

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE ENTRE Y-TZP E BICUVOX PARA
OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CONDUTORES DE ÍONS DE OXIGÊNIO**

Roger Honorato Piva

**SÃO CARLOS
2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE ENTRE Y-TZP E BICUVOX PARA
OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS CONDUTORES DE ÍONS DE OXIGÊNIO

Roger Honorato Piva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CNPq

SÃO CARLOS

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P693ac

Piva, Roger Honorato.

Avaliação da compatibilidade entre Y-TZP e BICUVOX para obtenção de compósitos condutores de íons de oxigênio / Roger Honorato Piva. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

143 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Compósitos. 2. Condutores iônicos. 3. Íons de oxigênio. 4. BICUVOX. 5. Y-TZP. I. Título.

CDD: 620.118 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, especialmente ao meu irmão Diógenes, o qual tem sido um grande amigo durante todos os momentos da minha vida. Também, quero dedicar a minha noiva Marina, que estava ao meu lado, auxiliando-me e encorajando-me mesmo nas etapas críticas do desenvolvimento deste trabalho. A todos meus sinceros agradecimentos.

VITAE

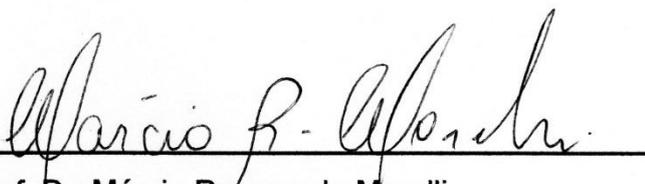
Bacharel em Engenharia Cerâmica pelo UNIBAVE (2012)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE:

ROGER HONORATO PIVA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 27 DE SETEMBRO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

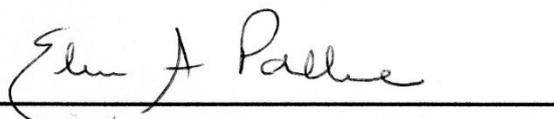
Orientador

PPG-CEM / UFSCar



Profa. Dr^a. Ana Cândida Martins Rodrigues

PPG-CEM / UFSCar



Profa. Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

FZEA / USP

AGRADECIMENTOS

Gostaria, primeiramente, de agradecer ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pelo apoio, orientação e confiança depositada.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro que auxiliou a realização deste trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios de cerâmica e metalurgia, pela cooperação nos ensaios desenvolvidos.

À professora Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues do LaMaV - UFSCar, por ter autorizado a utilização do equipamento para medidas elétricas. Também, ao doutorando Caio Barca Bragatto pela ajuda nas medidas.

Ao Prof. Dr. José Eduardo Spinelli e o doutorando Bismarck Luiz Silva do Laboratório de Soldagem - UFSCar, pela disposição do goniômetro ótico e auxílio no desenvolvimento dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva e ao Dr. Ricardo Floriano do Laboratório de Hidrogênio em Metais - UFSCar, pelos tratamentos em atmosfera de hidrogênio.

A Dra. Maria Regina Martins Triques, devido aos valorosos ensaios de caracterização por termoanálise.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, pelos ensaios de espectroscopia de impedância.

O rádio nos ensinou que não há limite para a quantidade de energia no mundo. [...] Uma raça que for capaz de transmutar matéria não precisaria ganhar o pão com o suor de seu rosto. [...] Essa raça poderia transformar um continente deserto, descongelar os pólos e tornar o mundo um risonho jardim do Éden. Abriu-se uma perspectiva inteiramente nova. A herança do homem cresceu, suas aspirações elevaram-se e seu destino enobreceu-se em um grau que está além de nossas presentes capacidades prever. [...] Um dia ele alcançará o poder de regular para seus próprios fins as fontes primárias de energia que a natureza tão ociosamente conserva para o futuro.

Soddy (The interpretation of radium, 1922)

RESUMO

O BICUVOX é um potencial candidato para dispositivos que requerem materiais com elevada condutividade iônica em temperaturas intermediárias. No entanto, deficiências como baixas resistência mecânica e estabilidade termodinâmica em atmosferas redutoras têm introduzido obstáculos não resolvidos para aplicação tecnológica deste material. Diferentemente do BICUVOX, a Y-TZP apresenta elevada resistência mecânica e alta estabilidade em atmosferas redutoras, mas, não exibe suficiente condutividade iônica em temperaturas intermediárias. Neste trabalho foi estudada a compatibilidade entre o BICUVOX e a Y-TZP para o desenvolvimento de compósitos condutores de íons de oxigênio. Os compósitos foram preparados por sinterização na presença de fase líquida e no estado sólido. As características foram determinadas por DRX, MEV, DSC, compressão diametral, espectroscopia de impedância e tratamentos em atmosfera de H₂. Quando o BICUVOX é utilizado como formador de fase líquida, ocorre desestabilização da zircônia tetragonal e formação de YVO₄. No entanto, a sinterização no estado sólido permite o desenvolvimento de compósitos densos com até 26% de Y-TZP. O compósito com 26% de Y-TZP exibiu $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, valor inferior ao encontrado para o BICUVOX, além de resistência mecânica 144% maior que para o BICUVOX. Também, para este compósito uma deletéria transformação de ordem-desordem, $\gamma' \leftrightarrow \gamma$, foi inibida. Todas estas melhorias são atribuídas ao dual efeito da Y-TZP tanto na inibição de crescimento de grão como na localização preferencial entre os contornos da matriz de BICUVOX. No entanto, o aumento da quantidade de contornos de grão e a Y-TZP como uma fase adicional nos contornos reduziu a condutividade elétrica total dos compósitos. Outro fato, é que no compósito, não foi evitado a decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ após exposição em atmosfera de H₂. Uma avaliação geral indica que as melhores propriedades são encontradas nos compósitos com 13 e 26% de Y-TZP, mostrando propriedades em parte melhoradas relativamente aos componentes isolados.

