumentar o tamanho médio de grãos. Os resultados de medidas elétricas revelaram que a adição de NiO não produz alterações significativas na condutividade intragranular da 8YSZ para diversos tempos de sinterização, exceto quando o precursor é o óxido de níquel, para o qual a condutividade elétrica aumenta com o tempo de sinterização evidenciando a dificuldade na

formação de solução sólida, quando o material precursor possui tamanho de cristalito superior ao da matriz. Entretanto, a condutividade intragranular nas amostras preparadas com o trihidróxi-carbonato de níquel é pouco inferior à das demais amostras. Nas amostras sinterizadas por 15 h a 1350°C um terceiro semicírculo foi associado com a formação de fase tetragonal na 8YSZ, devido à aceleração pelo níquel na cinética da transformação de fase cúbica para tetragonal. A condutividade intergranular varia com o tempo de sinterização devido à diminuição na fração de interfaces (contornos de grão) que ocorre com o aumento no tamanho médio de grãos. A condutividade intergranular microscópica da 8YSZ não varia significativamente com a adição de NiO.

Palavras-chave: zircônia estabilizada, aditivo de sinterização, condutividade elétrica, densificação, microestrutura

EFFECTS OF NiO ADDITION ON THE DENSIFICATION, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF YTTRIA FULLY-STABILIZED ZIRCONIA

Rafael Morgado Batista

ABSTRACT

The effects produced by NiO addition to yttria fully-stabilized zirconia were systematically investigated. Commercial zirconia-8 mol% yttria, nickel acetate, nitrate, trihydroxi-carbonate and nickel oxide were used as starting materials. The NiO content varied from 0.5 to 5 mol%, and the compositions were prepared by mechanically mixing the starting materials in the stoichiometric proportions. Densification studies carried out by density and dilatometry measurements revealed that the maximum shrinkage (~16~20%) depends on the type of nickel precursor. In the second sintering stage the linear shrinkage increased with increasing NiO content (precursor: nickel trihydroxi-carbonate). In the first sintering stage, the activation energy for grain boundary diffusion changed according to the additive precursor, being lower for the oxide and higher for the trihydroxi-carbonate. In the second stage, when the major part of porosity is eliminated, the maximum shrinkage rate temperatures were found to be independent on the precursor except when nickel acetate is used. The solubility limit at 1350°C is 1.48% as determined by X-ray diffraction. Above the solubility limit the excess NiO is retained as a second randomly distributed phase. The main effect of the additive in the ceramic microstructure is to increase the average grain size. The electrical measurements showed that the additive did not produce any significant effect in the grain conductivity irrespective of the sintering time, except when the precursor material was nickel oxide. In this case, the grain conductivity increased with increasing sintering time. This effect is attributed to the crystallite size of the nickel oxide precursor, which is higher than that of 8YSZ, slowing down the formation of solid solution. However, the grain conductivity of samples prepared with nickel trihydroxi-carbonate precursor is

slightly lower than those of other samples. The samples sintered for 15 h exhibited an additional semicircle in the impedance diagram, which is assigned to the tetragonal phase of zirconia-yttria, resulting from thermal decomposition of the cubic structure. Hence, NiO additive accelerates the kinetics of cubic-to-tetragonal phase transformation in 8YSZ. The grain boundary conductivity depends on the sintering time due to reduction of the fraction of interfaces as a consequence of grain growth. The microscopic grain boundary conductivity of 8YSZ does not vary with NiO addition.

Keywords: stabilized zirconia, sintering aid, electrical conductivity, densification, microstructure.

Índice

Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos.....	3
2.1. Zircônia estabilizada.....	3
2.2. Efeitos da adição do NiO à 8YSZ – Revisão bibliográfica.....	5
2.3. Sinterização.....	7
2.4. Evolução Microestrutural.....	10
2.5. Condutividade Iônica em eletrólitos sólidos.....	12
Capítulo 3: Experimental.....	17
3.1. Materiais de partida.....	17
3.2. Estequiometria.....	19
3.3. Elaboração de amostras.....	20
3.4. Caracterização.....	22
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	26
4.1. Caracterização dos materiais particulados.....	26
4.2. Caracterização de fases.....	36
4.3. Densificação.....	44
4.4. Microestrutura.....	60
4.5. Condutividade elétrica.....	69
Capítulo 5: Conclusões.....	93

Referências Bibliográficas.....	95
Anexo A: Estruturas cristalinas da zircônia.....	98
Anexo B: Energias de ativação dos mecanismos densificantes.....	102

Lista de figuras

- Figura 1: *Circuito equivalente utilizado em análises de espectroscopia de impedância que melhor representa os circuitos reais.* 14
- Figura 2: *Organograma esquematizando o procedimento experimental adotado na elaboração das amostras para dilatometria.* 20
- Figura 3: *Organograma esquematizando o procedimento adotado na elaboração das amostras padrão (utilizado nas análises de difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de impedância, microscopia eletrônica de varredura e densidade aparente).* 22
- Figura 4: *Curvas de termogravimetria e de termogravimetria diferencial para o (a) acetato de níquel, (b) o trihidróxi-carbonato de níquel e (c) o nitrato de níquel. Em (d) são mostradas juntas as curvas de todos os precursores de níquel.* 27 e 28
- Figura 5: *Curvas termogravimétricas do acetato de níquel utilizando atmosferas estática e dinâmica de ar sintético.* 30
- Figura 6: *Difratogramas obtidos para os materiais de partida calcinados à 600°C (acetato, trihidróxi-carbonato e nitrato de níquel). Os índices de Miller associados aos picos de maior intensidade também são mostrados. Também é mostrado o difratograma do padrão de silício utilizado na correção da largura a meia altura associada ao instrumento.* 33
- Figura 7: *Ilustração do procedimento de análise adotado para determinação da largura a meia altura dos picos de difração. Os pontos representam os valores experimentais e a linha contínua o ajuste aos pontos experimentais.* 34

- Figura 8: *Difratograma de raios X obtido para a amostra de 8YSZ 37 sinterizada a 1350°C por 5 horas. O perfil do difratograma mostrado é típico dos demais obtidos para as outras amostras. Somente pequenos deslocamentos das posições e das larguras à meia altura dos picos foram verificados.*
- Figura 9: *Função calibração obtida na análise de difração de raios X 38 utilizando o padrão interno de Si para amostra contendo 1,39% em mol de NiO.*
- Figura 10: *Extrapolações dos parâmetros de rede de amostras de (a) 8YSZ 40 e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350°C por 5 horas contra a função $\cos^2\psi$.*
- Figura 11: *Parâmetros de rede obtidos para as amostras analisadas pelo 41 método de extrapolação linear.*
- Figura 12: *Espectros Raman de amostras de 8YSZ e de amostras de 8YSZ 42 com 4,67% em mol de NiO.*
- Figura 13: *Micrografia obtida pelo microscópio óptico acoplado ao laser 43 Raman durante a medida II da amostra contendo 4,67% em mol de NiO.*
- Figura 14: *Densidade teórica calculada em função do teor de NiO 44 adicionado à 8YSZ.*
- Figura 15: *Histograma das densidades à verde determinadas para as 45 amostras sinterizadas em forno convencional a partir do trihidróxi-carbonato de níquel e do óxido de níquel. A densidade teórica utilizada foi a da 8YSZ, de 5,952 g/cm³.*

- Figura 16: *Curvas de (a) retração linear e suas (b) derivadas em função da temperatura para amostras com 0,5% em mol de NiO utilizando diversos precursores de níquel. Também é mostrada a curva para a 8YSZ para comparação. O gráfico interno em (a) realça a região de alta temperatura.* 47
- Figura 17: *Curvas da (a) retração linear e (b) de suas derivadas para as amostras contendo diferentes teores de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor. A figura interna em (a) realça a região de alta temperatura.* 50
- Figura 18: *Variação da temperatura de máxima retração em função do teor de NiO.* 51
- Figura 19: *Densidades relativas em função da temperatura de sinterização para amostras contendo 0,46% e 0,93% em mol de NiO e, sem o aditivo. As amostras foram sinterizadas por tempos de patamar de (a) 0,1 hora, (b) 1 hora, (c) 5 horas e (d) 15 horas.* 52 e 53
- Figura 20: *Densidade relativa em função do teor de NiO para amostras sinterizadas a 1350°C por 15 horas e por 5 horas. Os símbolos cheios no gráfico se referem a amostras utilizando o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor. Os símbolos vazios referem-se a amostras utilizando o NiO como precursor.* 54
- Figura 21: *Densidade relativa em função do tempo de sinterização para amostras sinterizadas por (a) 1350°C e (b) 1300°C partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.* 55
- Figura 22: *Gráficos do $\ln L/L_0 \cdot T \cdot a \cdot dy/dT$ em função do inverso da temperatura e de suas derivadas com relação ao inverso da temperatura para as amostras (a) HC0,25 (b) AC0,5. As retas em vermelho nos gráficos representam os ajustes lineares às curvas utilizados para determinação das energias de ativação.* 57

- Figura 23: *Energia de ativação para o mecanismo de difusão via contornos de grão em função do teor de NiO adicionado quando utilizado o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.* 59
- Figura 24: *Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas à 1350°C por 0,1 hora contendo (a) 8YSZ, (b) 8YSZ + 0,46% em mol de Ni, (c) 8YSZ + 0,93% em mol de Ni e (d) 8YSZ + 4,67% em mol de Ni.* 60 e 61
- Figura 25: *Micrografias das superfícies polidas de amostras de (a) 8YSZ e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350°C por 0,1 hora.* 63
- Figura 26: *Micrografias das superfícies polidas de amostras de (a) 8YSZ e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350°C por 0,5 horas.* 64
- Figura 27: *Micrografias das superfícies polidas de amostras de (a) 8YSZ e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350°C por 5 horas.* 65
- Figura 28: *Histograma dos tamanhos de grãos e a curva de distribuição obtida para a amostra de 8YSZ sinterizada por 5 horas.* 66
- Figura 29: *Valores do tamanho médio de grãos obtidos em função do teor de NiO quando utilizado o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.* 67
- Figura 30: *Tamanho médio de grão ao quadrado em função do tempo de sinterização para as diversas composições estudadas quando utilizando o trihidr-oxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.* 68
- Figura 31: *Mobilidade M dos contornos de grãos normalizada pela mobilidade dos contornos de grãos da 8YSZ na temperatura de 1350°C.* 69

- Figura 32: *Diagramas de impedância registrados na temperatura de 385°C de amostras de 8YSZ contendo 0,46% e 0,93% em mol de NiO, e sem o aditivo. As amostras contendo o aditivo utilizaram o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor.* 70
- Figura 33: *Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular de amostras de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel, (c) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel e (d) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do óxido de níquel como precursor de níquel. Sinterização: 1350°C por diversos tempos.* 72 e 73
- Figura 34: *Diagramas de impedância de amostras de 8YSZ contendo 0,46% em mol de NiO e de 8YSZ registrados na temperatura de 620K. O precursor de níquel utilizado na elaboração da amostra contendo o aditivo foi o óxido de níquel.* 76
- Figura 35: *Curva de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular obtida para a amostra de 8YSZ + 0,46% em mol de NiO sinterizada por 15 horas quando utilizado o óxido de níquel como precursor. Semicírculo de maior frequência.* 77
- Figura 36: *Logaritmo da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura para as amostras sem o aditivo e contendo 0,46% em mol do aditivo sinterizadas por 1 hora e por 15 horas. A frequência de relaxação da amostra sinterizada por 15 horas contendo o aditivo foi a verificada no ajuste do semicírculo de frequência intermediária.* 78

- Figura 37: *Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intergranular para (a) 8YSZ, (b) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor, (c) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor e (d) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do óxido de níquel como precursor. Sinterização: 1350°C por diversos tempos.* 80 e 81
- Figura 38: *Fatores pré-exponenciais da condutividade elétrica intergranular em função do tempo de sinterização para todas as composições estudadas.* 83
- Figura 39: *Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intergranular multiplicada pelo fator de bloqueio. Em (a) para a 8YSZ, em (b) para a 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel, em (c) para a 8YSZ + 0,93% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel e em (d) para a 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do óxido de níquel. Todas as amostras foram sinterizadas por 1350°C.* 85 e 86
- Figura 40: *Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intergranular normalizadas pelo fator de bloqueio para as diferentes composições estudadas. Sinterização: 1350°C independente do tempo.* 87
- Figura 41: *Gráficos do (a) fator de bloqueio, (b) ângulo de descentralização dos semicírculos de mais alta frequência e (c) ângulo de descentralização dos semicírculos de menor frequência em função do tempo de sinterização para as diversas composições estudadas.* 88 e 89

- Figura 42: *Diagramas de α_R versus α_C para as amostras contendo 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel e do óxido de níquel como precursores. Todas as amostras foram sinterizadas a 1350°C.* 90
- Figura 43: *Gráfico de $\alpha_R\alpha_F$ em função do tempo de sinterização para as composições estudadas. Todas as amostras foram sinterizadas a 1350°C.* 91
- Figura 44: *$\alpha_R\alpha_F$ em função do tamanho médio de grão para diferentes composições estudadas.* 92
- Figura A1: *(a) Esquema representativo da estrutura monoclinica da zircônia; (b) ângulos entre ligações e distâncias interatômicas na estrutura monoclinica; (c) projeção da estrutura monoclinica da zircônia mostrando as camadas de poliedros $O_I\text{Zr}_3$ e $O_{II}\text{Zr}_4$ [3].* 99
- Figura A2: *Esquema representativo da estrutura (a) tetragonal e (b) cúbica da zircônia.* 100

Lista de tabelas

Tabela I	<i>Fabricante e pureza dos materiais de partida.</i>	17
Tabela II	<i>Especificações fornecidas pela TOSOH para a 8YSZ utilizada.</i>	18
Tabela III	<i>Limites de detecção de elementos químicos pela técnica de espectroscopia de emissão de arco conforme análise do fabricante do nitrato de níquel.</i>	18
Tabela IV	<i>Impurezas detectadas no nitrato de níquel pela análise do fabricante por espectroscopia de emissão de arco.</i>	19
Tabela V	<i>Especificações fornecidas pelo fabricante para o acetato de níquel.</i>	19
Tabela VI	<i>Porcentagens em massa calculadas de Ni e de NiO nos produtos das reações químicas de decomposição dos precursores de níquel.</i>	32
Tabela VII	<i>Estruturas cristalinas, grupos espaciais de simetria e fichas de referência utilizadas na verificação de fases dos difratogramas da figura 6.</i>	34
Tabela VIII	<i>Tamanho médio de cristalito da 8YSZ e dos óxidos de níquel obtidos a partir da calcinação dos diversos precursores de níquel.</i>	35
Tabela IX	<i>Valores de densidade geométrica à verde das amostras analisadas por dilatometria. A sigla D.G.R. refere-se à densidade geométrica à verde relativa das amostras quando utilizada a densidade teórica da 8YSZ (5,952 g/cm³).</i>	46

Tabela X	<i>Energias de ativação obtidas para o mecanismo de difusão via contornos de grão durante a sinterização das amostras de 8YSZ contendo 0,5% em mol de NiO utilizando os diferentes precursores de níquel. Também é mostrada a energia de ativação do material sem o aditivo (padrão).</i>	58
Tabela XI	<i>Energias de ativação médias para o mecanismo de condução elétrica intragranular e fatores pré-exponenciais da condutividade elétrica intragranular obtidos pelos ajustes lineares das curvas dos gráficos da figura 33.</i>	75
Tabela XII	<i>Energias de ativação médias do mecanismo de condução elétrica intergranular para as composições estudadas.</i>	82
Tabela B1	<i>Valores das variáveis B, n e m e de seus respectivos mecanismos de sinterização.</i>	104

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda mundial por energia elétrica e com a crescente preocupação com o meio ambiente, formas alternativas de geração de energia elétrica têm adquirido substancial importância. Células à combustível de óxido sólido (SOFC) são uma destas alternativas e têm atraído o interesse de um grande número de pesquisadores. Células a combustível de óxido sólido são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. As SOFCs possuem eficiência não limitada pelo ciclo de Carnot, são silenciosas, emitem baixa quantidade de poluentes NO_x e SO_x , são livres de movimentos vibracionais e ainda possuem flexibilidade quanto ao combustível utilizado [1]. Em geral as SOFCs são constituídas basicamente por dois eletrodos sólidos porosos separados por um denso eletrólito sólido condutor puro de íons oxigênio.

Até o momento, os materiais mais utilizados e preferidos para confecção das células a combustível do tipo SOFC são: a zircônia estabilizada com ítria para o eletrólito sólido, um compósito níquel/zircônia-ítria como anodo e uma manganita de lantânio como catodo [1].

Uma das características importantes do eletrólito sólido para utilização em SOFCs é que este deve apresentar alta densidade para maximizar o transporte dos íons oxigênio e evitar a difusão do oxigênio molecular. A sinterização da zircônia estabilizada com ítria comercial é geralmente realizada a 1400°C .

O compósito níquel/zircônia-ítria utilizado como anodo é sinterizado a $\sim 1200^\circ\text{C}$, com o objetivo de manter a fração de porosidade requerida. Dessa forma, em boa parte dos casos, a sinterização do anodo e do eletrólito sólido é realizada separadamente. Para fins de redução de custo de processo seria interessante realizar a sinterização simultânea (“co-firing”) do eletrólito sólido e do anodo. Entretanto, para isto é necessário que o eletrólito sólido possa atingir alta densificação em temperaturas de 1200°C , aproximadamente. Dessa forma, a obtenção do eletrólito sólido denso a temperaturas inferiores à usual é uma das metas a serem atingidas.