ASSESSMENT OF COMPATIBILITY BETWEEN BICUVOX AND Y-TZP FOR OBTAINING COMPOSITE OXYGEN ION CONDUCTORS

ABSTRACT

The BICUVOX is a potential candidate for devices that require materials with high ionic conductivity at intermediate temperatures. However, deficiencies such as low mechanical resistance and thermodynamic stability in reducing atmospheres have been introducing unsolved obstacles for technological appliance of this material. Unlike BICUVOX, the Y-TZP phase presents high mechanical resistance and high stability under reducing atmospheres. However, it does not display high ionic conductivity at intermediate temperatures. In this work we studied the compatibility between the BICUVOX and Y-TZP for the development of composites oxygen ion conductors. The composites were prepared by liquid phase and solid-state sintering. All characteristics were determined by XRD, SEM, DSC, diametral compression, impedance spectroscopy and treatments in H₂ atmosphere. Using the BICUVOX as liquid phase additive, destabilization of tetragonal zirconia and formation of YVO₄ take place. However, the solid state sintering enables the development of dense composite with up to 26% of Y-TZP. The composite with 26% of Y-TZP exhibited $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, which is a lower value than the one found for the BICUVOX, in addition to 144% higher mechanical resistance than for the BICUVOX. Also, for this composite a deleterious order-disorder transformation, $\gamma' \leftrightarrow \gamma$, was inhibited. All these improvements are attributed to the effect of Y-TZP both in the inhibition of grain growth, as well as in the preferential location among the grain boundaries of the BICUVOX matrix. However, the increase of grain boundaries and the Y-TZP as an additional phase, reduced the total electrical conductivity in composites. No resistance to $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ phase decomposition was observed after exposure to H₂. A general assessment indicates that the best properties are found in composite with 13 and 26% of Y-TZP, showing some improved properties in relation to each isolated materials.

PUBLICAÇÕES

Trabalho completo publicado em anais de congresso:

Piva, R.H.; MORELLI, M. R. Microestrutura e reações em condutores de íons de oxigênio compósitos sistema $(Y-TZP)_{1-x}(BICUVOX)_x$. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal - RN. Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

Trabalhos apresentados em congressos:

57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica. 2013, Natal - RN.

XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. 2013, Campos do Jordão - SP.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ABREVIACÕES	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Condução por íons de oxigênio e aplicações.....	5
2.2 Características da fase γ-Bi₄V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}	8
2.2.1 Transformação de fases e cinética de condução iônica em Bi ₄ V ₂ O ₁₁	8
2.2.2 Estabilização e condutividade iônica da fase γ -Bi ₄ V ₂ O ₁₁	14
2.2.3 Efeito do tamanho de grãos no BICUVOX	19
2.2.4 Estabilidade termodinâmica do γ -Bi ₄ V _{1,8} Cu _{0,2} O _{10,7-δ}	19
2.3 A fase t-Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}	22
2.3.1 Transformação de fases e tenacificação em ZrO ₂	22
2.3.2 Estabilização e condutividade da zircônia tetragonal	26
2.3.3 Estabilidade termodinâmica da zircônia	29
2.4 Reações entre γ-Bi₄V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7} e t-Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}.....	30
2.5 Sinterização.....	34
2.5.1 Sinterização por formação de fase líquida	34
2.5.2 Percolação	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Preparação dos compósitos	41
3.1.1 Síntese e processamento.....	41
3.1.2 Sinterização do BICUVOX e Y-TZP	44
3.2 Técnicas de caracterização.....	44
3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas	44

3.2.2	Difração de raios X	44
3.2.3	Densidade aparente	45
3.2.4	Ângulo de contato	46
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura e tamanho médio de grãos	47
3.2.6	Análises térmicas	48
3.2.7	Resistência mecânica.....	48
3.2.8	Espectroscopia de impedância.....	49
3.2.9	Estabilidade termodinâmica.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Desenvolvimento dos compósitos	53
4.2	Reações entre fases.....	59
4.3	Propriedades dos compósitos	72
4.3.1	Inibição de crescimento de grão e propriedades mecânicas.....	72
4.3.2	Inibição da transformação de ordem-desordem na fase γ - $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$	82
4.3.3	Condutividade elétrica	85
4.4	Estabilidade termodinâmica.....	94
4.4.1	Decomposição da fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em atmosfera de H_2	94
4.4.2	Diagrama de defeitos teórico para a fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$	105
5	CONCLUSÕES.....	115
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	119
7	REFERÊNCIAS.....	121
APÊNDICE A		135
APÊNDICE B		137
APÊNDICE C		139

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Estágios de formação de fase do $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-[x(3/2)]}$. Para cada temperatura é apresentada as principais fases em equilíbrio [37].....	17
Tabela 3.1	Óxidos utilizados para síntese do BICUVOX. Os valores de pureza foram fornecidos pela empresa.....	41
Tabela 3.2	Concentração em peso dos componentes em cada compósito. A abreviatura acima das formulações será utilizada no texto para identificação dos compósitos. Ao lado de cada formulação é destacada a temperatura de sinterização. O método de sinterização é descrito assumindo-se que ocorre formação de fase líquida para temperaturas superiores a temperatura de fusão do BICUVOX e por estado sólido em temperaturas inferiores a fusão.....	43
Tabela 4.1	Concentração em volume de zircônia monoclinica, também descrito como extensão de desestabilização da zircônia tetragonal. Os valores de condutividade elétrica a 500 e 600 °C para os compósitos que apresentaram reações, também são exibidos.....	62
Tabela 4.2	Valores estatísticos da resistência à tração por compressão diametral para os compósitos com 3, 13, e 26% de Y-TZP e o BICUVOX. Os gráficos gerados durante o ensaio são apresentados no Apêndice B.....	79
Tabela 4.3	Equações da concentração de defeitos na fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ para cada domínio de pressão parcial de oxigênio.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1** Esquema de algumas das principais aplicações de condutores de íons de oxigênio. Em (a) é demonstrado o esquema de funcionamento de uma sonda lambda, dispositivo utilizado em automóveis para monitorar gases do escapamento. A equação de Nernst permite a relação da pressão parcial de oxigênio com um sinal elétrico, EMF. Um sistema de separação de oxigênio do ar atmosférico é demonstrado em (b). O ar flui através da membrana cerâmica, que permite apenas a difusão seletiva íons de oxigênio. No esquema (c) é apresentado um modelo de célula que gera energia por meio da reação entre o combustível H_2 e oxigênio. O único subproduto deste processo são moléculas de água [15-19].....7
- Figura 2.2** Condutividade iônica para as diferentes fases do vanadato de bismuto. As transformações de fases e parâmetros de rede dos polimórfos também são apresentadas. No gráfico de Arrhenius é possível observar as elevadas energias de ativação das fases α e β [20,23].....9
- Figura 2.3** Estrutura idealizada do γ - $Bi_4V_2O_{11}$. Vacâncias de oxigênio nas camadas de vanadato não são mostradas. Os íons de vanádio são apresentados apenas em coordenação octaédrica [21]..11
- Figura 2.4** Representação esquemática de vacâncias de oxigênio equatoriais nas camadas de vanadato. V^{5+} e O^{2-} representam as posições respectivas normais da rede para estes dois íons. As vacâncias de oxigênio são representadas com os quadrados cinza. Os oxigênios normais ao plano de visualização do esquema foram omitidos por simplicidade. [27,28].....12
- Figura 2.5** Mecanismo de condução nas camadas equatoriais de vanadato no γ - $Bi_4V_2O_{11}$. Cada estágio do mecanismo de mobilidade de íons de oxigênio é representado por quatro poliedros de vanádio. Os estágios de condução são representados em (a), (b) e (c) [21].....13
- Figura 2.6** Representação dos três polimórfos da zircônia: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica [51,52].....23