Outro aspecto que merece ser ressaltado é que as SOFCs devem operar a altas temperaturas, em geral, acima de 800°C por tempos relativamente longos (~ 40.000 h) [2].

Nessas condições, há possibilidade de interação entre seus materiais constituintes. É, então, desejável o conhecimento de como essa interação se processa, e de que forma poderia alterar o comportamento elétrico e a microestrutura dos materiais envolvidos.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo principal verificar a possibilidade de utilizar o NiO como um aditivo de densificação da zircônia estabilizada com ítria comercial, para permitir a sinterização simultânea do eletrólito sólido e do anodo. Outro objetivo decorrente deste trabalho é estudar o efeito produzido por pequenas adições de NiO no comportamento da condutividade elétrica do eletrólito sólido e sua relação com a microestrutura. Por fim, outro objetivo é avaliar o efeito do uso de diferentes precursores de níquel, visando estabelecer uma rota comercialmente mais viável na elaboração desses compósitos.

No próximo capítulo serão descritas algumas características dos materiais estudados, além de revisão bibliográfica no tema. No capítulo seguinte, os materiais e os métodos empregados. Na sequência serão apresentados e discutidos os resultados obtidos mais relevantes e, por fim, serão apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste item serão apresentados alguns conceitos necessários à compreensão dos fenômenos estudados e das análises feitas. Serão apresentadas as principais características dos materiais estudados bem como os fundamentos teóricos sobre o processo de sinterização, sobre a evolução da microestrutura durante a sinterização, e sobre a condutividade iônica de um material cerâmico com relativamente alta condutividade iônica.

2.1. Zircônia estabilizada

A zircônia nominalmente pura à pressão ambiente pode apresentar três estruturas cristalinas dependendo da temperatura. As estruturas cristalinas da zircônia e suas propriedades são descritas no anexo A.

Quando óxidos divalentes ou trivalentes de estrutura cúbica são adicionados em quantidades apropriadas à zircônia, esta tem sua fase cúbica estabilizada. Acredita-se que a fase cúbica da zircônia não seja totalmente estável, mas sim que o processo de desestabilização seja muito lento devido aos baixos coeficientes de difusão dos cátions em relação ao coeficiente de difusão dos átomos de oxigênio. Logo, a estrutura cúbica seria uma fase metaestável de longo período quando abaixo de sua temperatura de decomposição [3].

Se as quantidades de aditivos adicionados forem inferiores à necessária para completa estabilização da fase cúbica da zircônia, ou quando esta for tratada termicamente em condições apropriadas de temperatura e tempo, esta irá adquirir a estrutura tetragonal [3]. Neste caso a incorporação dos aditivos irá diminuir as temperaturas associadas às transições de fase e também diminuirão os coeficientes de expansão térmico de ambas as estruturas (monoclínica e cúbica), produzindo assim, uma diminuição na variação de volume associado à transição monoclínica – tetragonal .

A estabilização da fase tetragonal da zircônia confere a esta excelentes propriedades mecânicas como, por exemplo, o aumento de sua resistência à fratura e o aumento de sua dureza [4 -6]. Já a estabilização da fase cúbica da zircônia confere à esta excelentes propriedades elétricas aumentando consideravelmente sua condutividade iônica [3].

A incorporação da ítria na rede da zircônia pode ser descrita segundo a notação de Kroeger e Vink [7] pela equação 2.1.

onde Y_{Zr}' significa que um átomo de ítrio ocupa a posição de um átomo de zircônio na rede tornando-a ionizada negativamente, $V_o^{\bullet\bullet}$ significa que um sítio atômico do oxigênio na rede é ocupado por uma vacância duplamente ionizada positivamente e O_o^x significa que um átomo de oxigênio ocupa um sítio atômico de um íon oxigênio na rede.

Ou seja, para cada adição de um mol de ítria obtém-se um mol de vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. A adição entre 2 a 4% em mol de ítria à zircônia estabiliza sua fase tetragonal. A adição de 3% em mol em geral é a mais empregada por produzir uma combinação de propriedades otimizadas [8]. A fase cúbica da zircônia é totalmente estabilizada pela adição de concentrações igual ou superiores a 8% em mol de ítria [3].

As propriedades elétricas da zircônia totalmente estabilizada são fortemente dependentes da concentração de ítria adicionada, da temperatura, e da pressão parcial de oxigênio. Diversos trabalhos na literatura confirmam algumas de suas importantes propriedades [9-12]:

- A energia de ativação do processo de condução elétrica da zircônia totalmente estabilizada com ítria é de aproximadamente 1 eV em uma ampla faixa de temperaturas.
- Sua condutividade elétrica é independente da pressão parcial de oxigênio em diversas ordens de grandeza e em um grande intervalo de temperaturas. A condução nestas condições é puramente iônica com número de transporte para elétrons $\ll 1\%$. Sua condutividade a 1000°C é de aproximadamente $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$.
- A condutividade elétrica a uma dada temperatura tem seu máximo próximo à menor quantidade de aditivo estabilizador. O aumento da concentração de aditivos estabilizadores produz uma diminuição na condutividade acompanhada por um aumento na energia de ativação para condução.

2.2. Efeitos da adição do NiO à 8YSZ – Revisão bibliográfica

Diversos estudos podem ser encontrados na literatura com o objetivo de estabelecer a interação entre o NiO e a zircônia estabilizada com ítria. Alguns trabalhos na literatura focalizam os efeitos da incorporação de Ni à rede da YSZ e em suas propriedades. Outros, as interações entre o NiO e a YSZ, e, se estas se traduzem em prejuízo de suas propriedades quando utilizadas na forma de compósitos Ni/YSZ. Os principais resultados acerca deste tema são relatados a seguir.

Em 1993 Shen [13] estudou a solubilidade do NiO à zircônia parcialmente estabilizada com ítria (5 e 6% em mol de Y_2O_3) e observou que a 1300°C a solubilidade é de apenas 3% em mol. O NiO em excesso formou dois tipos de fase: intragranular, com grãos arredondados e diâmetro médio entre 0,2 e 0,3 μm , e intergranular, contendo grãos facetados e com tamanho superior ($\sim 0,7 \mu m$). Estudos de propriedades elétricas indicaram que os tipos de defeitos predominantes são vacâncias de oxigênio compensadas por buracos eletrônicos, devido à não-estequiometria do NiO ($Ni_{1-x}O$).

Em 1994 Chen [14] obteve resultados importantes relacionados com a incorporação de NiO (5, 10 e 15% mol) na zircônia totalmente estabilizada com ítria (10% em mol de Y_2O_3). Nos três casos, verificou-se a formação de fase cúbica e $Ni_{1-x}O$, e que o crescimento dos grãos de zircônia cúbica foi retardado pelos grãos intergranulares de NiO. O tamanho médio de grãos aumentou até adições de 5% em mol de NiO e para teores superiores diminuiu. Esse resultado foi interpretado como consequência de dois efeitos: inicialmente, a dissolução do NiO acelera o processo de difusão na zircônia-ítria, mas quando o dopante excede o limite de solubilidade na matriz, atua como ancoradouro, impedindo ou retardando a mobilidade dos contornos de grão.

Kuzjukevics reportou em 1997 dois trabalhos sobre a interação do NiO com a YSZ. Foi mostrado [15] que a adição de NiO à zircônia parcialmente estabilizada com ítria (5 e 6% em mol Y_2O_3) promove a estabilização de sua fase cúbica, mas que esta se decompõe termicamente com tratamentos térmicos prolongados a 1200°C. Além disso, foram determinados [16] os efeitos da adição de 5, 10 e 75% em mol de NiO à zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8YSZ) em seu parâmetro de rede. Através destes

resultados ele estimou a solubilidade máxima do NiO à 8YSZ no intervalo de 1200° C a 1600°C.

Em 1998 Matsushima e colaboradores [17] verificaram através de medidas de dilatométrica os efeitos da interação de 40, 50 e 60% em mol de NiO em compósitos de Ni/8YSZ. Verificou-se que o aumento do conteúdo de Ni produz uma diminuição na retração linear máxima obtida.

Linderorth e colaboradores [18] verificaram já em 2001, utilizando difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), que a solubilidade do Ni metálico na 8YSZ é menor do que a solubilidade do NiO. Foi verificada a precipitação do Ni metálico durante a redução do NiO juntamente com a formação da fase tetragonal da zircônia. Tal transformação acarretou na diminuição irreversível de aproximadamente 50% da condutividade elétrica do valor medido sem a adição de Ni. Linderorth ainda verificou através de medidas de espectroscopia de impedância utilizando uma configuração de quatro terminais que a condutividade total inicial é diminuída com o aumento do conteúdo de NiO adicionado.

Em 2003 Kondo [19] estudou o efeito da decomposição térmica da fase cúbica na zircônia contendo 8% em mol de Y_2O_3 e 1 a 2% em mol de NiO. Os resultados mostraram que a condutividade iônica inicial da zircônia sem NiO diminui mais rapidamente do que aquela do material contendo NiO. Contudo, a magnitude da condutividade inicial do compósito é inferior à da zircônia-ítria.

Em 2004 Van Herle [20] complementou os trabalhos de Linderorth de 2001 e verificou a mesma perda irreversível da condutividade (cerca de 60% no caso). Entretanto Van Herle não verificou qualquer diminuição na condutividade total inicial em função da adição de NiO através de medidas de espectroscopia de impedância.

Em 2008 Liu e colaboradores [21] verificaram que a microestrutura do NiO tem um papel importante na performance dos anodos de SOFC. Verificaram que pós finos de NiO conduzem a uma boa microestrutura do anodo e a uma baixa resistência ôhmica.

Em 2009 Lin e Wu [22] preparam o compósito NiO/YSZ por hidrólise empregando uréia. Obtiveram que o NiO fica depositado sobre as partículas de YSZ formando uma estrutura “core-shell”, que após tratamento térmico a alta temperatura gera diferenças locais no teor de NiO.

Coors [23] apresentou em 2009 os seus resultados sobre o estudo da degradação térmica da condutividade da 8YSZ e da 10YSZ após a redução do NiO. Verificou que a degradação térmica da condutividade verificada por Linderroth e por Van Herle para a 8YSZ não é aumentada pela adição do NiO, e sim acelerada. Ou seja, a degradação total do material ocorreria independentemente da adição do NiO. A adição do NiO apenas aumentaria a taxa de degradação térmica da 8YSZ. O autor não verificou degradação térmica para a 10YSZ durante 600 horas, mesmo quando o NiO se fazia presente como aditivo. Coors ainda verificou um pequeno aumento da condutividade inicial da YSZ com a adição de 1% em massa de NiO.

2.3. Sinterização

Sinterização pode ser definida como o processo termodinâmico no qual partículas em um meio coerente ligam-se de modo a diminuir sua energia superficial [24]. A diminuição da energia superficial das partículas ocorre via diversos mecanismos de transporte de massa que frequentemente ocorrem em escala atômica. Muitos destes mecanismos de transporte de massa produzem não só a diminuição da energia superficial das partículas como também diminuem as distâncias entre as partículas produzindo a retração, e logo, a densificação do material. Sendo assim, os mecanismos de transporte de massa são frequentemente divididos em duas classes: os mecanismos densificantes, ou seja, que produzem a densificação do material, e, os mecanismos superficiais, que são associados somente a diminuição da área superficial das partículas sem a densificação significativa do material.

A cinética da sinterização de materiais particulados pode ser dividida basicamente em quatro estágios clássicos: adesão, estágio inicial, estágio intermediário e estágio final [24]. O estágio de adesão é responsável somente pela formação do contato entre as partículas. Durante a adesão das partículas uma mínima diminuição da área superficial ocorre (desde que não se utilizem altas pressões de compactação) sem qualquer densificação do material. O estágio da adesão se desenvolve desde a prensagem dos pós (que pode ser ausente) até a formação do contato entre as partículas. O estágio inicial da sinterização é responsável pelo crescimento do contato entre as partículas pela formação

dos pescoços. Durante este estágio da sinterização a perda de área superficial é significativa (acima de 50% de toda área perdida durante a sinterização) e a densificação do material é pequena (cerca de 2% aproximadamente) [24]. O estágio intermediário da sinterização é o estágio responsável pela densificação do material. Neste estágio ocorre de modo pouco significativo o crescimento dos grãos e dos poros juntamente com a eliminação quase total da porosidade aberta. Os poros durante este estágio apresentam forma alongada e são interligados. O estágio final da sinterização é associado a eliminação da porosidade residual devido ao extenso crescimento dos grãos e dos poros. A densificação neste estágio é lenta e mínima enquanto a diminuição da área superficial é desprezível. Os poros neste estágio apresentam forma aproximadamente esférica e não são interligados [24].

Diversos modelos teóricos tentam descrever o processo de sinterização de modo completo, porém nenhum modelo alcançou sucesso ainda. Na literatura podem-se encontrar modelos baseados tanto na geometria das partículas (ângulo diedral) quanto na retração linear ou na diminuição da área superficial [25-29]. Geralmente o que se verifica é que cada modelo possui um limite de validade distinto e de certo modo desconhecido, de modo que não são incomuns trabalhos utilizando diferentes modelos teóricos.

O modelo teórico utilizado neste trabalho é similar àqueles verificados na literatura, onde se associa a retração linear do material aos mecanismos de transporte de massa [29]. Desconsiderando os mecanismos superficiais (não densificantes) na sinterização, que produzem uma retração mínima do material, os principais mecanismos atuantes em cerâmicas seriam o mecanismo de difusão via volume e o mecanismo de difusão via contorno de grão. Segundo o modelo utilizado a retração linear do material seria associada a estes mecanismos segundo a equação 2.2.

$$\frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{C_c \cdot F_c(\rho) \cdot D_c}{G^4 T} + \frac{C_v \cdot F_v(\rho) \cdot D_v}{G^3 T} \quad (2.2)$$

onde C é uma constante, G é o tamanho médio de grãos, $F(\rho)$ é uma função dependente da densidade, T é a temperatura, L é o comprimento da amostra, t é o tempo e D é o coeficiente de difusão e os sub-índices c e v indicam respectivamente os mecanismos de

difusão via contorno de grão e via volume. O coeficiente de difusão para os mecanismos de difusão via contorno de grão e via volume são descritos pela relação 2.3.

$$D_i = D_0 \cdot \exp(-Q_i / RT) \quad (2.3)$$

onde D_0 é o fator pré exponencial, Q_i é a energia de ativação do mecanismo i , R é a constante ideal dos gases e i pode assumir a letra c (contorno de grão) e a letra v (volume). Ambos mecanismos de difusão são mecanismos termicamente ativados e usualmente possuem energia de ativação distintas [24]. Sendo assim, em um determinado intervalo de temperaturas somente um dos mecanismos estaria presente no processo de sinterização de modo que a equação 2.2 se reduz a:

$$-\frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{C_i \cdot F_i(\rho) \cdot D_i}{G^\alpha T} \quad (2.4)$$

onde α pode assumir o valor 3 ou 4 dependendo do mecanismo de sinterização i . Esta equação pode ser manipulada segundo os cálculos do anexo B obtendo a equação 2.5.

$$\ln\left(\frac{L}{L_0} \cdot \frac{dy}{dT} \cdot aT\right) = \ln K + \ln F_i(\rho) - \alpha_i \ln(G) - \frac{Q}{RT} \quad (2.5)$$

onde K é uma constante, a é taxa de aquecimento e y é dado pela retração linear $-\Delta L / L_0$. Esta equação permite estimar o valor da energia de ativação para o mecanismo atuante durante o estágio inicial da sinterização, no qual o terceiro e o segundo termo do lado direito da equação 2.5 podem ser desprezados. Este método foi proposto inicialmente de modo similar por Wang e Raj [27] para determinação da energia de ativação do mecanismo de difusão via contorno de grão.

Porém, verifica-se que o principal mecanismo associado à densificação do material durante o estágio intermediário da sinterização é o mecanismo de difusão via volume [24]. Assim, durante a máxima retração do material o mecanismo de difusão via volume dominaria o mecanismo de difusão via contorno de grão de modo que

$$\frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{C_v \cdot F_v(\rho) \cdot D_v}{G^3 T} \quad (2.6)$$

que pode ser manipulada (anexo B) obtendo-se a equação 2.7.

$$-T_M^2 \cdot \frac{V'(\rho)}{V(\rho)} \cdot \frac{d\rho}{dT} = \frac{Q}{R} \quad (2.7)$$

A equação 2.7 mostraria assim que a energia de ativação para o mecanismo via volume é maior para materiais que apresentam a temperatura de máxima retração T maiores e, além disso, que a mesma é maior também para materiais que apresentam maiores variações da retração linear $\Delta L/L_0$ nesta temperatura. Apesar desta relação não permitir a determinação direta da energia de ativação para o mecanismo, ela torna-se útil em análises qualitativas sobre os fenômenos envolvidos na sinterização.

2.4. Evolução Microestrutural

Os produtos cerâmicos apresentam propriedades fortemente dependentes de sua microestrutura. Alguns dos parâmetros relevantes da microestrutura em materiais sinterizados são o tamanho e a forma dos grãos, o tamanho, a forma e a distribuição dos poros, bem como a existência e a distribuição de fases secundárias. O estudo da evolução microestrutural é geralmente acompanhado ou pela análise do crescimento dos grãos ou pela análise do crescimento dos poros / porosidade. Dois tipos de crescimento de grãos são verificados para cerâmicas: o crescimento normal e o crescimento anormal (exagerado) dos grãos [30].

O crescimento normal dos grãos é geralmente definido por duas características principais: os tamanhos e as formas dos grãos podem ser descritos por curvas de distribuição relativamente estreitas e, após um tempo t de sinterização, as curvas de distribuição apresentam comportamento similar, exceto por um fator de magnitude [30].

No crescimento anormal dos grãos alguns grãos apresentam crescimento exagerado à custa dos grãos menores. Geralmente tal comportamento acaba por produzir curvas de distribuição bimodais. Durante o crescimento anormal dos grãos a propriedade da invariância em função do tempo de sinterização também é perdida [30].

Desde os anos 50 o crescimento de grãos em cerâmicas tem recebido considerável atenção [30]. O crescimento dos grãos é um processo que ocorre via transporte de massa através dos contornos de grãos devido ao gradiente do potencial químico nos contornos. Pode-se demonstrar que o crescimento normal dos grãos em sinterizações isotérmicas relaciona-se com o tempo de sinterização segundo a equação 2.8.

$$G^m = G_0^m + Kt \quad (2.8)$$

onde G é o tamanho médio de grão, G_0 é o tamanho médio de grão no tempo $t = 0$ e K e m são dados por constantes que dependem do modelo utilizado. Em geral, K é igual a um produto de constantes multiplicadas à mobilidade dos contornos de grão e usualmente m é dado por 2 ou 3. Através deste coeficiente as energias de ativação para a mobilidade dos contornos de grão podem ser determinadas. Usualmente as energias de ativação para o crescimento dos grãos são inferiores às energias de ativação para o principal mecanismo de densificação, o mecanismo de difusão via volume [30].

Como mostrado no item anterior, a densificação do material é fortemente dependente do tamanho dos grãos e da taxa de crescimento dos grãos. A taxa de densificação é relacionada com o tamanho dos grãos segundo a equação 2.9 [30].

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{C}{G^m} \quad (2.9)$$

onde C é uma constante. Ou seja, a rápida densificação do material somente pode ocorrer enquanto os tamanhos dos grãos forem relativamente pequenos. Uma diminuição drástica da taxa de densificação ocorre quando a sinterização é acompanhada do rápido crescimento de grãos. Em geral, o rápido crescimento dos grãos ocorre quando altas temperaturas de sinterização são alcançadas muito rapidamente. Neste caso, verifica-se freqüentemente o

crescimento exagerado dos grãos e a existência de porosidade fechada. Denomina-se porosidade fechada quando os poros permanecem armadilhados dentro dos grãos. A eliminação da porosidade fechada é extremamente difícil e por vezes impossível, dificultando a densificação total do material.

Assim, de forma geral, quando baixas taxas de aquecimento são utilizadas, o crescimento normal de grãos pode inibir a densificação do material devido às diferentes energias de ativação dos mecanismos de difusão. Quando altas taxas de aquecimento são utilizadas, o crescimento exagerado de grãos e a porosidade fechada podem inibir a densificação final do material.

2.5. Condutividade Iônica em eletrólitos sólidos

Eletrólitos sólidos são materiais sólidos que possuem condutividade elétrica parcialmente ou totalmente devida a deslocamentos iônicos. A condutividade iônica num eletrólito sólido é da mesma ordem de grandeza daquela em eletrólitos líquidos, mas a partir de uma temperatura específica [31].

A condutividade elétrica σ de um material pode ser definida de modo macroscópico como a razão entre a densidade de corrente $\vec{j}$ produzida no material e o campo elétrico $\vec{E}$ aplicado ao mesmo.

$$\frac{\vec{j}}{\vec{E}} = \vec{\sigma} \quad (2.10)$$

Microscopicamente a condutividade é descrita em função do fluxo de portadores de carga e de sua mobilidade dentro do material segundo equação 2.11.

$$\sigma = \sum_i N_i \cdot q_i \cdot \mu_i \quad (2.11)$$

sendo N_i a densidade de portadores do tipo i no material, μ_i a mobilidade dos portadores tipo i dentro do material, q_i a carga elétrica dos portadores tipo i e i = elétrons, buracos eletrônicos, cátions e ânions.

Tanto a densidade de portadores quanto a mobilidade dos portadores depende da temperatura ambiente. A mobilidade dos íons dentro do cristal depende basicamente da frequência de salto dos íons para sítios adjacentes, ou seja, depende da barreira de potencial a ser vencida para o deslocamento dos íons até os sítios adjacentes. Com o aumento da temperatura, tal barreira de potencial a ser vencida torna-se menor aumentando a mobilidade iônica. Porém, a densidade de portadores também depende da concentração de defeitos puntiformes presentes no material. Com o aumento da temperatura, a entropia do sistema aumenta e um número maior de defeitos é formado. Pode-se mostrar que a condutividade iônica de um material relaciona-se com a temperatura segundo a equação 2.12.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp(-E/RT) \quad (2.12)$$

onde E é a energia de ativação do mecanismo de difusão dos portadores de carga, R é a constante ideal dos gases, T é a temperatura e σ_0 é uma função não dependente da temperatura.

Experimentalmente a condutividade elétrica pode ser determinada por vários métodos, nos quais são divididos geralmente em métodos *ac* (corrente alternada) e *dc* (corrente contínua). Estas técnicas ainda podem ser subdivididas quanto ao número de terminais utilizados durante a medida (2,3 ou 4) [32].

A espectroscopia de impedância é uma técnica *ac* que utiliza configurações com 2 ou mais terminais e destaca-se no estudo de cerâmicas policristalinas por permitir o estudo separado dos fenômenos presentes no “bulk” (no interior dos grãos) do material dos fenômenos que ocorrem nos contornos de grão do material. A técnica baseia-se na determinação da impedância do material em função da frequência do campo elétrico para uma dada temperatura. Em cerâmicas condutoras puramente iônicas os diagramas característicos de impedância geralmente apresentam dois semicírculos. O de mais alta frequência é associado aos fenômenos que ocorrem no interior dos grãos (intragranular) e o de menor frequência é associado aos fenômenos que ocorrem nos contornos de grãos (intergranular). Devido às diferentes frequências de relaxação dos fenômenos no interior

dos grãos (intragranular) e nos contornos de grão, geralmente estes podem ser estudados separadamente. Diversos modelos teóricos tentam descrever e prever o comportamento dos diagramas de impedância de cerâmicas. Um dos modelos mais simples e úteis que tem encontrado sucesso em boa parte dos casos é o modelo de circuitos equivalentes. Neste modelo circuitos elétricos são montados em analogia ao comportamento elétrico dos materiais. Por meio de ajustes de funções aos semicírculos supondo um dado circuito equivalente, as resistências, as capacitâncias, os ângulos de descentralização e as frequências de relaxação podem ser determinados para os componentes intragranulares e intergranulares. O circuito equivalente que melhor descreve os sistemas reais é mostrado na figura 1. O modelo utilizado neste trabalho foi o de dois circuitos RC em série com seus devidos ângulos de descentralização, sendo um circuito associado aos fenômenos intragranulares e um circuito associado aos fenômenos presente nos bloqueios de cargas nos contornos de grãos.

Figura 1: *Circuito equivalente utilizado em análises de espectroscopia de impedância que melhor representa os circuitos reais.*

No circuito equivalente adotado dois circuitos em série são considerados, onde um é associado à resistência intragranular e o outro ao bloqueio de portadores de cargas nos contornos de grão. Cada circuito é composto por uma resistência em paralelo com um elemento de fase constante. Cada circuito pode ser entendido como um modelo simplificado de um circuito mais complexo cujo resultado final é dado por uma resistência equivalente, uma capacitância equivalente e um ângulo de descentralização.

A condutividade pode ser facilmente determinada experimentalmente então pela Lei de Ohm macroscópica dada pela equação 2.13.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (2.13)$$

onde R é a resistência medida, l é a espessura da amostra, S é a área seccional da amostra e σ é a condutividade.

Como a densificação, as propriedades elétricas são fortemente dependentes da microestrutura do material também. A referência [33] é sugerida para compreensão da aplicação e dos limites de validade dos parâmetros utilizados neste trabalho. A distância entre os grãos de uma cerâmica policristalina é proporcional ao fator de frequência, onde o mesmo é definido pela equação 2.14 [33].

$$\alpha_F = \frac{w_{cg}}{w_g} \propto d_{cg} \quad (2.14)$$

onde α_F é o fator de frequência, w_{cg} e w_g são as frequências de relaxação dos contornos de grão e dos grãos respectivamente e d_{cg} é dada pela distância média entre os grãos na direção paralela ao campo elétrico aplicado. A área de contato entre os grãos A_{cg} também é correlacionada com as propriedades elétricas segundo a relação 2.15 [33].

$$\alpha_R = \frac{R_{cg}}{R_{cg} + R_g} \quad (2.15)$$

onde α_R é denominado como fator de bloqueio e R_{cg} e R_g são as resistências inter (contornos de grãos) e intragranulares respectivamente. O fator de bloqueio mostra a porcentagem de cargas iônicas que são bloqueadas nos contornos de grãos. Ainda pode-se definir o fator capacitivo segundo a equação 2.16 [33] como:

$$\alpha_C = \frac{A_{cg} \cdot \epsilon_{cg}}{d_{cg}} \quad (2.16)$$

onde ϵ_{cg} é dado pela constante dielétrica do material nos contornos de grão. Assim, o produto $\alpha_R \alpha_F$ seria proporcional ao volume do(s) elemento(s) bloqueador(es) de cargas no material e o fator de bloqueio seria proporcional à raiz do tamanho médio de grão $G^{1/2}$.

3. EXPERIMENTAL

Neste item serão apresentados todos os materiais de partida utilizados. Também serão descritos em detalhes todos os procedimentos experimentais adotados.

3.1. Materiais de partida

A tabela I lista todos os materiais de partida utilizados ao longo do trabalho experimental.

Tabela I: *Fabricante e pureza dos materiais de partida.*

<i>Material</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Pureza (%)</i>
$ZrO_2: 8\% \text{ mol } Y_2O_3 - 8YSZ$	TOSOH	99,6
$NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$	Alfa Aesar	99,5
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Puratronic	99,9985
NiO	Alfa Aesar	99
$C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$	Caal	99

Dentre os materiais de partida utilizados neste trabalho, três apresentam especificações do fabricante: a 8YSZ, o nitrato de níquel e o acetato de níquel. As especificações referentes à 8YSZ encontram-se na tabela II.

Tabela II: Especificações fornecidas pela TOSOH para a 8YSZ utilizada.

	<i>Resultados de análises</i>
Y_2O_3	13,23% em massa
Al_2O_3	Max. 0,005% em massa
SiO_2	Max. 0,002% em massa
Fe_2O_3	0,003% em massa
Na_2O	0,071% em massa
<i>Perda ao fogo (1000°C)</i>	0,71% em massa
<i>Área superficial específica</i>	13,1 m ² /g
<i>Tamanho médio de cristalito</i>	250 Å

As especificações do nitrato de níquel fornecidas pelo fabricante foram verificadas mediante a utilização da técnica de espectroscopia de emissão por arco. As quantidades mínimas detectáveis pela técnica em ppm e, as quantidades de impurezas verificadas no material encontram-se nas tabelas III e IV respectivamente.

Tabela III: Limites de detecção de elementos químicos pela técnica de espectroscopia de emissão de arco conforme análise do fabricante do nitrato de níquel.

<i>Material</i>	<i>Resultado</i>	<i>Material</i>	<i>Resultado</i>	<i>Material</i>	<i>Resultado</i>
	<i>(ppm)</i>		<i>(ppm)</i>		<i>(ppm)</i>
<i>Ag</i>	1	<i>Cr</i>	1	<i>Mo</i>	1
<i>Co</i>	1	<i>Mn</i>	1	<i>Ta</i>	30
<i>Mg</i>	1	<i>Sn</i>	1	<i>B</i>	3
<i>Si</i>	1	<i>Zr</i>	3	<i>Fe</i>	1
<i>Zn</i>	30	<i>Cd</i>	10	<i>Na</i>	30
<i>Ca</i>	1	<i>In</i>	1	<i>Ti</i>	1
<i>Ge</i>	1	<i>Sb</i>	30	<i>Bi</i>	1
<i>Pb</i>	1	<i>W</i>	30	<i>Ga</i>	1
<i>V</i>	1	<i>As</i>	100	<i>Nb</i>	10
<i>Al</i>	1	<i>Cu</i>	1	<i>Tl</i>	3

Tabela IV: Impurezas detectadas no nitrato de níquel pela análise do fabricante por espectroscopia de emissão de arco.

<i>Impureza verificada</i>	<i>Resultado (ppm)</i>
<i>Ca</i>	4
<i>Fe</i>	2

Na tabela V encontram-se as especificações do acetato de níquel fornecidas pelo fabricante. Além dos materiais de partida utilizou-se como padrão para determinadas análises um pó de Si com tamanho de partículas inferior a 200 mesh.

Tabela V: Especificações fornecidas pelo fabricante para o acetato de níquel.

<i>Impureza</i>	<i>Resultados</i>
<i>Insolúveis</i>	Max. 0,005%
<i>Ferro</i>	Máx. 0,002%
<i>Cobre</i>	Máx. 0,002%
<i>Cloreto</i>	Máx. 0,005%
<i>Sulfato</i>	Máx. 0,001%
<i>Cobalto</i>	Máx. 0,01%

3.2. Estequiometria

Todas as amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho experimental foram elaboradas conforme os cálculos estequiométricos baseados na reação química dada pela equação 3.1.

onde X é a concentração em mol % de NiO.

3.3. Elaboração de amostras

Duas metodologias distintas foram adotadas na elaboração das amostras. As amostras para análises de dilatométrica possuíam maior altura e menor área seccional em relação às amostras padrão (utilizadas nas demais análises) para reduzir o erro associado às medidas.

3.3.1. Amostras para análises de dilatométrica

O procedimental experimental utilizado na elaboração das amostras utilizadas nas análises de dilatométrica encontra-se esquematizado na figura 2.

Inicialmente quantidades necessárias dos materiais de partida foram separadas e pesadas (*Mettler, H315*) segundo a estequiometria desejada.

Figura 2: Organograma esquematizando o procedimento experimental adotado na elaboração das amostras para dilatométrica.

No caso em que a adição do aditivo se fazia presente os pós foram misturados a seco por 1 hora com o auxílio de um misturador mecânico (*Túrbula, modelo T2C*) para melhor homogeneização dos materiais.

Os pós misturados foram aquecidos (*Forno Quimis, M24*) até a temperatura de 600°C por 10 minutos com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para decomposição dos precursores de Ni em óxido de níquel. Tal procedimento também foi aplicado às amostras em que a etapa de decomposição não se fazia necessária para permitir a comparação dos resultados entre as diferentes amostras. Em seguida, os materiais foram novamente levados ao misturador mecânico para desaglomeração. Os materiais calcinados foram misturados por 4 horas.

Os pós processados foram conformados por prensagem uniaxial a frio sob pressão aplicada de aproximadamente 50 MPa (*prensa mecânica, Kratos*) produzindo amostras cilíndricas de aproximadamente 0,9 cm de altura e 5 mm de diâmetro. Para obtenção de densidades à verde mais elevadas os compactos foram prensados isostaticamente a frio (*Ashcroft*) com pressão de 130 MPa fornecendo as amostras para dilatométrica.

3.3.2. Amostras padrão (utilizadas nas demais análises)

O esquema para confecção das amostras padrão é mostrado na figura 3. Quantidades necessárias dos materiais de partida selecionados foram separadas e pesadas segundo a estequiometria desejada. As composições estudadas variaram entre 0% e 4,67% em mol de NiO adicionado à 8YSZ. A mistura dos pós foi feita a seco por 1 hora com auxílio de um misturador mecânico para homogeneização dos materiais. Os pós misturados foram separados e pesados em quantidades de aproximadamente 0,75 g para produção das amostras. Os materiais separados foram prensados uniaxialmente a frio (*Skay*) sob pressão aproximada de 60 MPa produzindo compactos cilíndricos de aproximadamente 3,6 mm de altura e 10 mm de diâmetro. Os compactos à verde foram levados a um forno resistivo (*Forno tipo caixa - Lindberg*) onde foram sinterizados em temperaturas variando entre 1150°C e 1350°C por tempos de patamar variando entre 0,1 hora e 15 horas. As taxas de aquecimento e de resfriamento adotadas foram, respectivamente, 8°C por minuto e 10°C por minuto.

Figura 3: Organograma esquematizando o procedimento adotado na elaboração das amostras padrão (utilizado nas análises de difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de impedância, microscopia eletrônica de varredura e densidade aparente).

3.4. Caracterização

3.4.1. dos materiais de partida

Amostragens dos materiais de partida pesando entre 10 e 30 mg foram analisadas por termogravimetria (TGA- 50 Shimadzu) em atmosfera estática de ar sintético utilizando um cadinho de platina. A análise termogravimétrica ocorreu entre a temperatura ambiente e a temperatura de 700°C (ou 1000°C no caso do trihidróxi-carbonato de níquel e do acetato de níquel) com taxa de aquecimento de 10°C por minuto. No caso do NiO, um tratamento térmico ao pó foi efetuado para a remoção da água adsorvida e para verificação da correta estequiometria do material. O pó foi aquecido com taxa de 10°C.min⁻¹ até a temperatura de

220°C por um tempo de patamar de 30 minutos. O material foi resfriado em uma estufa mantida sob a temperatura de 120°C e então novamente pesado para determinação da massa perdida durante o tratamento térmico.