- Figura 2.7** Fenômeno de tenacificação envolvendo a transformação martensítica da zircônia induzida por uma trinca. Em (a), é possível avaliar as diferentes possibilidades de formação da zona (h e Δa) de transformação. Uma zona no formato de uma cardioide com deflexão num ângulo ϕ de 120° não apresenta efeito tenacificante. Na imagem (b) é observado o efeito tenacificante (ΔK_C) durante os estágios de propagação inicial 1, até o platô 3, com as setas no estágio 3 indicando o campo de tensões compressivas [50, 52].....25
- Figura 2.8** Microestruturas exemplificando os principais meios de obtenção de materiais cerâmicos tenacificados por efeito da zircônia tetragonal. Tenacificação da zircônia parcialmente estabilizada (a), formando uma morfologia com cristais lenticulares de ZrO_2 tetragonal. Zircônia tetragonal policristalina (b). Tenacificação por dispersão de zircônia em uma matriz de Al_2O_3 (c), as partículas de ZrO_2 estão em contraste claro [52,57].....26
- Figura 2.9** Ângulo de contato para líquidos e superfícies arbitrárias. Quando as forças coesivas entre as moléculas do líquido são mais fracas que as forças adesivas com o sólido, as moléculas tenderão a interagir mais com o sólido, facilitando o molhamento (a). No entanto, se as forças de interação das moléculas do líquido forem altas, não haverá molhamento apreciável, (b). Situações intermediárias irão gerar ângulos entre 0 a 90° (c) [78].....36
- Figura 2.10** Demonstrações esquemáticas de microestruturas de percolação. Um desenho em (a) expõe padrões característicos de microestruturas bifásicas, com fases percoladas. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de uma mistura de duas fases, escura condutora e clara isolante, acima da concentração mínima de percolação, $26500\times$ (b). Em (c), com ampliação da micrografia (b) $65120\times$, é possível observar a concordância com o padrão (a) [80].....38
- Figura 3.1** Posição do BICUVOX sobre a placa de Y-TZP em (a). Dimensão das amostras no ensaio de determinação do ângulo de contato em (b).....47
- Figura 3.2** Descrição do posicionamento e dimensões das amostras durante o ensaio de resistência a tração por compressão diametral. A norma recomendada à utilização de uma chapa dura de fibra de madeira ou aglomerado entre os pratos da máquina e o corpo de prova para facilitar o posicionamento da amostra, no entanto este esquema não foi adotado devido à dificuldade de adaptação ao tamanho das amostras.....49

- Figura 3.3** Espectro de impedância idealizado (a) para materiais cerâmicos policristalinos, com cada semicírculo indicando as resistências associadas aos grãos (R_g), contornos de grãos (R_{cg}) e eletrodos (R_e). A seta indica o aumento da frequência. Em (b) é exibido um circuito equivalente simplificado normalmente aplicado para estes sistemas, onde (C) representa a capacitância associada com o seu resistor específico [13].....50
- Figura 4.1** Difractogramas de raios X para os pós de Y-TZP e BICUVOX. Os símbolos representam; (\emptyset)ZrO₂ monoclinica, (*)ZrO₂ tetragonal (\bullet) γ -Bi₄V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}.....53
- Figura 4.2** Tamanho médio de partículas caracterizado como diâmetro médio equivalente. No caso da Y-TZP, o ensaio foi realizado sem moagem do pó adquirido. Para o BICUVOX sintetizado, são apresentados resultados obtidos após moagem por 42 e 72 h.....54
- Figura 4.3** Imagens do ensaio de ângulo de contato para uma amostra de BICUVOX (quadrado negro central) sobre uma superfície de Y-TZP. Em cada quadro é exibido à temperatura de aquisição da imagem.....56
- Figura 4.4** Imagens obtidas durante o monitoramento da retração dos compósitos em função da temperatura. Para cada composição, após não ser observado mais retração, foi avaliado a densidade aparente e determinado à temperatura de sinterização.....57
- Figura 4.5** Ciclos de queima para todos os compósitos. Estes programas foram definidos a partir dos valores de densidade relativa e estabilidade dimensional nos ensaios prévios de queima para cada composição, como exibido anteriormente na Figura 4.4.....59
- Figura 4.6** Difração de raios X para os compósitos sinterizados, além dos pós BICUVOX e Y-TZP. As letras representam as fases: (B)- γ -Bi₄V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}, (Y)-YVO₄, (T)-ZrO₂ tetragonal e (M)-ZrO₂ monoclinica. O difratograma do compósito com 74% de BICUVOX não é apresentado devido à semelhança com o difratograma do compósito (Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}.....61
- Figura 4.7** Micrografias por elétrons retroespalhados dos compósitos (a) (Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50} e (b) (Y-TZP)_{0,80}(BICUVOX)_{0,20}. São exibidas análises químicas pontuais e o mapa químico elementar, mostrando que as regiões de alta concentração de vanádio e ítrio são coincidentes.....63
- Figura 4.8** Imagens do compósito (Y-TZP)_{0,80}(BICUVOX)_{0,20}, mostrando o efeito da temperatura no crescimento dos cristais de YVO₄. A exposição a 1200 °C (a) leva a modificação da cor superficial

- em relação à amostra sinterizada a 1000 °C (b), pelo aumento do tamanho dos cristais de YVO_464
- Figura 4.9** Zona de reação causada pela interação entre camadas de BICUVOX e Y-TZP. Esta interface foi obtida seguindo o procedimento especificado para a avaliação do ângulo de molhamento, onde uma amostra de BICUVOX sobre uma placa de Y-TZP foi aquecida até 1000 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, sem patamar.....67
- Figura 4.10** Espectros de impedância dos compósitos a 500 °C (a) e 600 °C (b) demonstrando que o aumento da resistência elétrica está principalmente relacionado à formação de YVO_4 , consequência da desestabilização da zircônia tetragonal.....69
- Figura 4.11** Gráficos de Arrhenius para os compósitos com 50, 20 e 3% de BICUVOX. A condutividade diminui para os compósitos à medida que a extensão de desestabilização e formação de vanadato de ítrio aumenta.....70
- Figura 4.12** Micrografia por elétrons retroespalhados do compósito $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$, e análise química (EDS) das fases $t-Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}$ (A) e $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ (B).....71
- Figura 4.13** (a) Micrografia do BICUVOX com sinal SE, (b) compósito $(Y-TZP)_{0,03}(BICUVOX)_{0,97}$ com sinal de BSE e, (c) compósito $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$ com sinal de BSE. Ao lado de cada micrografia é exibido a imagem obtida com auxílio do *software* ImageJ. Com sinal de elétrons retroespalhados, as regiões de contraste claro são formadas pela fase $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$73
- Figura 4.14** Características dos grãos em função da concentração de BICUVOX, evidenciando a relação entre a concentração de Y-TZP e características dos grãos.....75
- Figura 4.15** Gráficos de dilatométrica para os compósitos e o BICUVOX (a) e coeficiente de expansão térmica linear em função da concentração de BICUVOX (b). Os valores de α foram obtidos na faixa de temperaturas de 150 a 700 °C.....76
- Figura 4.16** Esquema demonstrando a relação entre o tamanho médio de grãos e o coeficiente de expansão térmica linear, em materiais de simetria não cúbica. Para um grão o coeficiente de expansão é anisotrópico (a), no entanto, a distribuição aleatória dos grãos pequenos traz isotropia a esta propriedade (b) [91].....77
- Figura 4.17** Valores de resistência à tração por compressão diametral para os compósitos em função da concentração de BICUVOX. Os valores mostrados no gráfico se referem a valores médios. As linhas verticais para cada compósito representam o desvio padrão.....78