Os materiais de partida calcinados a 600°C foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro (*Bruker-AXS, D8 Advance*) com óptica simétrica de Bragg – Brentano (figura 9) para verificação de fases e determinação do tamanho médio de cristalito pelo método de Scherrer. O difratômetro utilizou um tubo de raios X de Cu para produção do feixe primário e um filtro de Ni para a eliminação do componente K_{β} do mesmo. Duas fendas de Soller foram utilizadas durante todas as medições para diminuir a divergência do feixe. A faixa angular foi varrida entre 28° e 88° com passo de 0,03° e tempos de integração de 2 segundos. Um padrão interno de Si foi utilizado para a correção dos erros instrumentais associados nas análises necessárias.

3.4.2. das amostras à verde

Amostras à verde foram caracterizadas por dilatometria e quanto à sua densidade geométrica (à verde). A densidade aparente das amostras foi calculada pelo método geométrico utilizando um paquímetro de precisão de 5 mm (*Micro Italiana Milano*) e uma balança analítica de precisão de 0,1 mg.

Compacts à verde foram analisados por dilatometria (*SETARAM, modelo Labsys do CCCH*) entre a temperatura ambiente e a temperatura de 1380°C com taxa de aquecimento de 8°C.min⁻¹. As medidas foram aferidas em atmosfera de ar sintético com vazão de 40 mL.min⁻¹ utilizando uma ponta de prova de alumina. Todas as curvas resultantes foram corrigidas por uma função-calibração. A função-calibração foi obtida através da correção necessária à análise de dilatometria de um material com propriedades bem conhecidas (alumina). Foram analisadas amostras contendo 0,5% em mol de NiO partindo de cada um dos precursores de níquel utilizados. Amostras contendo 0,25% e 0,75% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel também foram analisadas. Uma amostra sem o aditivo também foi analisada para comparação dos resultados.

3.4.3. das amostras sinterizadas

Amostras sinterizadas foram caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância, espectroscopia Raman e densidade geométrica. As densidades geométricas das amostras foram determinadas com o auxílio de uma balança analítica e um micrômetro (*Tesamaster, CH-1020*) de precisão de 0,2 mm. Para minimização dos erros associados, 20 medições foram feitas para dimensão das amostras e 5 medidas para cada massa.

A análise por difração de raios X das amostras foi feita para identificar as fases cristalinas na amostra e para verificar a influência do aditivo no parâmetro de rede do material. Para isto, uma dispersão de Si em álcool isopropílico foi preparada e foi utilizada como pintura nas superfícies analisadas das amostras. Tal procedimento foi necessário devido à necessidade do uso de um padrão interno para cada uma das medidas. O difratômetro utilizado e a configuração do arranjo foram os mesmos utilizados na caracterização dos materiais de partida. Os difratogramas das amostras foram obtidos por meio da varredura angular entre 25° e 97° com passos de 0,03° e tempos de integração de 3 segundos. A tensão e a corrente utilizadas foram as padrões em análises do gênero (40 kV e 30 mA).

Amostras selecionadas foram estudadas por espectroscopia Raman (*Renishaw, Invia Raman microscope*) para complementação da caracterização de fases utilizando um laser Raman com comprimento de onda de 632,8 nm. Durante as medidas no laser Raman um microscópio óptico acoplado gerava imagens da região focalizada. Os espectros foram obtidos com resolução de 1 cm⁻¹ entre 150 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹.

A análise por microscopia eletrônica de varredura consistiu na obtenção de micrografias das superfícies de fratura e das superfícies internas polidas das amostras selecionadas. Algumas das amostras estudadas foram cortadas com auxílio de uma ferramenta de corte (*Buehler, Isomet*) com lâmina recoberta por diamante. As superfícies das amostras foram polidas (*Buehler Varimet*) com pastas de diamante de 6 µm e 1 µm e verificadas com o auxílio de um microscópio óptico (*Carl Zeiss*) utilizando aumentos de 8x e 16x. Tanto as amostras fraturadas quanto as amostras polidas e atacadas termicamente

foram coladas ao suporte porta-amostra para deposição de um filme de ouro. As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico *Philips-XL30*.

Amostras foram analisadas por espectroscopia de impedância utilizando um analisador de impedância *HP4192A*. Para tais análises, finas camadas de prata foram aplicadas às superfícies planas das amostras selecionadas. As amostras pintadas foram levadas a um forno (*EDG, 7000*) para cura da prata a 400°C por 15 minutos. Durante as medidas, as amostras selecionadas foram presas em um suporte e inseridas dentro de um forno com termopar de cromel-alumel para o controle da temperatura. As medidas foram tomadas entre 200°C e 440°C em intervalos de 20°C ou 10°C, sendo que um tempo mínimo de 45 minutos era tomado entre cada medição para que a temperatura do forno fosse estabilizada. A coleta dos dados foi feita na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. A análise dos diagramas de impedância obtidos foi feita utilizando um programa computacional especialmente desenvolvido para a coleta e análise dos dados [34].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos ao longo do trabalho experimental foram divididos em cinco tópicos para facilitar a associação e a discussão dos mesmos, sendo estes: caracterização dos materiais particulados, caracterização de fases, densificação, microestrutura e propriedades elétricas.

4.1. Caracterização dos materiais particulados

Os materiais de partida foram analisados pelas técnicas de termogravimetria e difração de raios X. A técnica de termogravimetria foi utilizada para estudar a decomposição dos precursores de níquel. A técnica de difração de raios X foi utilizada de modo complementar para a caracterização de fases dos materiais de partida calcinados e também para a determinação dos tamanhos médios de cristalitos dos materiais de partida após a calcinação.

4.1.1. Termogravimetria

As curvas de termogravimetria e as derivadas das curvas termogravimétricas dos precursores de níquel são mostradas na figura 4 (a) para o acetato de níquel, em (b) para o trihidróxi-carbonato de níquel e em (c) para o nitrato de níquel. As curvas termogravimétricas dos três precursores obtidas utilizando atmosfera estática de ar sintético são mostradas juntas na figura 4(d) para fins comparativos.

Figura 4: Curvas de termogravimetria e de termogravimetria diferencial para o (a) acetato de níquel, (b) o trihidróxi-carbonato de níquel e (c) o nitrato de níquel. Em (d) são mostradas juntas as curvas de todos os precursores de níquel.

Figura 4: Curvas de termogravimetria e de termogravimetria diferencial para o (a) acetato de níquel, (b) o trihidróxi-carbonato de níquel e (c) o nitrato de níquel. Em (d) são mostradas juntas as curvas de todos os precursores de níquel.

Comportamentos bastante distintos são verificados para a decomposição de cada um dos precursores de níquel. Nota-se que as derivadas das curvas termogravimétricas (figura 4(b) e 4(c)) do trihidróxi-carbonato de níquel e do acetato de níquel exibem três

picos de variação de massa enquanto a curva do nitrato de níquel exibe apenas dois. Os picos de menores temperaturas de cada material são atribuídos à eliminação de água. A perda de água no acetato e no trihidróxi-carbonato ocorre até aproximadamente 200°C. Para o nitrato de níquel, entretanto, a eliminação de água ocorre até aproximadamente 300°C. As partículas (aglomerados) do pó do nitrato de níquel são visualmente maiores do que dos demais precursores níquel a olho nu. Assim, pode acontecer da água contida no interior dos aglomerados de partículas permanecer confinada por mais tempo durante o aquecimento evitando sua rápida eliminação.

O pico intermediário do acetato de níquel é associado à decomposição do precursor de níquel em uma mistura de NiO e de Ni metálico. Uma fração do acetato de níquel decompõe-se em Ni metálico devido à criação de uma atmosfera redutora pelos próprios resíduos da decomposição do acetato. Tal afirmação pode ser verificada ao analisar as porcentagens em massa das curvas de termogravimetria quando utilizadas atmosferas estática e dinâmica. A figura 5 mostra as curvas obtidas com as duas atmosferas, estática e dinâmica de ar sintético. Verifica-se que somente para a medida utilizando atmosfera estática tal comportamento (existência de oxidação em temperaturas acima de 400°C) é verificado. Além disso, tal comportamento já foi reportado na literatura para a decomposição de outros acetatos metálicos [35]. O pico de temperatura intermediária do trihidróxi-carbonato de níquel é associado com a decomposição do grupo hidroxila enquanto o pico de maior temperatura é associado à decomposição do grupo carboxila. O pico de maior temperatura do nitrato de níquel deve-se à decomposição do material formando o óxido de níquel. Já o pico de maior temperatura da curva do acetato, em aproximadamente 518°C, é associado à oxidação do Ni metálico em NiO, sendo este fenômeno dependente da atmosfera de decomposição térmica.

Figura 5: *Curvas termogravimétricas do acetato de níquel utilizando atmosferas estática e dinâmica de ar sintético.*

Assim, as temperaturas aproximadas verificadas para a formação dos óxidos de níquel foram de 490°C, 430°C e 430°C para o trihidróxi-carbonato, para o nitrato e para o acetato de níquel, respectivamente. Com base nas curvas de termogravimetria as reações químicas foram equacionadas e posteriormente corroboradas pelos resultados de difração de raios X. As prováveis reações químicas envolvidas durante o processo de aquecimento do acetato são dadas pelas equações 4.1 – 4.3.

- Acetato de níquel

onde a é o índice estequiométrico associado à água de hidratação e b e c as porcentagens em mol dos respectivos produtos. O índice d refere-se à quantidade necessária para oxidação completa do Ni metálico.

De modo análogo às reações de decomposição do acetato de níquel, as reações químicas do trihidróxi-carbonato e do nitrato de níquel são equacionadas conforme as equações 4.4 – 4.7, respectivamente.

- *Trihidróxi-carbonato de níquel*

- *Nitrato de níquel*

onde a é novamente o índice associado à água adsorvida pelo material.

As perdas de massa totais aproximadas para o nitrato, para o acetato e para o trihidróxi-carbonato são, respectivamente, ~ 70%, ~ 70% e ~ 40%. Em todos os precursores de níquel as reações de decomposição praticamente se encerram a 600°C. Os resultados de termogravimetria e de termogravimetria diferencial foram utilizados para a determinação da porcentagem em massa do NiO e do Ni no produto das reações químicas. As porcentagens calculadas são mostradas na tabela VI.

Tabela VI: Porcentagens em massa calculadas de Ni e de NiO nos produtos das reações químicas de decomposição dos precursores de níquel.

	<i>Acetato de níquel</i>	<i>Trihidróxi-carbonato de níquel</i>	<i>Nitrato de níquel</i>
<i>% em massa de NiO</i>	27,45	59,81	26,02
<i>% em massa de Ni</i>	21,57	46,84	20,44

4.1.2. Difração de raios X

Os difratogramas resultantes das análises por difração de raios X são mostrados na figura 6. Para facilitar a diferenciação das diversas amostras, os materiais analisados serão denominados por:

- 8YSZ: zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria.
- H1: NiO obtido a partir da decomposição térmica do trihidróxi-carbonato de níquel à 600°C.
- A1: NiO obtido a partir da decomposição térmica do acetato de níquel à 600°C.
- NT1: NiO obtido a partir da decomposição térmica do nitrato de níquel à 600°C.
- NO1: NiO calcinado à 600 proveniente do material da Alfa Aesar.

Figura 6: Difrátogramas obtidos para os materiais de partida calcinados à 600°C (acetato, trihidróxi-carbonato e nitrato de níquel). Os índices de Miller associados aos picos de maior intensidade também são mostrados. Também é mostrado o difratograma do padrão de silício utilizado na correção da largura a meia altura associada ao instrumento.

Os difratogramas de raios X foram utilizados na identificação das estruturas cristalinas e na determinação do tamanho médio de cristalito dos materiais.

As estruturas cristalinas foram determinadas pela comparação com o banco de dados JCPDS. As simetrias cristalinas verificadas em cada uma das análises encontram-se na tabela VII.

Tabela VII: Estruturas cristalinas, grupos espaciais de simetria e fichas de referência utilizadas na verificação de fases dos difratogramas da figura 6.

<i>Material</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Grupo Espacial de Simetria</i>	<i>JCPDS #</i>
<i>Si</i>	Diamante	Fd3m	27 – 1402
<i>8YSZ</i>	Fluorita	Fm3m	30 – 1468
<i>H1, A1, NT1 e NO1</i>	Cloreto de Sódio	Fm3m	71 – 1179

É importante salientar que na amostra de acetato de níquel uma fração do precursor era decomposta inicialmente em Ni metálico. Entretanto, esta fase não foi detectada pela difração de raios X provavelmente por estar num teor abaixo do limite de detecção.

O tamanho médio de cristalito foi determinado conforme equação de Scherrer [36]. As larguras à meia-altura foram determinadas de acordo com o seguinte procedimento. Os picos de difração foram aproximados por funções que melhor descreviam seu perfil, como Gaussianas, Lorentzianas ou Pseudo-Voigts. Tal aproximação foi feita de modo que a altura e a largura dos picos se aproximassem o máximo possível dos resultados experimentais. A figura 7 ilustra o procedimento utilizado para a aproximação do perfil dos picos.

Figura 7: Ilustração do procedimento de análise adotado para determinação da largura a meia altura dos picos de difração. Os pontos representam os valores experimentais e a linha contínua o ajuste aos pontos experimentais.

Observa-se na figura 7 que a altura e a largura do pico da função aproximação utilizada estão de acordo com os resultados experimentais. A partir destas funções aproximadas os valores das larguras à meia-altura foram determinados para cada pico de difração. Correções foram aplicadas a este valor conforme referência [36] para a eliminação da largura associada ao componente $K_{\alpha II}$ do cobre. Considerou-se aqui para a correção um comportamento intermediário entre o Gaussiano e o de Cauchy para os picos de difração.

O alargamento dos picos devido aos fatores instrumentais foi corrigido utilizando um padrão de Si. O padrão foi confeccionado levando um Si monocristalino a um atritor e subsequentemente a uma peneira de 200 mesh. O padrão de Si foi misturado medido separadamente aos materiais analisados. O fator instrumental foi corrigido conforme correção proposta por Ruland para difratômetros de alta resolução e, utilizando as larguras dos picos do padrão de Si [37].

O tamanho dos cristalitos associados a cada pico de difração foi determinado pela substituição das larguras à meia- altura corrigida na equação de Scherrer, onde se utilizou a constante K como 0,9. O tamanho médio de cristalito foi determinado através da média dos tamanhos de cristalitos associados a cada pico de difração. Os resultados são listados na tabela VIII.

Tabela VIII: *Tamanho médio de cristalito da 8YSZ e dos óxidos de níquel obtidos a partir da calcinação dos diversos precursores de níquel.*

<i>Material</i>	<i>Tamanho médio de cristalito (Å)</i>
8YSZ	236
H1	195
A1	444
NT1	486
NO1	N.D.

O valor obtido para o tamanho médio de cristalito da 8YSZ (23,6 nm) concorda com aquele da especificação do fabricante de 25 nm (Tabela II). Os tamanhos de cristalito das amostras dos precursores de Ni calcinados evidenciam que somente aquele proveniente do trihidróxi-carbonato possui valor inferior ao da 8YSZ. Não foi possível determinar o

tamanho médio de cristalito para a amostra calcinada do NiO devido a este apresentar tamanho superior ao padrão de silício utilizado.

4.2. Caracterização de fases

A caracterização de fases consistiu na verificação da composição de fases formada após a sinterização do material e na determinação do limite de solubilidade do NiO à 8YSZ. A composição de fases foi verificada pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman. O limite de solubilidade foi determinado pela variação dos parâmetros de rede do material em função do teor do aditivo. Através dos resultados das composições de fase e de seus parâmetros de rede a densidade teórica do material foi determinada. Todas as amostras utilizadas neste item foram preparadas utilizando o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.

4.2.1. Difração de raios X

Amostras de 8YSZ contendo diferentes teores de aditivo e sinterizadas em diversas condições foram analisadas por difração de raios X para verificação das fases formadas. A figura 8 mostra um difratograma típico, ou seja, todos os demais difratogramas apresentaram comportamento similar, com apenas um pequeno deslocamento dos picos.

Figura 8: Difratoograma de raios X obtido para a amostra de 8YSZ sinterizada a 1350°C por 5 horas. O perfil do difratograma mostrado é típico dos demais obtidos para as outras amostras. Somente pequenos deslocamentos das posições e das larguras à meia altura dos picos foram verificados.

As fases cristalinas dos difratogramas foram determinadas pela comparação com os arquivos do banco de dados JCPDS. Os difratogramas apresentaram comportamento compatível com a estrutura cúbica e com a estrutura tetragonal da zircônia, que no caso são dificilmente distinguíveis. Porém, visto o teor de ítria adicionado à zircônia, admite-se que a fase estável é a estrutura cúbica da zircônia conforme a ficha nº 30 - 1468. Na figura 7 são mostrados os respectivos índices de Miller de cada pico de difração.

Amostras de 8YSZ contendo diversos teores de NiO e sinterizadas a 1350°C por 5 horas foram analisadas quanto ao seu parâmetro de rede para determinação do limite de solubilidade. Os difratogramas foram analisados utilizando o programa de análise Search Match. A análise dos dados foi feita segundo o seguinte procedimento. Inicialmente o background dos difratogramas foi subtraído utilizando uma função cúbica tipo “spline”. Em seguida o componente $K_{\alpha II}$ da radiação de cobre foi eliminado pela deconvolução dos picos. Um ajuste foi realizado à cada um dos conjunto de dados que formavam os picos

conforme procedimento descrito nos resultados do item 4.1.2. As posições dos picos foram associadas às posições dos respectivos picos ajustados. De modo a garantir a exatidão das análises o programa gerou um coeficiente de confiabilidade para as posições dos picos através de uma análise do sinal em suas respectivas posições e, através da análise da primeira e da segunda derivada do sinal nas mesmas posições. Somente picos com confiabilidade maior ou igual a 95% foram aceitos nas análises. Os erros associados a cada pico foram estimados estatisticamente através da análise dos resíduos aos dados experimentais. Para correção do alinhamento da amostra com o instrumento uma função calibração também foi obtida. A função calibração foi obtida com base nos picos de difração do padrão interno de silício. Os picos de difração experimentais do silício foram comparados às posições teóricas dos mesmos para obtenção de uma função $\theta_{exp} = -shift + b.\theta_{real}$ para cada difratograma. A função foi obtida utilizando o método dos mínimos quadrados. Pela inversão destes coeficientes a função calibração $\theta_{real} = shift + (1/b)*\theta_{exp}$ foi obtida. A figura 9 mostra, à título de exemplo, uma calibração utilizada.

Figura 9: Função calibração obtida na análise de difração de raios X utilizando o padrão interno de Si para amostra contendo 1,39% em mol de NiO.

A visual compatibilidade entre a extrapolação e os dados experimentais é observada mostrando a qualidade das calibrações. As posições corrigidas dos picos de difração foram substituídas na equação de Bragg (equação 4.8) para o cálculo das distâncias interplanares d_{hkl} .

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (4.8)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração. Os parâmetros de rede associados aos respectivos picos de difração foram calculados utilizando a equação 4.9.

$$a = d.\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.9)$$

onde a é o parâmetro de rede e h, k e l são os índices de Miller associados ao conjunto de planos (hkl) difratantes.

Wilson [38] verificou que extrapolações lineares dos parâmetros de rede contra a função $\cos^2\theta/\sin\theta$ ou contra a função $\cos^2\theta$ podem eliminar os erros sistemáticos instrumentais produzidos na técnica do difratômetro. Sendo assim, os dados foram extrapolados contra ambas as funções utilizando o método dos mínimos quadrados para a verificação da qualidade das extrapolações às duas funções. Os resultados em geral mostraram-se ligeiramente mais coerentes quando extrapolados contra o $\cos^2\theta$. Em determinadas análises alguns dados foram descartados devido ao alto resíduo destes em relação à extrapolação linear. Tais desvios poderiam estar associados, tanto com a superposição de picos de uma possível fase tetragonal presente, como a erros na função-calibração obtida. Na figura 10 são mostradas duas extrapolações dos parâmetros de rede contra a função $\cos^2\theta$. Os pontos experimentais circundados referem-se a dados descartados pelo alto resíduo em relação à extrapolação.

Figura 10: Extrapolações dos parâmetros de rede de amostras de (a) 8YSZ e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350°C por 5 horas contra a função $\cos^2\theta$.

Os resultados para os parâmetros de rede em função do teor de NiO são mostrados na figura 11.

Figura 11: *Parâmetros de rede obtidos para as amostras analisadas pelo método de extrapolação linear.*

Verifica-se que o parâmetro de rede da 8YSZ sinterizada diminui com a concentração do NiO até um certo valor limite. Esta diminuição ocorre devido à formação da solução sólida substitucional NiO: 8YSZ. Devido ao raio iônico do Ni^{2+} ser inferior ao raio dos cátions Zr^{4+} e Y^{3+} o parâmetro de rede da célula unitária diminui com o aumento da adição do NiO. Porém, verifica-se que o parâmetro de rede se estabiliza no valor de ~ 1,48 %. Isto ocorre devido ao NiO não entrar mais em solução sólida para teores superiores a este, sendo este teor limite para solubilização do NiO à 8YSZ em amostras sinterizadas a 1350°C . Este valor concorda com os resultados obtidos por Kuzjukevics que verificou o limite de 1,4% em mol da NiO à YSZ sinterizada em temperaturas de 1350°C [16].

4.2.2. Espectroscopia Raman

Amostras de 8YSZ e de 8YSZ contendo 4,67 % em mol de NiO foram analisadas por espectroscopia Raman com o objetivo de identificar a fase resultante do NiO quando o mesmo não estava solubilizado à matriz de zircônia. Diversas medidas foram feitas em diferentes regiões de cada amostra para obter representatividade. Os resultados são mostrados na figura 12.

Figura 12: Espectros Raman de amostras de 8YSZ e de amostras de 8YSZ com 4,67% em mol de NiO.

Verifica-se em todas as análises a existência de uma banda de mais alta intensidade em aproximadamente 650 cm^{-1} . Tal banda é associada à fase cúbica da 8YSZ. São verificadas também algumas bandas de baixa intensidade em aproximadamente 230, 350, 550 e 710 cm^{-1} . Tais bandas são associadas à fase tetragonal da zircônia conforme referência [19]. Visto a baixa intensidade destas bandas, conclui-se que esta fração de fase tetragonal é mínima e provavelmente presente somente na superfície das amostras, como proposto em [39]. Na medida II da amostra contendo 4,67% em mol de NiO verifica-se ainda uma banda em aproximadamente 480 cm^{-1} . Tal banda é associada à fase cúbica, tipo NaCl do NiO [40]. Uma micrografia obtida por um microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman durante a medida II é mostrada na figura 13.

Figura 13: Micrografia obtida pelo microscópio óptico acoplado ao laser Raman durante a medida II da amostra contendo 4,67% em mol de NiO.

Observa-se claramente uma região heterogênea de coloração esverdeada (indicada pelas setas) na micrografia, confirmando os resultados anteriores de que o pico em 480 cm^{-1} é correspondente a uma fase do NiO.

4.2.3. Densidade Teórica

De posse dos parâmetros de rede da fase formada pela solução sólida NiO: 8YSZ e dos resultados da literatura para o parâmetro de rede do NiO cúbico, a densidade teórica do material foi calculada em função do teor de NiO utilizando a equação 4.10.

$$d_{teo} = \frac{\sum_i X_i M_i}{\sum_i X_i V_i} \quad (4.10)$$

Os resultados da densidade teórica em função do teor do aditivo são mostrados na figura 14.

Figura 14: Densidade teórica calculada em função do teor de NiO adicionado à 8YSZ.

Apesar da incorporação do NiO à rede da 8YSZ diminuir o parâmetro de rede do material, a densidade teórica diminui com o aumento do teor do NiO devido ao Ni possuir massa muito inferior ao Y e ao Zr. A densidade do material aumenta após o limite de solubilidade devido a fase cúbica do NiO possuir maior densidade que a 8YSZ.

4.3. Densificação

Os efeitos da adição do NiO na densificação da 8YSZ foram estudados por dilatometria e por análise da densidade geométrica aparente de amostras sinterizadas. A densidade geométrica à verde de todas as amostras, incluindo as amostras analisadas por dilatometria foram determinadas para permitir a correta comparação dos resultados posteriormente.

4.3.1. Densidades à verde

O gráfico da figura 15 mostra um histograma das densidades geométricas à verde determinadas para todas as amostras sinterizadas em forno convencional de 8YSZ-x% NiO independentemente do precursor de níquel utilizado.

Figura 15: Histograma das densidades à verde determinadas para as amostras sinterizadas em forno convencional a partir do trihidróxi-carbonato de níquel e do óxido de níquel. A densidade teórica utilizada foi a da 8YSZ, de $5,952 \text{ g/cm}^3$.

A distribuição das densidades à verde é relativamente estreita, ou seja, o método utilizado para a conformação dos compactos produziu amostras com densidades similares. O valor médio encontrado foi de 2,65. Assim, a densidade à verde média das amostras foi de 44,4 (4)% da densidade teórica da 8YSZ.

Para facilitar a apresentação dos resultados de dilatometria, as amostras analisadas serão identificadas a partir daqui por códigos. Os códigos e as características de cada amostra são resumidos abaixo.

- 8YSZC – Amostra de 8YSZ produzida pela compactação de pó calcinado à 600°C por 10 minutos.
- ACx, HCx, Nox e Ntx são amostras de 8YSZ + x% em mol de NiO partindo do acetato, trihidróxi-carbonato, óxido e nitrato de níquel, respectivamente. Em

todos os casos, as misturas foram calcinadas a 600°C por 10 minutos. Os cálculos estequiométricos foram feitos supondo somente a formação do NiO.

Na tabela IX são mostrados os valores de densidade geométrica à verde das amostras analisadas por dilatometria.

Tabela IX: Valores de densidade geométrica à verde das amostras analisadas por dilatometria. A sigla D.G.R. refere-se à densidade geométrica à verde relativa das amostras quando utilizada a densidade teórica da 8YSZ (5,952 g/cm³).

<i>Amostra</i>	<i>D.G.R. (%)</i>	<i>Amostra</i>	<i>D.G.R. (%)</i>
8YSZC	45,3 (5)	HC0,75	45,3 (6)
AC0,5	45,6 (4)	No0,5	45,0 (4)
HC0,25	45,7 (6)	Nt0,5	44,0 (9)
HC0,5	44,5 (11)		

Os valores de densidade à verde obtidos para as amostras utilizadas nas análises de dilatometria são coerentes com o esperado, ou seja, são similares entre si. Isto devido a todas serem elaboradas pelo mesmo processo. Tais resultados de densidade à verde, tanto das amostras sinterizadas em forno convencional quanto das amostras utilizadas nas análises de dilatometria, permitem a comparação direta das suas densidades geométricas e de suas curvas de retração linear.

4.3.2. Efeito do precursor de níquel na densificação

De modo a verificar os efeitos da adição de NiO à 8YSZ empregando diferentes precursores de níquel, curvas de retração linear em função da temperatura foram obtidas para algumas das amostras estudadas. Amostras com 0,5% em mol de NiO partindo de cada um dos precursores de níquel foram analisadas. Quando foi utilizado o nitrato de níquel como precursor, o teor de NiO adicionado foi de 0,4% devido à alta higroscopicidade do nitrato de níquel dificultar a produção de compostos estequiométricos pela rota de confecção escolhida. Todas as amostras tiveram os pós misturados e calcinados à 600°C por 10 minutos antes da conformação. As curvas de retração linear em função da

temperatura e suas derivadas são mostradas na figura 16. Para comparação também é mostrada a curva de dilatometria obtida para o material sem o aditivo.

Figura 16: Curvas de (a) retração linear e suas (b) derivadas em função da temperatura para amostras com 0,5% em mol de NiO utilizando diversos precursores de níquel. Também é mostrada a curva para a 8YSZ para comparação. O gráfico interno em (a) realça a região de alta temperatura.

As curvas de dilatométrica obtidas mostram que a temperatura de início da sinterização não é substancialmente influenciada pela adição do NiO independentemente do precursor utilizado. O estágio inicial da sinterização, no qual ocorre a formação de pescoço entre as partículas, tem início em aproximadamente 850⁰C. O estágio intermediário da sinterização, responsável pela densificação do material, é significativamente diferente para as diversas amostras. A retração linear da 8YSZ aumenta com a adição do NiO no intervalo de temperatura medido, exceto quando o acetato de níquel é utilizado como precursor. O comportamento da curva de retração linear da 8YSZ contendo NiO utilizando o acetato de níquel como precursor é similar ao do material sem o aditivo. A retração linear obtida, nestes casos, é de aproximadamente 16,3%. Tal comportamento é diferente daquele verificado para os demais precursores de óxido de níquel. Este comportamento diferenciado da amostra partindo do acetato de níquel está associado ao Ni metálico formado durante a decomposição do acetato de níquel. À 1380⁰C a retração linear das amostras onde foram utilizados o nitrato de níquel e o trihidróxi-carbonato de níquel como precursores são bastante similares, sendo de aproximadamente 19,7%. Porém, devido à alta absorção de água do meio ambiente e do elevado tamanho de partícula/aglomerado do nitrato de níquel (visível a olho nu), este foi descartado como precursor para a metodologia empregada, devido à dificuldade de produção de amostras estequiométricas e homogêneas. A retração linear da amostra utilizando o óxido de níquel foi comparativamente maior (20,22%). O estágio final da sinterização, no qual ocorrem o crescimento dos grãos e a eliminação, parcial ou total, da porosidade residual, não é visualizado no intervalo de temperatura medido para nenhuma das amostras. As curvas das derivadas da retração linear em função da temperatura mostram que a temperatura de máxima retração não é alterada pela utilização de diferentes precursores de níquel com exceção do acetato de níquel que novamente mostrou comportamento bastante distinto dos outros precursores de níquel. Tais resultados mostram que a formação do Ni metálico prejudica a sinterização da 8YSZ. A temperatura de máxima retração para a amostra de 8YSZ foi de 1345⁰C enquanto a da amostra AC0,5 foi de 1315⁰C. A temperatura de máxima retração para as amostras de 8YSZ com 0,5% em mol de NiO utilizando os demais precursores é similar, aproximadamente 1285⁰C. Sendo assim os resultados mostraram que os precursores de

níquel mais indicados para a metodologia de trabalho são o trihidróxi-carbonato de níquel e o próprio óxido de níquel.

4.3.3. Efeito do teor de NiO na densificação

Os efeitos da adição do NiO em diversos teores foram estudados por dilatométrica e por densidade geométrica aparente. Na figura 17 são mostradas as curvas da retração linear em função da temperatura para as amostras contendo diversos teores de NiO utilizando o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel. A escolha deste como precursor de níquel utilizado é justificada no item 4.3.4.

Figura 17: Curvas da (a) retração linear e (b) de suas derivadas para as amostras contendo diferentes teores de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor. A figura interna em (a) realça a região de alta temperatura.

A retração linear das amostras aumenta com o aumento do teor de NiO durante o estágio intermediário da sinterização. As curvas das derivadas da retração linear também mostram que a temperatura de máxima retração diminui com o aumento do teor de NiO de

modo aparentemente linear. O gráfico da figura 18 mostra a variação da temperatura de máxima retração em função do teor de NiO.

Figura 18: *Variação da temperatura de máxima retração em função do teor de NiO.*

Os resultados obtidos por dilatometria também foram verificados por densidade geométrica aparente a partir de amostras sinterizadas em forno convencional. Os gráficos da figura 19 mostram alguns dos resultados de densidade geométrica aparente em função da temperatura de sinterização para amostras produzidas a partir do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor. Também é mostrado no gráfico da figura 19 (b) resultados das densidades geométricas aparente de amostras utilizando o óxido de níquel como precursor de níquel para comparação.

(a)

(b)

Figura 19: Densidades relativas em função da temperatura de sinterização para amostras contendo 0,46% e 0,93% em mol de NiO e, sem o aditivo. As amostras foram sinterizadas por tempos de patamar de (a) 0,1 hora, (b) 1 hora, (c) 5 horas e (d) 15 horas.

Os resultados de densidade geométrica aparente mostram de modo conclusivo que a adição do NiO à 8YSZ promove a densificação acelerada durante o estágio intermediário da sinterização. Conforme o teor do aditivo aumenta, as amostras apresentam densificação mais acelerada. Os resultados também comprovam os resultados de dilatometria mostrando que a utilização do óxido de níquel como precursor de níquel produz amostras com maior densidade relativa do que amostras utilizando o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor. Entretanto, ao observar o gráfico (d) da figura 19 (tempo de patamar = 15 h) verifica-se uma inversão de comportamento no estágio final da sinterização para as amostras utilizando o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel. As amostras com maiores teores do aditivo alcançaram densidades relativas ligeiramente inferiores do que amostras com teores menores do aditivo. Tal comportamento é melhor visualizado no gráfico da figura 20 onde resultados da densidade relativa são mostrados em função do teor do aditivo para amostras sinterizadas por 15 horas.

Figura 20: Densidade relativa em função do teor de NiO para amostras sinterizadas a 1350°C por 15 horas e por 5 horas. Os símbolos cheios no gráfico se referem a amostras utilizando o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor. Os símbolos vazios referem-se a amostras utilizando o NiO como precursor.

Apesar do gráfico da figura 20 mostrar que as amostras com maior teor do aditivo alcançaram menores densidades relativas, tal comportamento apresenta-se intensificado nas amostras obtidas pela utilização do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel. Uma diminuição bem inferior foi verificada nas amostras utilizando o óxido de níquel como precursor. Tal fenômeno é explicado em maiores detalhes no item 4.3.4. Alguns dos resultados obtidos da densidade relativa em função do tempo de sinterização também são mostrados na figura 21. Todas as amostras foram obtidas utilizando o trihidróxi-carbonato como precursor.

Figura 21: Densidade relativa em função do tempo de sinterização para amostras sinterizadas por (a) 1350°C e (b) 1300°C partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.

Os resultados das densidades geométricas aparentes corroboram os resultados apresentados anteriormente acerca da densificação do material. Além disto, verifica-se nos gráficos da figura 21 que a densidade do material aumenta de modo contínuo em todo intervalo de tempo de sinterização.