- Figura 4.18** Micrografias das superfícies de Fratura. Em (a) é exibido à superfície de fratura com sinal de elétrons secundários para o BICUVOX. Na imagem (b) antes de coletada a imagem com sinal de elétrons retroespalhados, a amostra do compósito $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$ foi tratada termicamente para melhor visualização da microestrutura. As regiões de contraste claro são formadas por $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$81
- Figura 4.19** Curvas dilatométricas para o BICUVOX e os compósitos com 3, 13 e 26% de Y-TZP. Para cada curva dilatométrica é exibido o gráfico da derivada primeira em uma faixa de temperaturas especificadas. A aquisição dos dados de $(\Delta l/l_0)$ foi feita apenas durante o aquecimento das amostras.....83
- Figura 4.20** Curvas de calorimetria exploratória diferencial para o BICUVOX e o compósito com 26% de Y-TZP. Uma região em cada curva é ampliada entre 475 a 510 °C. Os dados exibidos foram obtidos apenas durante o aquecimento das amostras..84
- Figura 4.21** Gráfico do fator bloqueante (f_R) em função da concentração de BICUVOX nos compósitos a 100 °C. Para cada ponto no gráfico do fator bloqueante, o espectro de impedância usado para aquisição dos dados é exibido, onde os números representam o logaritmo da frequência. Os dados de resistência de grãos estão associados ao semicírculo na região de alta frequência e contornos de grãos (R_{cg}) estão associados ao semicírculo de baixa frequência.....87
- Figura 4.22** Gráficos do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta. Em (a) para a condutividade elétrica associada aos contornos de grão e em (b) a condutividade elétrica total. No gráfico (a) os dados para o BICUVOX não são exibidos devido à impossibilidade de obter valores de resistência dos contornos de grão desta cerâmica nesta faixa de temperatura.....89
- Figura 4.23** Esquema demonstrando a relação entre a microestrutura e as resistências associadas a cada caminho para os íons de oxigênio. Na Figura (a), é exibida uma micrografia (BSE) do compósito com 26% de Y-TZP, com representação esquemática das resistências em (b).....91
- Figura 4.24** Imagens de MEV (BSE) dos compósitos $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$ (a) e $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$ (b), com os respectivos espectros de impedância, em que a descrição de cada semicírculo significa; R_1 - resistência de grão, R_2 - resistência de contornos de grão e R_3 - resistência relacionada à fase Y-TZP. Os números representam o logaritmo da frequência.....92

- Figura 4.25** Gráfico do fator bloqueante em função da temperatura para o compósito (Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}. Alguns pontos no gráfico do fator bloqueante são direcionados ao espectro de impedância usado para aquisição dos dados, onde os números representam o logaritmo da frequência. No espectro de impedância a 125 °C, a resistência R₃ de alta frequência não é considerada no cálculo de f_R93
- Figura 4.26** Micrografias (BSE) após exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 225 °C por 12 horas. Em (a) é exibida a imagem do BICUVOX. Na imagem (b) é exibida a micrografia do compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}. Para comparação da microestrutura do compósito antes da exposição em H₂, deve ser observada as Figuras 4.23 (a) e 4.24 (b).....95
- Figura 4.27** Micrografias (BSE) do BICUVOX após exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Em (a) é exibida às esferas de bismuto metálico com análises químicas por EDS. Na imagem (b) é mostrada uma micrografia ampliada da esfera. As regiões de contraste claro na imagem representam regiões de elevado teor de bismuto.....95
- Figura 4.28** Micrografia do BICUVOX (BSE) após exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. São exibidos os pontos referentes às análises por EDS.....97
- Figura 4.29** Micrografias do compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} após exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Em (a) e (b) são exibidas às esferas de bismuto metálico com sinal de SE e BSE, respectivamente. Na imagem (c) é mostrada uma micrografia ampliada (BSE) da região vizinha à esfera em (b), no qual é possível observar a existência de um crescimento de fibras de bismuto metálico a partir da estrutura. Estas fibras são exibidas (BSE) na imagem (d).....98
- Figura 4.30** Micrografia (SE) do compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} após exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas, mostrando a estrutura fibrilar (a) e respectiva análise por EDS.....99
- Figura 4.31** Difractogramas de raios X para o BICUVOX antes (a) e após (b); o compósito antes (c) e após (d), exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Os símbolos significam; (●) γ -Bi₄V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}, (o)-Bi metálico, (x)-Bi₂O₃, (*)-V₃O₇ / VO₂ e (■) ZrO₂.....100

- Figura 4.32** Micrografia com sinal SE do BICUVOX antes da exposição em atmosfera de H_2 (a) e imagem com sinal BSE do BICUVOX após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas (b). Micrografia com sinal BSE do compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} antes da exposição em atmosfera de H_2 (c), e imagem com sinal BSE do compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas (d). Os respectivos espectros de impedância a 175 °C são exibidos abaixo de cada imagem.....103
- Figura 4.33** Espectros de impedância em (a) BICUVOX e (b) compósito com 26% de Y-TZP, após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Os números indicam o logaritmo da frequência. O gráfico de Arrhenius para condutividade das amostras em função do inverso da temperatura é exibido em (c).....105
- Figura 4.34** Diagrama de defeitos teórico para fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, em uma temperatura arbitrária, onde é demonstrado o tendencial comportamento da concentração de defeitos pontuais ou eletrônicos em cada domínio específico de pressão parcial de oxigênio. Para construção deste diagrama, foram aplicadas as equações da Tabela 4.3, em regimes de pressão parcial de oxigênio; baixa (I), intermediária (II) e alta (III). A seta na abscissa indica a direção de aumento da pressão parcial de oxigênio. Na ordenada um ponto marca a concentração de CuV'''111
- Figura 4.35** Esquema que atribui a cada fase no compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} (c), o respectivo diagrama de defeitos. Em (a) é exibido o diagrama para zircônia [112] e em (b) o diagrama de defeitos para fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$113

ABREVIações

BICOVOX	Vanadato de bismuto dopado com cobalto.
BICUVOX	Vanadato de bismuto dopado com cobre.
BIMEVOX	Vanadato de bismuto dopado com algum cátion metálico (ME).
BIMGVOX	Vanadato de bismuto dopado com magnésio.
BINIVOX	Vanadato de bismuto dopado com níquel.
BSE	Elétrons retroespalhados.
BIZRVOX	Vanadato de bismuto dopado com zircônio.
D.C.	Corrente contínua.
DRX	Difração de raios X.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia.
EFM	Força eletromotriz.
JCPDS	<i>Joint committee on powder diffraction standarts.</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
SE	Elétrons secundários.
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria.
Y-TZP	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria.

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas condutoras de íons de oxigênio são utilizadas em dispositivos para importantes aplicações tecnológicas. O desenvolvimento de células a combustível, membranas para separação de oxigênio, sensores de oxigênio e reatores catalíticos, são exemplos de aplicações, em que, a funcionalidade destes dispositivos está limitada ao desempenho dos condutores iônicos [1].

Para viabilidade econômica destes dispositivos, ambos os custos com materiais e processamento devem ser significativamente reduzidos. Menores custos podem ser alcançados com a redução da temperatura de operação. Se dispositivos com condutores de íons de oxigênio operarem em temperaturas em torno de 600 °C, muitos componentes do dispositivo podem ser fabricados com materiais de menor custo. Assim, projetos na seleção de materiais compatíveis com a temperatura de operação seriam facilitados, por ser maior a disponibilidade de componentes que tenham características necessárias nestas temperaturas intermediárias [2].

Os requerimentos para a seleção de um condutor de íons de oxigênio, indiferente da aplicação, normalmente são [1]:

- Termodinamicamente estável em atmosferas redutoras e oxidantes,
- Não sofrer transformações de fases durante a aplicação,
- Condutividade iônica elevada e número de transferência iônica próximo a 1,
- Quimicamente compatível com outros materiais do dispositivo,
- Percentual de porosidade menor possível,
- Resistência mecânica elevada.

Pelo fato desta série de requerimentos, é pouco provável que uma única família de condutores possibilite o acesso a estas características. Uma alternativa à investigação de novos materiais, envolve o desenvolvimento de condutores de íons de oxigênio compósitos. Duas famílias de condutores iônicos candidatas para o desenvolvimento de compósitos, por terem propriedades complementares, são os vanadatos de bismuto dopados com um cátion metálico (BIMEVOX) e a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) [3].

Nos BIMEVOXs, a maior condutividade tem sido encontrada no vanadato de bismuto dopado com cobre (BICUVOX). A dopagem com cobre é responsável por estabilizar o polimorfo de alta temperatura γ , fase altamente desordenada. A máxima condutividade é obtida com dopagem de 20 %mol CuO, sendo de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 300 °C, valor duas ordens de grandeza maior que qualquer condutor de íons de oxigênio nesta temperatura [4, 5]. No entanto, a utilização do BICUVOX é restrita por sua baixa estabilidade termodinâmica, alta reatividade com uma série de eletrodos, alto coeficiente de expansão térmica linear e uma transformação polimórfica da fase γ entre 450 a 500 °C [6]. Também, sua resistência mecânica é consideravelmente pequena em relação a alguns condutores iônicos conhecidos, como, por exemplo, a própria zircônia estabilizada com ítria. Estas baixas propriedades mecânicas podem ter complicações nas aplicações práticas do BICUVOX, limitando a habilidade no manuseio, processamento, e desenvolvimento de filmes finos [3, 7 - 9].

As cerâmicas a base de zircônia estabilizada com ítria são bem conhecidas quanto a suas propriedades mecânicas e elétricas. A zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3%mol de ítria (Y-TZP), apresenta valores de condutividade iônica inferiores ao BICUVOX. No entanto, resistência mecânica a flexão $>1 \text{ GPa}$ e tenacidade à fratura entre 6 a 9 $\text{MPa.m}^{1/2}$, além de ser altamente estável até pressões parciais de oxigênio tão baixas quanto 10^{-25} Pa . Porém, o uso deste material como condutor de íons de oxigênio é limitado pela grande densidade de contornos de grão e a resistência elétrica associada a esta característica [1, 11, 12].

Por mais que o vanadato de bismuto dopado com cobre e a zircônia tetragonal estabilizada com ítria tenham características que as classifique como potenciais candidatas a aplicação como condutores de íons de oxigênio em temperaturas intermediárias, suas deficiências ainda trazem acentuada restrição ao uso destes materiais.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho está no desenvolvimento de condutores de íons de oxigênio compósitos; $(\text{Y-TZP})_{1-x}(\text{BICUVOX})_x$, com âmbito centrado na avaliação da compatibilidade entre as cerâmicas Y-TZP e BICUVOX para o desenvolvimento de compósitos que apresentem elevada

condutividade iônica, características introduzida pelo BICUVOX, e incremento na resistência mecânica e estabilidade termodinâmica caracterizada pela presença de Y-TZP. Espera-se que estes compósitos sejam promissores para aplicações de condução de íons O^{2-} , por meio do preenchimento na lacuna existente nos requerimentos necessários em dispositivos que operam em temperaturas em torno de 600 °C.

Os objetivos específicos no desenvolvimento deste trabalho são de:

- (i) Avaliar a efetividade do BICUVOX como aditivo para sinterização por formação de fase líquida nos compósitos;
- (ii) Estudar transformações de fases e formação de produtos intermediários de reação entre os óxidos constituintes das cerâmicas Y-TZP e BICUVOX;
- (iii) Estudar o efeito de inibição do crescimento de grão nas cerâmicas BICUVOX, quando Y-TZP for o componente minoritário nos compósitos;
- (iv) Desenvolver compósitos com diferentes proporções entre Y-TZP e BICUVOX e, descrever as implicações destas variações na microestrutura, relacionando-as com a expansão térmica, resistência mecânica e condutividade elétrica;
- (v) Avaliar a estabilidade termodinâmica dos compósitos em condições redutoras, baseado no desenvolvimento teórico de um diagrama de defeitos para cada componente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Condução por íons de oxigênio e aplicações

A condutividade iônica (σ) pode ser considerada como a somatória do produto da concentração (n_i) e mobilidade (μ_i) dos portadores com carga (q_i), Equação 2.1 [13].

$$\sigma = \sum_i n_i \mu_i q_i \quad (2.1)$$

No caso de condutores de íons de oxigênio, a condução ocorre por meio de vacâncias aniônicas, Equação 2.2, onde o subscrito (v) significa vacâncias e (C) a concentração de vacâncias de oxigênio.

$$\sigma_v = C_v \mu_v q_v \quad (2.2)$$

De acordo com a relação de Nernst-Einstein, Equação 2.3, a mobilidade é descrita por meio da difusividade, Equação 2.4.