4.3.4. Dinâmica de sinterização

De modo a elucidar os efeitos da adição do NiO na dinâmica de sinterização da 8YSZ um método similar ao de Wang e Raj [27] foi utilizado para estimar as energias de ativação dos mecanismos densificantes durante a sinterização. Por meio das curvas de dilatométrica apresentadas anteriormente e do método descrito no item 2.3., gráficos do $\ln(L/L_0.T.a.dy/dT)$ contra o inverso da temperatura foram traçados. Na figura 22 são mostrados dois dos gráficos obtidos e suas derivadas. As regressões lineares foram traçadas no intervalo no qual as derivadas destas curvas apresentavam-se aproximadamente constantes.

Figura 22: Gráficos do $\ln L/L_0 \cdot T \cdot a \cdot dy/dT$ em função do inverso da temperatura e de suas derivadas com relação ao inverso da temperatura para as amostras (a) HC0,25 (b) AC0,5. As retas em vermelho nos gráficos representam os ajustes lineares às curvas utilizados para determinação das energias de ativação.

Os valores de energia de ativação foram calculados a partir dos coeficientes angulares das regressões lineares utilizando a equação 2.5. Os resultados obtidos para as amostras utilizando os diferentes precursores de níquel são mostrados na tabela X.

Tabela X: *Energias de ativação obtidas para o mecanismo de difusão via contornos de grão durante a sinterização das amostras de 8YSZ contendo 0,5% em mol de NiO utilizando os diferentes precursores de níquel. Também é mostrada a energia de ativação do material sem o aditivo (padrão).*

	Padrão	Óxido	Nitrato	Acetato	Trihidróxi-carbonato
E (kJ/ mol)	267,5 (4)	267,44 (25)	271,4 (4)	285,0 (5)	315,0 (6)

De acordo com os resultados obtidos pode-se inferir que no início da sinterização o mecanismo de densificação ativo é o mecanismo de difusão via contorno de grão. Os valores obtidos para as energias de ativação são compatíveis com os valores da literatura, de aproximadamente 300 kJ/ mol [41, 42]. Comparando as diferentes energias de ativação dos diferentes precursores de níquel (tabela X) pode-se atribuir o aumento no parâmetro à inserção de impurezas nos contornos de grão do material proveniente dos diferentes precursores de níquel ou de resíduos de decomposição incompleta. Somente a adição do NiO utilizando o próprio óxido de níquel não aumentou a energia de ativação do mecanismo. Além disto, a energia de ativação menor para o nitrato de níquel em comparação ao trihidróxi-carbonato de níquel reforça a hipótese acima, pois o nitrato de níquel utilizado é mais puro que o trihidróxi-carbonato de níquel e apresenta decomposição mais estável.

A figura 23 mostra como varia a energia de ativação para o mecanismo de difusão via contornos de grão em função do teor de óxido de níquel quando utilizado o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor.

Figura 23: *Energia de ativação para o mecanismo de difusão via contornos de grão em função do teor de NiO adicionado quando utilizado o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.*

Verifica-se que o aumento da energia de ativação é proporcional ao teor de óxido de níquel. Assim, tal comportamento reforça a hipótese de a inserção de impurezas ser a causa do aumento da energia de ativação.

A adição do NiO aumenta a energia de ativação do mecanismo de difusão via contornos de grão embora, porém, contraditoriamente, a adição do NiO promova a densificação acelerada do material. Tal aparente contradição pode ser explicada da seguinte forma: durante o estágio intermediário da sinterização o principal mecanismo densificante é a difusão via volume. A energia de ativação deste mecanismo pode ser associada com a temperatura de máxima retração conforme equação 2.7. Como foi visto no item 4.3.1, as temperaturas de máxima retração são independentes do precursor de níquel utilizado, mas são dependentes do teor de NiO adicionado (item 4.3.2.). É verificado também que a temperatura de máxima retração diminui significativamente com o aumento do teor de NiO. Assim, pode-se afirmar que a adição do NiO à 8YSZ promove a densificação acelerada do material devido a maior difusividade das partículas pelo volume (“bulk”) do material durante a sinterização e, que a inserção de impurezas proveniente dos diferentes precursores de níquel aumenta a energia de ativação do mecanismo de difusão via contorno

de grão. Tal aumento da energia de ativação para o mecanismo de difusão via contornos de grão produz efeitos deletérios perceptíveis somente quando comparado os resultados entre as amostras utilizando o NiO e o trihidróxi-carbonato de níquel como precursores.

4.4. Microestrutura

Os efeitos da adição do NiO à microestrutura da 8YSZ foram verificados por microscopia eletrônica de varredura. Superfícies de fratura de amostras sinterizadas a 1350°C por 0,1 h foram analisadas para verificação de alguns aspectos da microestrutura. As amostras analisadas foram confeccionadas a partir do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel. Os efeitos da adição do NiO no tamanho médio de grão do material foram determinados pela análise das superfícies polidas das amostras selecionadas produzidas a partir do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.

4.4.1. Superfícies de fratura

Diversas micrografias foram registradas para obtenção de imagens representativas das superfícies de fratura das amostras. As micrografias selecionadas como representativas são mostradas na figura 24.

Figura 24: Micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas à 1350°C por 0,1 hora contendo (a) 8YSZ, (b) 8YSZ + 0,46% em mol de Ni, (c) 8YSZ + 0,93% em mol de Ni e (d) 8YSZ + 4,67% em mol de Ni.

Em todas as amostras analisadas o mecanismo preferencial de fratura verificado foi transgranular. Uma superfície bastante porosa foi observada para a amostra 8YSZ. Poros apresentando formas e tamanhos irregulares indicaram que a amostra se encontrava no estágio intermediário da sinterização. Uma porosidade reduzida foi observada para todas as amostras contendo o aditivo. Nestas amostras, os poros apresentaram formato arredondado indicando que todas as amostras encontravam-se próximas ou no estágio final da sinterização. Verifica-se também que a porosidade é similar para as amostras contendo 0,46% e 0,93% em mol de NiO. A amostra contendo 4,67% em mol de NiO apresentou porosidade relativamente maior do que as demais. Tais resultados estão de acordo com os de densidade relativa das amostras sinterizadas em forno convencional.

4.4.2. Superfícies polidas

Micrografias das superfícies polidas das amostras foram analisadas para a determinação do tamanho médio de grão. Cinco regiões distintas de cada amostra foram analisadas para tornar os resultados mais representativos. Nas figuras 25 a 27 são mostradas algumas das micrografias obtidas para as amostras sinterizadas à 1350°C contendo 0,93% em mol do aditivo e sem aditivo com tempos de patamar de 0,1; 0,5 e 5 h.

Figura 25: Micrografias das superfícies polidas de amostras de (a) 8YSZ e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350^oC por 0,1 hora.

Figura 26: Micrografias das superfícies polidas de amostras de (a) 8YSZ e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350^oC por 0,5 horas.

Figura 27: Micrografias das superfícies polidas de amostras de (a) 8YSZ e (b) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO sinterizadas à 1350°C por 5 horas.

São nítidos os efeitos da adição do NiO aos tamanhos de grãos da 8YSZ. Todas as amostras contendo o aditivo apresentaram tamanhos de grãos superiores às amostras sinterizadas sob as mesmas condições e sem o aditivo. De modo a quantificar tais efeitos os tamanhos médios de grãos foram determinados pelo método de contagem manual. Aproximadamente 1000 grãos foram contados por amostra para obter uma estatística

aceitável. O método utilizado foi o dos interceptos. Gráficos da distribuição de tamanho de grãos conforme o da figura 28 foram obtidos para cada uma das amostras. Os valores médios dos tamanhos de grão foram determinados por ajustes de gaussianas às curvas de distribuição.

Figura 28: Histograma dos tamanhos de grãos e a curva de distribuição obtida para a amostra de 8YSZ sinterizada por 5 horas.

As curvas de distribuição de todas as amostras apresentaram um comportamento unimodal. Assim, não foi observado crescimento anormal ou exagerado de grãos devido ao aditivo. Os resultados obtidos pelos ajustes às curvas de distribuição são mostrados na figura 29 em função do teor de NiO.

Figura 29: Valores do tamanho médio de grãos obtidos em função do teor de NiO quando utilizado o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.

Os resultados mostraram que o tamanho médio de grãos aumenta de modo linear com o teor de NiO para um mesmo tempo de sinterização, caso este esteja abaixo do seu limite de solubilidade à 8YSZ. Para teores acima do limite de solubilidade o tamanho médio de grão diminui devido ao NiO não solubilizado retardar o crescimento dos grãos, de acordo com os estudos de Chen [14]. Verifica-se que a inclinação das retas do tamanho médio de grão em função do teor de NiO aumentam com o aumento do tempo de sinterização, indicando uma possível mudança na mobilidade dos contornos de grão para as amostras com diferentes teores do aditivo. De modo a determinar como a mobilidade dos contornos de grãos varia com a concentração do aditivo na temperatura de 1350°C, gráficos do tamanho médio de grão ao quadrado foram traçados em função do tempo conforme modelo de Burke e Turnbull (descrito no item 2.4 para $m = 2$) [43]. Os resultados e os ajustes lineares são mostrados na figura 30.

Figura 30: *Tamanho médio de grão ao quadrado em função do tempo de sinterização para as diversas composições estudadas quando utilizando o trihidr-oxi-carbonato de níquel como precursor de níquel.*

O gráfico da figura 30 mostra que o crescimento de grãos é mais acelerado para as amostras contendo maiores teores do aditivo. Por meio dos coeficientes angulares foram determinadas as constantes K , onde $K = (2\alpha M \gamma_{gb})$. Sendo K proporcional à mobilidade, as constantes K foram normalizadas pelo valor desta na 8YSZ sem aditivo. A variação normalizada da mobilidade em função do teor do NiO então é mostrada na figura 31.

Figura 31: Mobilidade M dos contornos de grãos normalizada pela mobilidade dos contornos de grãos da 8YSZ na temperatura de 1350°C .

Assim, a mobilidade dos contornos de grãos à 1350°C aumenta um pouco mais do que três vezes pela adição de 0,93% em mol de NiO. Sabe-se que a mobilidade dos contornos de grãos é proporcional ao coeficiente de difusão através dos contornos de grão e que, a energia de ativação para o crescimento de grãos é dada por um valor intermediário entre as energias de ativação para os mecanismos de difusão via contorno de grão e via volume [30]. Assim, pode-se inferir que neste caso o crescimento acelerado dos grãos se dá pela diminuição da energia de ativação para o mecanismo de difusão via volume durante a sinterização, pois a energia de ativação para o outro mecanismo é igual ou superior para as amostras contendo o aditivo. Os resultados dos efeitos do NiO à microestrutura da 8YSZ corroboram os resultados obtidos no item 4.3. sobre os efeitos do NiO na densificação da 8YSZ.

4.5. Condutividade Elétrica

Os efeitos da adição do NiO à condutividade elétrica da 8YSZ foram determinados por análises de espectroscopia de impedância. Serão mostrados e discutidos alguns diagramas de impedância representativos das amostras, analisadas as condutividades

intragranular e intergranular dos materiais, mostrados alguns diagramas de impedância de amostras sinterizadas por longos períodos de sinterização e, também serão relacionados os resultados de condutividade elétrica à microestrutura dos materiais. Amostras contendo 0,46% em mol de NiO (partindo do trihidróxi-carbonato de níquel e do óxido de níquel) e sinterizadas a 1350°C por diversos tempos de patamar foram analisadas. Amostras contendo 0,93% em mol de NiO (partindo do trihidróxi-carbonato de níquel) e sinterizadas sob as mesmas condições também foram analisadas. Amostras sem o aditivo foram analisadas para comparação dos resultados.

4.5.1. Diagramas de impedância

Na figura 32 são mostrados, à título de exemplo, alguns dos diagramas de impedância obtidos nestas análises.

Figura 32: Diagramas de impedância registrados na temperatura de 385°C de amostras de 8YSZ contendo 0,46% e 0,93% em mol de NiO, e sem o aditivo. As amostras contendo o aditivo utilizaram o trihidróxi-carbonato de níquel como precursor.

O gráfico da figura 32 mostra a parte real em função da parte complexa da impedância para diversas frequências de medida. Dois semicírculos foram observados independentemente das temperaturas de análise para todas as amostras, com exceção das amostras sinterizadas por 15 horas (que serão descritas posteriormente). O semicírculo de mais alta frequência é associado à resistência intragranular do material e o semicírculo de menor frequência é associado ao bloqueio dos portadores de cargas nos contornos de grão. As diferentes ordens de grandeza para as frequências de relaxação dos semicírculos permitiram a deconvolução dos mesmos. Os semicírculos deconvoluídos foram ajustados a funções considerando a impedância do circuito equivalente dado pela figura 1.

Por meio dos ajustes aos semicírculos, as resistências, as capacitâncias, as frequências de relaxação e os ângulos de descentralização dos componentes intragranular e intergranular foram determinados para cada amostra analisada e em cada uma das temperaturas de medida. Utilizando a equação 2.13 as condutividades intergranular e intragranular foram determinadas para cada uma das amostras e em cada uma das temperaturas de medida.

4.5.2. Condutividade elétrica intragranular

Os gráficos da figura 33 mostram as curvas de Arrhenius da condutividade intragranular obtidas para as diversas composições estudadas.

Figura 33: Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular de amostras de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel, (c) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel e (d) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do óxido de níquel como precursor de níquel. Sinterização: 1350°C por diversos tempos.

As curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular para todas as amostras apresentaram comportamento linear em todo intervalo de temperatura indicando que um mecanismo de condução preferencial é presente nas amostras neste intervalo. Os resultados mostraram que a condutividade elétrica intragranular não varia para uma dada composição com o tempo de sinterização, com exceção das amostras nas quais foi utilizado o óxido de níquel como precursor.

Partindo do óxido de níquel como precursor (figura 33d) observa-se que a condutividade intragranular aumenta de 0,1 até 1 h. Isto pode indicar que este precursor requer, na temperatura de sinterização de 1350°C, um tempo de sinterização superior ao do trihidróxi-carbonato de níquel para a formação de solução sólida. Este fato está provavelmente associado com o tamanho inicial de partículas e, portanto, de cristalito (tabela VIII), que é maior para o óxido de níquel.

Através de ajustes lineares às curvas de Arrhenius, as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais foram determinados conforme equação 2.12. O comportamento das energias de ativação em função do tempo de sinterização é idêntico para todas as composições estudadas. Os erros, tanto das energias de ativação quanto dos fatores pré-exponenciais, foram determinados pela dispersão dos resultados, já que os erros associados aos ajustes eram mínimos. As energias de ativação de ambas as composições mostraram-se compatíveis com a energia de ativação para o mecanismo de condução do íon O^{2-} na 8YSZ [3]. Os valores das energias de ativação apresentam tendência de aumento com a adição do NiO, porém, não sofreram alterações significativas com o teor do NiO (0,46% e 0,93%), e nem com o tipo de precursor de níquel utilizado. Os valores médios obtidos para as energias de ativação são mostrados na tabela XI.

Tabela XI: Energias de ativação médias para o mecanismo de condução elétrica intragranular e fatores pré-exponenciais da condutividade elétrica intragranular obtidos pelos ajustes lineares das curvas dos gráficos da figura 33.

Composição	Energia de ativação (eV)	Fator pré-exponencial (S.cm ⁻¹)
8YSZ	1,115 (20)	2,00 (38).10 ⁷
8YSZ + 0,46% em mol de NiO (trihidróxi-carbonato de níquel)	1,145 (26)	3,0 (6) . 10 ⁷
8YSZ + 0,93% em mol de NiO (trihidróxi-carbonato de níquel)	1,145 (20)	2,9 (9). 10 ⁷
8YSZ + 0,46% em mol de NiO (óxido de níquel)	1,147 (35)	4,0 (4). 10 ⁷

É importante ressaltar que o aumento no valor da energia de ativação está dentro do erro experimental estimado. Entretanto, assumindo que este seja real (pois todas as amostras contendo o aditivo apresentaram valores de energia de ativação superiores às amostras sem o aditivo), isto pode ser uma consequência da distorção produzida na rede cristalina pelo íon Ni²⁺ que é diferente daquela produzida pelo íon Y³⁺ devido aos diferentes raios iônicos. Esta distorção cria tensões elásticas que podem diminuir a mobilidade do íon oxigênio resultando em um aumento no valor da energia de ativação para condução.

O fator pré-exponencial também se manteve constante com o tempo de sinterização para uma dada composição dentro das incertezas experimentais. A tabela XI mostra os fatores pré-exponenciais encontrados.

Assim, a adição do NiO à 8YSZ nos teores estudados promove o aumento do fator pré-exponencial. Isto mostra que a introdução do Ni²⁺ na estrutura cristalina da 8YSZ promove a formação de vacâncias de oxigênio adicionais. Este efeito, entretanto, é

compensado pela diminuição na mobilidade do íon oxigênio. De forma geral, a variação da condutividade intragranular com o teor de aditivo é muito pequena podendo estar dentro do erro experimental.

4.5.3. Diagramas de impedância de amostras sinterizadas por 15 horas

As amostras contendo o aditivo e sinterizadas por 15 horas apresentaram comportamento elétrico diferenciado nas análises de espectroscopia de impedância. A título de exemplo é mostrado na figura 34 um dos diagramas de impedância da amostra de 8YSZ contendo 0,46% em mol de NiO (utilizando o óxido de níquel como precursor) e de uma amostra sem o aditivo.