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (2.3)$$

$$D = a^2 v_o \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Onde (a) é a distância de um salto para movimento da vacância, (v_o) um fator de vibração das vacâncias, (k) constante de Boltzmann, (T) temperatura absoluta e (ΔS) e (ΔH) são a entropia e entalpia de ativação para o processo de difusão, respectivamente. Desde que (C_v) pode ser representado pela Equação 2.5;

$$C_v = [V_{\ddot{o}}]\{1 - [V_{\ddot{o}}]\}N_o \quad (2.5)$$

Para pequenos valores de vacâncias de oxigênio, $[V_{\ddot{o}}]$, e usando as Equações 2.3, 2.4 e 2.5, a condutividade iônica através de vacâncias de

oxigênio pode ser aproximada por meio da Equação 2.6, onde (σ_o) é um fator pré-exponencial.

$$\sigma T = \sigma_o [V\ddot{o}] \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.6)$$

O princípio de operação de uma serie de dispositivos é baseado no elevado transporte de oxigênio por meio de vacâncias aniônicas, seguindo o formalismo estabelecidos no equacionamento anterior. As principais aplicações podem ser observadas na Figura 2.1. Três importantes dispositivos tecnológicos que usam os princípios da condução por íons de oxigênio são os sensores de gás, membranas para separação de oxigênio e células a combustível [14].

No caso de sensores de oxigênio, um potencial elétrico no ânodo e no cátodo são impostos por apropriado equilíbrio entre o oxigênio na fase gasosa e os íons de oxigênio no condutor. A pressão parcial de oxigênio é medida por meio de um sinal eletroquímico derivado do transporte iônico [15].

A operação de membranas para separação de oxigênio é similar aos sensores de oxigênio. No entanto, a operação de uma membrana envolve o transporte de íons através do condutor por meio da aplicação de uma diferença de potencial. Assim, o fluxo de íons de oxigênio existirá até a diferença de potencial em ambos os lados desaparecer. Se for considerado que a condução seja puramente iônica, o processo de separação pode ser monitorado por meio do controle integrado em um circuito externo com o tempo de funcionamento do dispositivo [15].

Em uma das aplicações mais promissoras, que são em células a combustível, uma corrente elétrica entre o ânodo e o cátodo é gerada por imposição de um forte gradiente de atividade de oxigênio através do condutor, que serve como eletrólito. São dispositivos que usam a conversão direta de um combustível gasoso em eletricidade. No eletrodo de alta pressão parcial de oxigênio, a atividade de oxigênio é imposta pelo ar ambiente. Já no eletrodo de baixa atividade de oxigênio, a atividade é geralmente imposta por uma mistura de gás envolvendo alta concentração de H_2 ou outro gás que servirá como combustível. Um grande transporte de íons passando através do condutor é

mantido pelo contínuo suprimento de gases fluindo na célula. Como a célula a combustível converte o potencial químico diretamente em trabalho elétrico, sem transformação em calor, sua eficiência de conversão não é limitada pelo ciclo de Carnot [15].

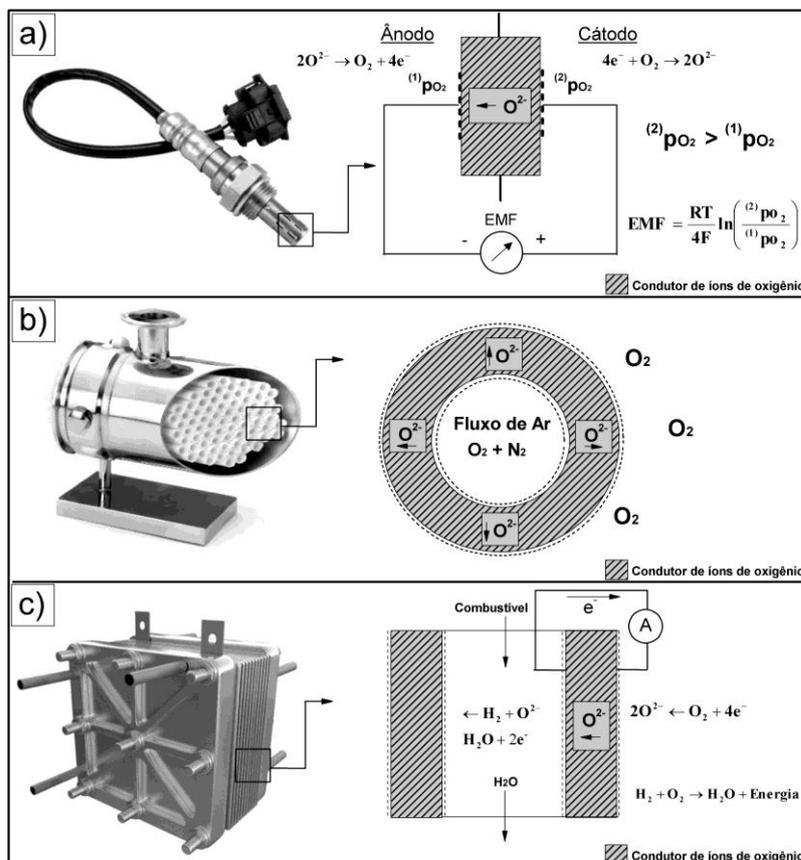


Figura 2.1

Esquema de algumas das principais aplicações de condutores de íons de oxigênio. Em (a) é demonstrado o esquema de funcionamento de uma sonda lambda, dispositivo utilizado em automóveis para monitorar gases do escapamento. A equação de Nernst permite a relação da pressão parcial de oxigênio com um sinal elétrico, EMF. Um sistema de separação de oxigênio do ar atmosférico é demonstrado em (b). O ar flui através da membrana cerâmica, que permite apenas a difusão seletiva de íons de oxigênio. No esquema (c) é apresentado um modelo de célula que gera energia por meio da reação entre o combustível H_2 e oxigênio. O único subproduto deste processo são moléculas de água [15 - 19].

2.2 Características da fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$

2.2.1 Transformação de fases e cinética de condução iônica em $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Cerâmicas da família $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ apresentam três principais fases polimórficas, designadas através dos símbolos γ , β e α . Além da difração de raios X (DRX), estas fases são distinguíveis em medidas de condutividade elétrica através da técnica de espectroscopia de impedância, por plotagem do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta, Figura 2.2. Considerando o aquecimento a partir da temperatura e atmosfera ambiente até aproximadamente 400 °C a fase α torna-se estável, apresentando simetria monoclinica, no entanto, apenas em composições com isenção de impurezas. Entre 400 e 550 °C ocorre a transformação para a fase β , ortorrômbica, e acima de 550 °C é observado o domínio da fase tetragonal γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [20, 21].

Os parâmetros de rede dos polimorfos da fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ têm sido refinados com relação a um padrão cristalográfico ortorrômbico médio (m), $a_m = 0,553$, $b_m = 0,561$ e $c_m = 1,528$ nm [20, 21]. O parâmetro de rede c permanece constante para os três polimorfos, a relação entre o parâmetro de rede ortorrômbico médio e as fases γ , β e α são exibidos na Figura 2.2. Todas estas transformações polimórficas reversíveis ocorrem por fenômenos de ordenamento dos poliedros de vanádio, sendo a desordem maior para fase γ , e a modificação $\gamma \rightarrow \beta$ (567 °C) e $\beta \rightarrow \alpha$ (447 °C) é acompanhado de ordenamento das vacâncias de oxigênio nas camadas de vanadato [20, 22]. Geralmente o ordenamento da estrutura resulta em um aumento da energia de ativação para condução, devido a efeitos de aprisionamento iônico [23].

A transformação $\beta \leftrightarrow \alpha$ é acompanhada de certa histerese em relação à temperatura de transformação se for observada no aquecimento ou no resfriamento, na qual a região de estabilidade da fase α é ampliada no aquecimento, indicando uma baixa cinética nesta transformação. No caso da

transformação $\gamma \leftrightarrow \beta$, ocorre uma histerese menos pronunciada, relacionada a uma leve distorção dos parâmetros de rede da fase tetragonal, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [23].

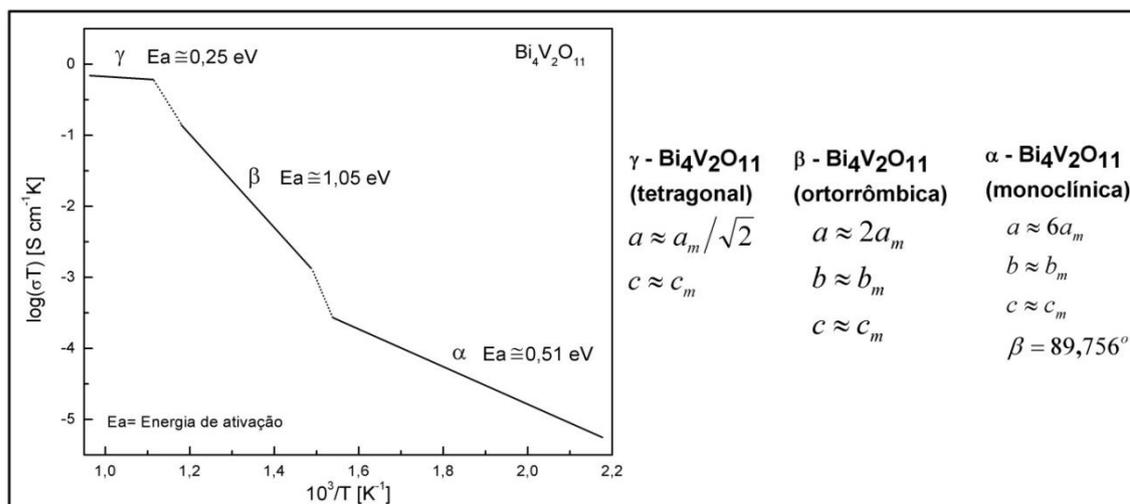


Figura 2.2 Condutividade iônica para as diferentes fases do vanadato de bismuto. As transformações de fases e parâmetros de rede dos polimórfos também são apresentadas. No gráfico de Arrhenius é possível observar as elevadas energias de ativação das fases α e β [20, 23].

A estrutura $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pode ser melhor compreendida por meio da avaliação da estrutura polimórfica idealizada γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, Figura 2.3. Esta estrutura é constituída de camadas alternadas entre unidades $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{n2+}$, na qual os cátions de Bi^{3+} estão coordenados com quatro íons de oxigênio de forma piramidal, com distância de ligação Bi—O de 0,23 nm, e octaedros de $[\text{VO}_{3,5-\delta}(\text{Vo})_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$, em que Vo, representa o número de vacâncias de oxigênio não ionizadas, intrinsicamente formadas [21]. Nesta estrutura os cátions V^{5+} encontram-se coordenados com oito íons de oxigênio, no entanto, devido à elevada concentração de vacâncias de oxigênios nestas camadas, é necessário, em algumas unidades, coordenação inferior. Estudos usando espectroscopia Raman e NRM ^{51}V , encontraram evidências de coordenação tetraédrica para o V^{5+} , como unidades de VO_4 e comprimento de ligação V—O de aproximadamente 0,1696 nm [24].

Por avaliação computacional, foi observado que as ligações V—O têm caráter covalente maior que as ligações Bi—O. Fracas interações entre Bi—V

são observadas na estrutura, além de nenhuma ligação covalente entre Bi—Bi ou V—V na fase γ . Também foi constatado que os oxigênios nos poliedros de vanádio apresentam menor energia de ligação. Esta ligação dos íons de oxigênio relativamente fraca na estrutura tetragonal dá origem à baixa energia de ativação para o transporte de íons de oxigênio na fase γ [25].

As camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{n2+}$ - $[\text{VO}_{3,5-\delta}(\text{Vo})_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$ são dispostas alternadamente em relação ao eixo cristalográfico c , ocasionando um efeito de direcionalidade nas propriedades de transporte devido às vacâncias de oxigênio estarem unicamente dispostas nas camadas de vanadato. Os íons de oxigênio que atravessarem as camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{n2+}$ encontrarão concentrações de defeitos muito menores em relação a quando eles movem-se na direção das camadas de vanadatos; $[\text{VO}_{3,5-\delta}(\text{Vo})_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$. Análises de espectroscopia de impedância em monocristais demonstraram que valores absolutos de resistência diferem por um fator de 100 em relação às medidas perpendiculares e paralelas as camadas de vanadato. Este fato comprova que a condução ocorre nas camadas que concentram maior número de vacâncias de oxigênio [26].