Figura 34: Diagramas de impedância de amostras de 8YSZ contendo 0,46% em mol de NiO e de 8YSZ registrados na temperatura de 620K. O precursor de níquel utilizado na elaboração da amostra contendo o aditivo foi o óxido de níquel.

Durante o procedimento de análise dos diagramas foi verificada a impossibilidade de ajustar o semicírculo de mais alta frequência a um único semicírculo. Isto porque as

frequências no ponto de máxima amplitude não coincidiriam. Os diagramas de impedância foram, então, analisados facilmente ao tentar ajustá-los por três semicírculos. Outra dificuldade foi tentar realizar a separação quantitativamente visto que o terceiro semicírculo, localizado em frequência mais elevada tem muito baixa intensidade. Somente para a amostra utilizando o NiO como precursor foi obtida a curva de Arrhenius da condutividade para o semicírculo de maior frequência. O gráfico de Arrhenius obtido é mostrado na figura 35.

Figura 35: Curva de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular obtida para a amostra de 8YSZ + 0,46% em mol de NiO sinterizada por 15 horas quando utilizado o óxido de níquel como precursor. Semicírculo de maior frequência.

Através de ajustes lineares a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram determinados. A energia de ativação obtida foi de 0,90 (6) eV, característico da zircônia tetragonal. A capacitância verificada para este semicírculo foi da ordem de 10^{-12} F, ou seja, da ordem de grandeza de fenômenos intragranulares. Tal resultado implicaria então que a presença do NiO aceleraria a degradação térmica da 8YSZ após tratamentos térmicos prolongados à 1350°C. Na literatura resultado similar foi verificado para a zircônia estabilizada com 6% em mol de ítria. A adição do NiO promoveria a estabilização da fase

cúbica da zircônia mas a mesma apresentaria degradação térmica em tratamentos prolongados à 1200°C [15].

Os semicírculos associados com a fase tetragonal das amostras de mesma composição apresentaram amplitudes distintas. Isto implica que o precursor de níquel pode influenciar na degradação térmica acelerada da zircônia, seja pelo tamanho de partícula, pela presença de impurezas ou por detalhes durante a elaboração das amostras. Porém, maiores estudos seriam necessários para concluir qual precursor promoveria a degradação mais acelerada do material devido à variação pouco significativa da magnitude destes semicírculos entre as amostras.

O semicírculo de frequência intermediária foi associado então com a solução sólida NiO:8YSZ. Para comprovação deste fato curvas do log da frequência de relaxação foram obtidos em função do inverso da temperatura para amostras sinterizadas por 1 hora e 15 horas contendo 0,46% em mol de NiO e sem o aditivo. As curvas são mostradas na figura 36.

Figura 36: Logaritmo da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura para as amostras sem o aditivo e contendo 0,46% em mol do aditivo sinterizadas por 1 hora e por 15 horas. A frequência de relaxação da amostra sinterizada por 15 horas contendo o aditivo foi a verificada no ajuste do semicírculo de frequência intermediária.

Os resultados mostram que as frequências de relaxação dos semicírculos de frequência intermediária são coincidem com as das demais amostras de mesma composição analisadas pelo ajuste de apenas dois semicírculos (sinterizadas por tempos inferiores). Tal resultado reforça a metodologia empregada nas análises das amostras sinterizadas por 15 horas, e a hipótese da degradação térmica acelerada da zircônia em tratamentos térmicos prolongados por 1350°C.

4.5.3. Condutividade intergranular

Por meio da deconvolução dos diagramas de impedância as condutividades intergranulares foram determinadas para cada amostra analisada. Os gráficos da figura 37 mostram as curvas de Arrhenius da condutividade intergranular para as diversas composições estudadas.

Figura 37: Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intergranular para (a) 8YSZ, (b) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor, (c) 8YSZ + 0,93% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel como precursor e (d) 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do óxido de níquel como precursor. Sinterização: 1350°C por diversos tempos.

As curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intergranular apresentaram comportamento linear em todo intervalo de temperaturas independentemente da composição estudada mostrando que a condutividade elétrica intergranular pode ser associada a um mecanismo de condução preferencial, no caso o transporte de íons O^{2-} . Através dos ajustes lineares, as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais foram determinados para cada amostra analisada. Os resultados mostraram que as energias de ativação não variam de modo significativo com o tempo de sinterização para uma mesma composição. Foram obtidas as médias das energias de ativação para as amostras de mesma composição e foram associados à dispersão dos resultados. Os valores obtidos são mostrados na tabela XII.

Tabela XII: *Energias de ativação médias do mecanismo de condução elétrica intergranular para as composições estudadas.*

Composição	Energia de ativação (eV)
8YSZ	1,20 (4)
8YSZ + 0,46% em mol de NiO (trihidróxi-carbonato de níquel)	1,165 (20)
8YSZ + 0,93% em mol de NiO (trihidróxi-carbonato de níquel)	1,177 (20)
8YSZ + 0,46% em mol de NiO (óxido de níquel)	1,169 (30)

A adição do NiO à 8YSZ então mostra uma tendência de diminuição da energia de ativação para o mecanismo de condução intergranular. Tal diminuição não depende do precursor de níquel utilizado e aparentemente é insensível aos diferentes teores estudados. As energias de ativação são compatíveis com o transporte do íon O^{2-} nos contornos de grãos da 8YSZ [3].

Os fatores pré-exponenciais de todas as composições estudadas em função do tempo de sinterização são mostrados no gráfico da figura 38.

Figura 38: Fatores pré-exponenciais da condutividade elétrica intergranular em função do tempo de sinterização para todas as composições estudadas.

Até o período de uma hora todas as composições apresentaram comportamento similar quanto ao fator pré-exponencial da condutividade elétrica intergranular, os fatores pré-exponenciais aumentam com o tempo de sinterização devido provavelmente a diminuição da área de bloqueio de cargas nos contornos de grãos. Após este período comportamentos distintos podem ser verificados. As amostras contendo o aditivo e partindo do trihidróxi-carbonato de níquel apresentaram uma diminuição aparentemente contínua com o tempo de sinterização e de modo mais acelerado para as amostras com maiores teores do aditivo. Tal comportamento pode ser associado a degradação térmica da zircônia, que diminuiria a condutividade intergranular devido a presença de pequenos grãos da fase tetragonal da zircônia nos contornos de grãos do material. A 8YSZ por outro lado apresenta um aumento contínuo com o tempo de sinterização indicando que o fator pré-exponencial aumenta somente pela diminuição da área dos contornos de grãos do material. O comportamento das amostras contendo o aditivo e partindo do óxido de níquel como

precursor necessita de mais resultados para uma explicação conclusiva, mas o que estes resultados indicam é que dois fenômenos ocorrem concorrentemente no material. A condutividade elétrica intergranular aumenta devido à diminuição da área dos contornos de grãos e diminui pela degradação térmica da zircônia. A diferença entre o comportamento dos materiais utilizando os diferentes precursores de níquel seria atribuída ao aumento do fator pré-exponencial. Novamente tal comportamento pode ser associado a impurezas no material durante a decomposição do trihidróxi-carbonato de níquel em óxido de níquel.

Sendo assim, para comparação das composições estudadas um gráfico da condutividade intergranular em função do teor do aditivo foi traçado para os diversos tempos de sinterização na temperatura de 625K. O gráfico é mostrado na figura 40.

4.5.4. Relação Condutividade – microestrutura

De modo a investigar quais as causas dos efeitos da adição do NiO à condutividade da 8YSZ análises relacionando a condutividade elétrica à microestrutura foram feitas. A condutividade intergranular foi corrigida pela área de contato dos grãos ao multiplicar a condutividade intergranular ao fator αR . As curvas de Arrhenius obtidas são mostradas no gráfico da figura 39.

(a)

(b)

Figura 39: *Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intergranular multiplicada pelo fator de bloqueio. Em (a) para a 8YSZ, em (b) para a 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel, em (c) para a 8YSZ + 0,93% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel e em (d) para a 8YSZ + 0,46% em mol de NiO partindo do óxido de níquel. Todas as amostras foram sinterizadas por 1350°C.*

Os gráficos da figura 39 mostram que a condutividade intergranular normalizada pelo fator de bloqueio não varia significativamente com o tempo de sinterização, ou seja, a

mudança verificada da condutividade elétrica intergranular seria associada somente à diminuição da área de bloqueio dos contornos de grãos, inclusive para as amostras sinterizadas por 15 horas. A diminuição da condutividade das amostras sinterizadas por 15 horas seria associada ao aumento da área dos contornos de grãos pela formação de pequenos grãos de zircônia tetragonal. A formação destes pequenos grãos pode ser verificada em trabalhos da literatura [18,23]. O gráfico da figura 40 mostra as curvas de Arrhenius da condutividade intergranular normalizada para as composições estudadas.

Figura 40: Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica intergranular normalizadas pelo fator de bloqueio para as diferentes composições estudadas. Sinterização: 1350°C independente do tempo.

Os resultados para a condutividade intergranular normalizada são similares aos resultados obtidos para a condutividade intragranular. A adição do NiO utilizando o trihidróxi-carbonato de níquel produz uma pequena diminuição na condutividade, porém a adição do NiO utilizando o óxido de níquel como precursor não produz qualquer mudança significativa na condutividade da 8YSZ.

A fim de reforçar a hipótese de que amostras contendo o aditivo promovem a degradação térmica da zircônia após períodos prolongados de tempo de sinterização gráficos do fator de bloqueio e do ângulo de descentralização foram obtidos em função do tempo de sinterização. Visto que o ângulo de descentralização é aproximadamente constante com a temperatura de medida uma média entre as medidas de cada amostra foi determinada. Os fatores de bloqueio mostrados (figura 41) foram obtidos na temperatura de medida de aproximadamente 620 K.

Figura 41: Gráficos do (a) fator de bloqueio, (b) ângulo de descentralização dos semicírculos de mais alta frequência e (c) ângulo de descentralização dos semicírculos de menor frequência em função do tempo de sinterização para as diversas composições estudadas.

Com o aumento do tempo de sinterização o fator de bloqueio diminui, ou seja, a área de bloqueio de cargas (tomado aproximadamente como a área dos contornos de grãos) diminui. Porém, com o prolongamento da sinterização a degradação térmica começa a ocorrer nas amostras com os maiores teores de NiO. Tal proposição é reforçada tanto pelo aumento dos ângulos de descentralização associados ao bloqueio de portadores nos contornos de grãos quanto pelo aumento do fator de bloqueio após sinterizações prolongadas. Assim, o fator de bloqueio aumentaria após sinterizações prolongadas devido à formação de pequenos grãos de zircônia tetragonal pela degradação térmica da zircônia cúbica, aumentando assim a área dos contornos de grãos.

Kleitz [44] verificou que materiais com menores quantidades de impurezas e tamanhos médios de grão similares apresentavam um comportamento específico em diagramas de α_R versus α_C , estes se encontravam mais próximos a origem do diagrama. De modo a comparar as impurezas de amostras utilizando diferentes precursores de níquel diagramas de α_R versus α_C foram obtidos para as amostras de 8YSZ contendo 0,46% em mol de NiO partindo de ambos precursores.

Figura 42: Diagramas de α_R versus α_C para as amostras contendo 0,46% em mol de NiO partindo do trihidróxi-carbonato de níquel e do óxido de níquel como precursores. Todas as amostras foram sinterizadas a 1350°C.

Os diagramas de αR versus αC reforçam a hipótese de que a utilização do NiO produz amostras com maior pureza ou pelo menos com impurezas menos prejudiciais a condução elétrica.

Somente para complementar os resultados de densidade geométrica gráficos de $\alpha R \alpha F$ foram traçados em função do tempo de sinterização. Os gráficos são mostrados na figura 43.

Figura 43: Gráfico de $\alpha R \alpha F$ em função do tempo de sinterização para as composições estudadas. Todas as amostras foram sinterizadas a 1350°C.

Sendo $\alpha R \alpha F$ proporcional ao volume de bloqueio do material pode-se afirmar que a porosidade/ volume formado pelos contornos de grãos diminui com o tempo de sinterização de modo contínuo. Os resultados mostram-se proporcionalmente de acordo com os resultados de densidade geométrica obtidos. O gráfico da figura 44 mostra o produto $\alpha R \alpha F$ em função do tamanho médio de grão para algumas das composições estudadas.

Figura 44: $\alpha R \alpha F$ em função do tamanho médio de grão para diferentes composições estudadas.

O produto de $\alpha R \alpha F$ mostra essencialmente que o crescimento acelerado de grãos promove a eliminação acelerada da porosidade em mesma escala para as diferentes composições, ou seja, a adição do NiO apenas promoveria a diminuição da temperatura/ tempo de sinterização sem qualquer alteração na microestrutura. Para uma dada densidade relativa amostras com e sem o aditivo apresentariam mesmo tamanho médio de grão. Assim, o tamanho médio de grão seria função apenas da densidade do material e esta função seria independente do teor do aditivo. A diminuição da densidade relativa alcançada no estágio final da sinterização não pode ser associada à mudança da evolução microestrutural (tamanho médio de grão x temperatura/ tempo de sinterização), mas sim a efeitos deletérios devido à inserção de impurezas pelos aditivos ou pela degradação térmica da zircônia.

5. CONCLUSÕES

A adição do NiO à 8YSZ promove a densificação acelerada do material devido ao aumento da difusividade de partículas via volume durante a sinterização. Densidades relativas maiores são obtidas em tempos mais curtos de sinterização e em temperaturas menores. A adição do NiO não promove alterações na difusividade de partículas via contorno de grão durante a sinterização, mas dependendo do precursor, impurezas podem ser introduzidas diminuindo a mesma. O aumento do teor do NiO à 8YSZ promove uma densificação cada vez mais acelerada desde que o teor do NiO esteja dentro do limite de solubilidade na 8YSZ. Após o limite de solubilidade o aumento da adição do NiO prejudica a densificação do material.

O limite de solubilidade do NiO à 8YSZ à 1350°C foi estimado em 1,48% em mol. O NiO não solubilizado à 8YSZ foi encontrado na fase cúbica do tipo NaCl. Após tempos prolongados de sinterização as amostras contendo o aditivo apresentaram degradação térmica acelerada em relação à degradação térmica da 8YSZ sem o aditivo.

A adição do NiO à 8YSZ promove o crescimento de grãos acelerado devido ao aumento da difusividade das partículas via volume durante a sinterização. O material apresenta tamanhos de grãos maiores em tempos de sinterização mais curtos, porém os tamanhos médios de grãos do material contendo aditivo mostraram mesma dependência com a densidade relativa do que do material sem o aditivo.

Os efeitos da adição do NiO à condutividade elétrica da 8YSZ dependem do precursor de níquel utilizado. A condutividade elétrica pode ter um pequeno aumento ou uma pequena diminuição pela adição do aditivo. A energia de ativação para a condução intragranular é ligeiramente aumentada. O fator pré-exponencial da condutividade intragranular aumenta com a adição do NiO e depende do precursor de níquel utilizado. A condutividade intergranular varia com o tempo de sinterização apenas pela mudança da área dos contornos de grãos, independentemente da presença do aditivo. A condutividade intergranular microscópica também pode permanecer inalterada ou diminuir ligeiramente pela adição do NiO dependendo do precursor de níquel utilizado. A energia de ativação para o mecanismo de condução intergranular é diminuída com a adição do NiO independentemente do precursor de níquel utilizado. O fator pré-exponencial da

condutividade intergranular diminui com a adição do NiO e depende fortemente do precursor de níquel utilizado, provavelmente devido a introdução de impurezas no material. A condutividade elétrica intergranular tem uma diminuição considerável após tratamentos térmicos prolongados à 1350°C na 8YSZ contendo NiO devido ao aumento da taxa de degradação térmica da 8YSZ. Tal diminuição da condutividade intergranular se dá pelo aumento da área dos contornos de grãos pela provável formação de pequenos grãos da fase tetragonal da zircônia. O mecanismo de condução elétrica intragranular e intergranular verificado tanto para as amostras de 8YSZ com e sem o aditivo foi o transporte do íon O^{2-} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S.C. Singhal; *Solid State Ionics* **135** (2000) 305.
- [2]] S. P. S. Badwal; *Solid State Ionics* **143** (2001) 39.
- [3] *Science and Technology of zirconia*; Vol. 3 (1981) pág. 1 e 25, The American Ceramic Society.
- [4] R.F. Geller e P.J. Yavorsky; *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **35** (1945) 87.
- [5] B.C. Weber; *Aerospace Res. Lab. Rept.*; ARL (1964) 64.
- [6] O.J. Whittemore e N.N. Ault; *J. Am. Ceram. Soc.* **39** (1956) 443.
- [7] F.A. Kröger e H.J. Vink; *Solid State Physics* Vol.3 (1956) 307 Academic Press.
- [8] Birkby e R. Stevens; *Key Eng. Mat.* **122- 124** (1996) 527.
- [9] T.H. Etsell e S.N. Flengas; *Chem. Rev.* **70** (1970) 339.
- [10] T. Takahashi; *Physics of electrolytes*; Vol. 2 (1972) 989 Academic Press.
- [11] R.M. Dell e A. Hooper; *Solid Electrolytes* (1978) 291 Academic Press.
- [12] C.B. Choudhary, H.S. Maiti e E.C. Subbarao; *Solid Electrolytes and their Applications* (1980) 1 Academic Press.
- [13] P. Shen, S. Chen e H. S. Liu; *Mater. Sci. Eng.* **A161** (1993) 135.
- [14] S. Chen, W. Deng e P. Sen; *Mater. Sci. Eng.* **B22** (1994) 247.
- [15] A. Kuzjukevics e S. Linderorth; *Solid State Ionics* **93** (1997) 255.
- [16] A. Kuzjukevics e S. Linderorth; *Mater. Sci. Eng.* **A232** (1997)163.
- [17] T. Matsushima, H. Ohruí e T. Hirai; *Solid State Ionics* **111** (1998) 315.
- [18] S. Linderorth, N. Bonanos, K. Vels Jensen e J.B. Bilde– Sorensen; *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2652.
- [19] H. Kondo, T. Sekino, T. Kusunose, T. Nakayama, Y. Yamamoto e K. Niihara; *Mater. Lett.* **57** (2003) 1624.
- [20] J. van Herle e R. Vasquez; *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1177.
- [21] J. Liu e W. Guo; *Solid State Ionics* **179** (2008) 1516.
- [22] J. D. Lin, Z. L. Wu; *J. Power Sources* **194** (2009) 631.
- [23] W.G. Coors, J.R. O’Brien e J.T. White; *Solid State Ionics* **180** (2009) 246.
- [24] R. M. German; *Sintering Theory and Practice*; (1996) 11 John Wiley and Sons.
- [25] Y. Hirata, A. Hara e I.A. Aksay; *Ceram. Int.* **35** (2009) 2667.

- [26] D.L. Johnson; *J. Appl. Phys.* **40** (1968) 192- 200.
- [27] J. Wang e R. Raj; *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1172.
- [28] M.Y. Chu, M.N. Rahaman, L.C. De Jonghe e R.J. Brook; *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1217.
- [29] J.D. Hansen, R.P. Rusin, M. Teng e D.L. Johnson; *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1129.
- [30] M.N. Rahaman; *Ceramic Processing and Sintering* (1995) p.335 Marcel Dekker Inc.
- [31] J. Hladik; *Physics of Electrolytes*; V. 1 (1972) 35 e 50, Academic Press.
- [32] H. Rickert; *Electrochemistry of Solids - an introduction*; (1982) 110. Springer-Verlag.
- [33] M. Kleitz, L. Dessemond e M.C. Steil; *Solid State Ionics* **75** (1995) 107.
- [34] M. Kleitz e J. H. Kennedy; *Electrodes and Electrolytes* (1979) 185 North-Holland.
- [35] J.D. de Jesus, I. González, A. Quevedo e T. Puerta; *J. Mol. Cat. A* **228** (2005) 283.
- [36] H.P. Klug e L.F. Alexander; *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*; (1992) 152, 272, 280, 437, 446, 613, 662 e 687 John Wiley and Sons.
- [37] W. Ruland ; *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 581.
- [38] A.J.C. Wilson; *J. Sci. Instrum.* **27** (1950) 321
- [39] E. F.López, V. S. Escribano, M. Panizza, M. M. Carnacali, G. Busca; *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 1891.
- [40] Chan S.S. e Wachs I.E.; *J. Catal* **103** (1987) 224.
- [41] M.A.C.G. Van der Graaf, J.H.H. Ter Maat e A.J. Burggraaf; *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 1407.
- [42] Y.Sakka, Y. Oishi e K. Ando; *J. Mat. Sci.* **17** (1982) 3101.
- [43] J.E. Burke e D. Turnbull; *Prog. Metal. Phys.* **3:220** (1952).
- [44] M. Kleitz e F. Thevenot; *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 390.
- [45] R.C. Garvie; *High Temperature Oxides Part II*; (1970) 117 Academic Press.
- [46] G. Teufer; *Acta Crystallogr* **15** (1962) 1187.
- [47] R.N. Patil e E.C. Subbarao; *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 281.
- [48] L.L. Fehrenbacher e L.A. Jacobson; *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 157.
- [49] S.J.L. Kang, M.Y. Huh, N.M. Hwang, H. Homma, K. Ushioda e Y. Ikuhara; *Mater. Sci Forum* **558 – 559** (2007) 921.

[50] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto e I. Tanaka; *Phys. Rev. B* **71** (2005) Artigo 064301.

[51] K. Matsui, H. Horikoshi, M. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida e Y. Ikuhara; *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003)1401.

ANEXO A – Estruturas cristalinas da zircônia

A zircônia apresenta três estruturas cristalinas distintas à pressão ambiente: monoclinica, tetragonal e cúbica de faces centradas. A zircônia ainda apresenta uma fase ortorrômbica quando exposta a altas temperaturas e altas pressões ou após resfriamento rápido em temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido [45]. Como em outros materiais, suas propriedades são fortemente dependentes da composição de fases.

Em pressão ambiente a fase monoclinica da zircônia é estável até cerca de 1170°C e pode ser visualizada na figura A1(a) [3]. As características fundamentais da estrutura são:

- Átomos de zircônio com número de coordenação 7 com diferentes comprimentos de ligação e diferentes ângulos de ligação (figura 1(b)).
- Camadas coordenadas triangularmente $O_I - Zr_3$ e camadas coordenadas tetraedricamente $O_{II} - Zr_4$ conforme a figura 1(c).
- Átomos de zircônio localizados em camadas paralelas ao conjunto de planos (100) e separados por átomos O_I e O_{II} em cada lado (figura 1(c)).
- Espessuras de camadas maiores quando são separadas por átomos O_I do que quando separadas por átomos O_{II} . Estas distâncias tornam-se iguais na fase tetragonal (figura 1(c)).

Figura A1: (a) Esquema representativo da estrutura monoclínica da zircônia; (b) ângulos entre ligações e distâncias interatômicas na estrutura monoclínica; (c) projeção da estrutura monoclínica da zircônia mostrando as camadas de poliedros $O_I Zr_3$ e $O_{II} Zr_4$ [3].

A fase tetragonal é estável entre aproximadamente 1170°C e 2370°C. Teufer [46] mostrou que os átomos de zircônio coordenam-se com oito oxigênios estando quatro à distância de 0,2455 nm e quatro à distância de 0,2065 nm. A figura A2 (a) esquematiza a estrutura tetragonal da zircônia.

A fase cúbica da zircônia é estável de 2370°C até a sua temperatura de fusão ($2680 \pm 15^{\circ}\text{C}$) [3]. A estrutura cúbica da zircônia é do tipo fluorita (cúbica de face centrada) conforme mostra a figura 2 (b). Na estrutura cúbica da zircônia cada átomo de zircônio coordena-se com 8 átomos equidistantes de oxigênio e cada átomo de oxigênio coordena-se tetraedricamente com quatro átomos de zircônio.

Figura A2: Esquema representativo da estrutura (a) tetragonal e (b) cúbica da zircônia.

Assim, duas transformações de fase reversíveis são verificadas à pressão ambiente para a zircônia: monoclinica $\leftrightarrow$ tetragonal e tetragonal $\leftrightarrow$ cúbica.

A transição monoclinica – tetragonal é uma transformação de fase de caráter martensítico onde ocorre o movimento cooperativo dos átomos na estrutura cristalina. A mesma é acompanhada de uma forte contração no aquecimento e de uma forte expansão no resfriamento (aproximadamente 5%) que pode acarretar no colapso da cerâmica [47].

As principais características desta transformação de fase são:

- A transformação não ocorre em uma dada temperatura exata, mas sim em um intervalo de temperatura. A fração de fase transformada varia com a temperatura e é independente do tempo para uma dada temperatura fixa [3].
- A taxa de transição aproxima-se a velocidade do som em sólidos. Tal proposição foi evidenciada em experiências de metalografia em alta temperatura [48].
- A transição exibe uma larga curva de histerese. A transição monoclinica $\rightarrow$ tetragonal ocorre a 1170°C e a transformação inversa ocorre entre 850°C e 1000°C dependendo das energias superficiais e das tensões associadas com a transformação monoclinica $\rightarrow$ tetragonal [3].

A transformação tetragonal – cúbica ocorre à temperatura de 2370°C . Detalhes da dinâmica desta transformação de fase têm sido estudados, mas são controversos ainda devido à dificuldade experimental em produzir experimentos nesta faixa de temperatura. Atualmente diversos autores ainda têm tentado elucidar os mecanismos desta transformação [49 – 51].

ANEXO B – Energias de ativação dos mecanismos densificantes

Durante o processo de sinterização materiais podem apresentar a retração de suas dimensões. Caso esta retração ocorra de modo isotrópico, a relação entre seu comprimento e sua densidade será dada pela equação B1.

$$\frac{-dL}{L} = \frac{d\rho}{3\rho} \quad (B1)$$

onde L é o comprimento do material e ρ é sua densidade. A equação diferencial B1 pode ser resolvida de acordo com o seguinte procedimento:

$$\int_{L_0}^{L_t} \frac{-dL}{L} = \frac{1}{3} \int_{\rho_0}^{\rho_t} \frac{d\rho}{\rho} \quad (B2)$$

na qual os índices t e 0 representam respectivamente no tempo t e no instante inicial. A integração fornece a seguinte relação:

$$-\ln\left(\frac{L_t}{L_0}\right) = \frac{1}{3} \ln\left(\frac{\rho_t}{\rho_0}\right) \quad (B3)$$

que pode ser manipulada conforme:

$$-\ln\left(\frac{L_t - L_0 + L_0}{L_0}\right) = \frac{1}{3} \ln \frac{\rho_t}{\rho_0}$$

$$\ln\left(\frac{\Delta L + L_0}{L_0}\right)^{-3} = \ln \frac{\rho_t}{\rho_0}$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} + 1\right)^{-3} = \frac{\rho_t}{\rho_0} \quad (B4)$$

e visto que a retração linear é dada pela variação negativa no comprimento, obtém-se a equação B5.

$$\rho_t = \frac{\rho_0}{(1 - y)^3} \quad (B5)$$

onde $y = -\Delta L/L_0$, ou seja, é dado pela razão entre a retração linear e o comprimento inicial.

Durante a sinterização diversos mecanismos são responsáveis pelo transporte de massa e podem atuar simultaneamente. Modelos simplificados permitem a obtenção de boas estimativas entre a razão do tamanho dos pescoços e do tamanho dos grãos. Sobre condições isotérmicas é verificado experimentalmente que a retração linear relaciona-se com o tamanho dos grãos em função do tempo segundo a equação B6 [24].

$$y^{n/2} = \frac{Bt}{2^n G^m} \quad (B6)$$

onde G é o tamanho dos grãos e B, n e m são variáveis associadas aos mecanismos de sinterização conforme tabela AI.

Tabela B1: Valores das variáveis B , n e m e de seus respectivos mecanismos de sinterização.

<i>Mecanismo</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>B</i>
	2	1	$3\gamma/\eta$
	2	1	$9\pi\gamma b D_v/kT$
Evaporação – condensação	3	2	$(3P\gamma/\rho^2).(\pi/2)^{1/2}.(M/kT)^{3/2}$
Difusão por volume	5	3	$80D_v\gamma\Omega/kT$
Difusão via contorno de grão	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/kT$
Difusão superficial	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/kT$

γ = energia de superfície

η = viscosidade

b = vetor de Burger

K = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

ρ = densidade teórica

δ = comprimento do contorno de grão

D_v = difusividade volumétrica

D_b = difusividade por contorno de grão

D_s = difusividade superficial

P = pressão de vapor

M = massa molecular

Ω = volume atômico

As difusividades são dadas por relações como aquela da equação B7.

$$D_i = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \quad (B7)$$

Na qual Q é a energia de ativação do mecanismo, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Pode-se verificar que grande parte dos mecanismos de transporte de massa durante a sinterização são termicamente ativados. Suas energias de ativação variam razoavelmente para a maioria dos materiais e os resultados na literatura não concordam totalmente entre si. Cada vez mais modelos teóricos têm alcançado bons resultados neste tópico. O mecanismo de evaporação condensação produz variações dimensionais desprezíveis e costuma ser desprezado em muitos estudos. Desprezando o

transporte viscoso e o mecanismo de evaporação condensação uma equação teórica generalizada pode ser montada conforme equação B8 [29].

$$\frac{-dL}{Ldt} = \sum_i \frac{C_i \cdot F_i(\rho) \cdot D_i}{T \cdot G^{\alpha_i}} \quad (B8)$$

onde i é um índice associado ao mecanismo de transporte de massa, $F(\rho)$ é uma função dependente da densidade, C é uma constante e α um índice associado ao mecanismo de transporte de massa.

Isto significa que, se apenas um mecanismo estiver atuando ou dominado o processo de sinterização, será obtida uma equação do tipo B9.

$$\frac{-dL}{Ldt} = \frac{C \cdot F_i(\rho) \cdot D_{0i}}{T \cdot G^{\alpha_i}} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \quad (B9)$$

A equação B6 pode ser manipulada de acordo com os seguintes cálculos.

$$\frac{-L_0}{L_0} \cdot \frac{d(L + L_0 - L_0)}{Ldt} = \frac{C \cdot F_i(\rho) \cdot D_{0i}}{T \cdot G^{\alpha_i}} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)$$

$$-\frac{L_0}{L} \cdot \frac{1}{L_0} \cdot \frac{d\Delta L}{dt} = \frac{C \cdot F_i(\rho) \cdot D_{0i}}{T \cdot G^{\alpha_i}} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)$$

No qual se substitui $-\Delta L/L_0$ por y novamente obtendo a equação B10.

$$\frac{L_0}{L} \cdot \frac{dy}{dt} = \frac{C \cdot F_i(\rho) \cdot D_{0i}}{T \cdot G^{\alpha_i}} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \quad (B10)$$

Que pode ser escrita como B11:

$$\frac{L_0}{L} \cdot \frac{dy}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{K \cdot F_i(\rho)}{T \cdot G^{\alpha_i}} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \quad (B11)$$

Em experimentos de dilatometria com taxas constantes de aquecimento temos tanto a variável dy/dT como a variável dT/dt e logo, podemos manipular a equação B11 obtendo a relação B12.

$$\ln\left(\frac{L_0}{L} \cdot \frac{dy}{dT} \cdot a.T\right) = \ln K + \ln F_i(\rho) - \alpha_i \ln(G) - \frac{Q}{RT} \quad (B12)$$

onde $a = dT/dt$ na equação. Assim, no estágio inicial da sinterização, onde a densidade não varia de modo significativo e onde o crescimento de grãos é mínimo, o segundo e o terceiro termo do lado direito da equação podem ser desprezados de modo que podemos aproximar a equação B12 conforme a equação B13.

$$\ln\left(\frac{L_0}{L} \cdot \frac{dy}{dT} \cdot a.T\right) = K' - \frac{Q}{RT} \quad (B13)$$

onde K' é uma constante. Sendo assim a energia de ativação do mecanismo atuante pode ser determinadas por meio de gráficos contra o inverso da temperatura. Um ponto importante a se destacar é que o comportamento linear somente será verificado caso um mecanismo domine o intervalo de temperatura. Isto pode ser verificado na equação A8, caso mais de um mecanismo atuasse durante o processo o resultado seria uma função não - linear como a equação B14.

$$\frac{L_0}{L} \cdot \frac{dy}{dT} \cdot a.T = \ln\left(\sum_i \frac{C_i \cdot F_i(\rho) \cdot D_i}{T \cdot G^{\alpha_i}}\right) \quad (B14)$$

Este método foi proposto de modo similar por Wang e Raj [27] para determinação da energia de ativação do mecanismo de difusão via contorno de grão durante a sinterização. Porém durante estágio intermediário da sinterização, o mecanismo predominante não é o mecanismo de difusão via contorno de grão, mas sim o mecanismo de difusão via volume.

Uma útil relação pode ser encontrada acerca da energia de ativação para o mecanismo de difusão via volume através da seguinte manipulação.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dy}{dt}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{V(\rho)}{T} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)\right) \quad (B15)$$

onde $V(\rho)$ é dada por

$$V(\rho) = \frac{C.F(\rho).L}{G^\alpha.L_0} \quad (B16)$$

Tal relação pode ser utilizada visto que o tamanho médio de grão é função somente da densidade e que o comprimento da amostra pode ser relacionado com a densidade. Assim, derivando a equação B15:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{V'(\rho)}{T} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \cdot \frac{d\rho}{dt} + \frac{V(\rho)}{T} \cdot \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \cdot \left(-\frac{a}{T} + \frac{Q}{RT^2}\right) \quad (B17)$$

Dividindo os termos comuns e aplicando a condição de máxima retração $\frac{d^2y}{dt^2} = 0$ e $T = T_M$ (temperatura de máxima retração).

$$\frac{V'(\rho)}{V(\rho)} \cdot \frac{d\rho}{dT} \cdot a = \left(-\frac{a}{T} + \frac{Q}{RT^2}\right) \cdot a \quad (B18)$$

Desprezando o termo $1/T$ devido ao seu pequeno valor frente as energias de ativação para o mecanismo de difusão via volume a equação acima torna-se

$$-T_M^2 \cdot \frac{V'(\rho)}{V(\rho)} \cdot \frac{d\rho}{dT} = \frac{Q}{R} \quad (B19)$$

Que mostra que quanto maior a temperatura de máxima retração e quanto maior a variação do comprimento nesta temperatura, maior a energia de ativação para o mecanismo de difusão via volume durante a sinterização.