No caso de microestruturas policristalinas, o valor da condutividade iônica apresenta similaridade com valor medido paralelamente à disposição das camadas de vanadato em monocristais. Isto, pelo fato de que perdas associadas à distribuição estocástica das orientações cristalinas no volume serem minimizadas pelo aumento da concentração de defeitos nas fronteiras de grão.

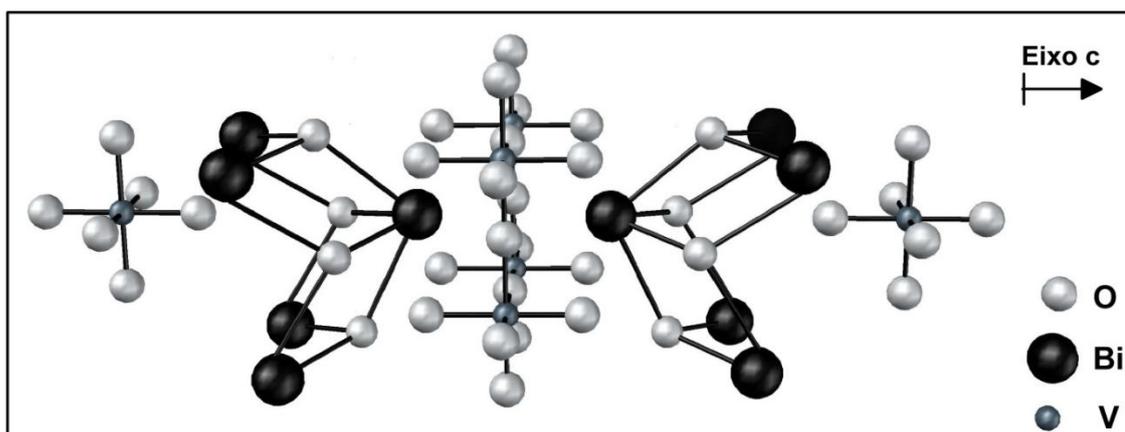


Figura 2.3 | Estrutura idealizada do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Vacâncias de oxigênio nas camadas de vanadato não são mostradas. Os íons de vanádio são apresentados apenas em coordenação octaédrica [21].

Nas camadas de vanadato, pelo V^{5+} se coordenar de forma octaédrica ou tetraédrica, existem três posições que podem ser ocupadas por íons de O^{2-} . Duas destas posições são preenchidas por oxigênios apicais, que são ligados a um cátion apenas. No entanto, uma terceira posição é de sítios equatoriais, sendo paralelo às camadas e ligados a duas entidades catiônicas. As vacâncias de oxigênio se concentram nestas posições equatoriais e, estes íons de oxigênio estão simultaneamente ligados a vanádios com ambas as coordenações tetraédricas e octaédricas [20].

A localização preferencial das vacâncias de oxigênio nas posições equatoriais das camadas de vanadato pode ser observada na Figura 2.4.

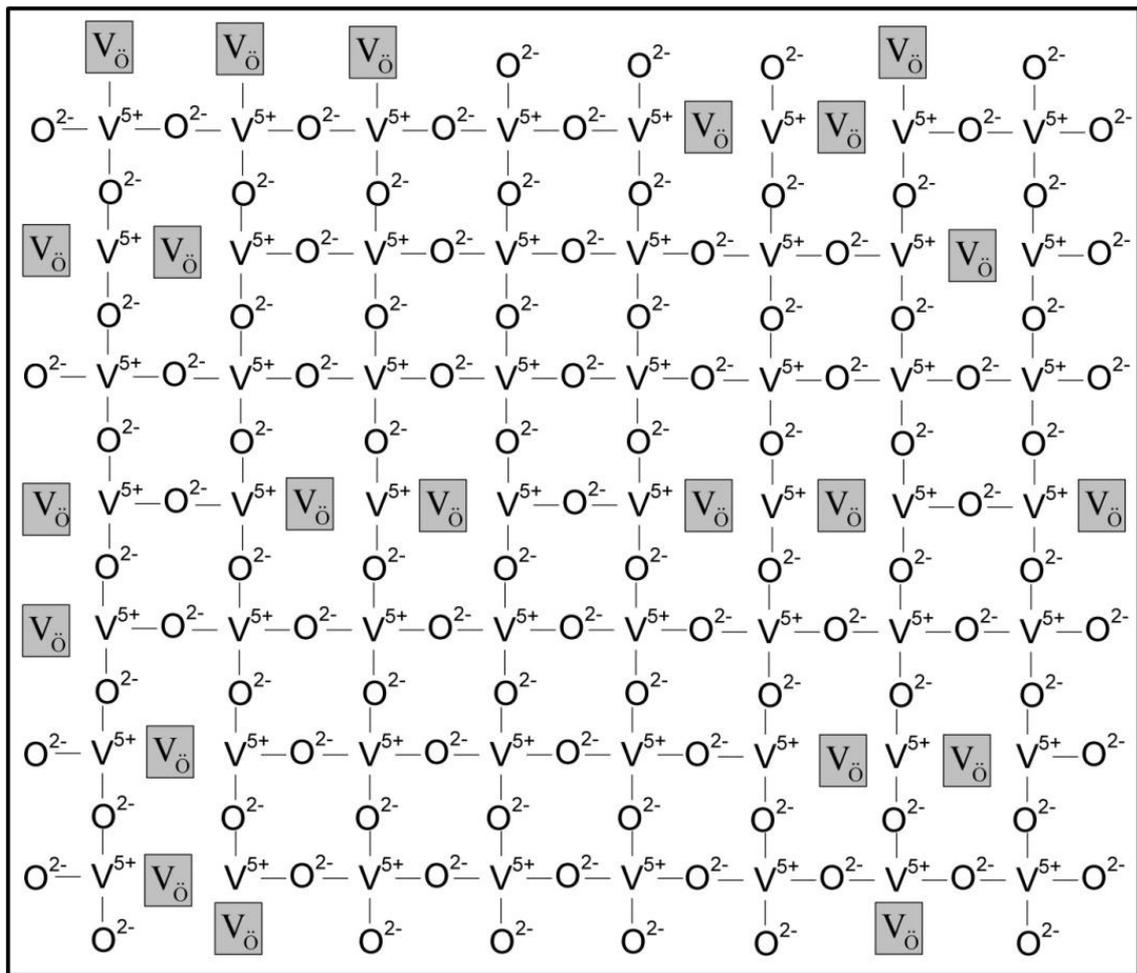


Figura 2.4 Representação esquemática de vacâncias de oxigênio equatoriais nas camadas de vanadato. V^{5+} e O^{2-} representam as posições respectivas normais da rede para estes dois íons. As vacâncias de oxigênio são representadas com os quadrados cinza. Os oxigênios normais ao plano de visualização do esquema foram omitidos por simplicidade. [27, 28].

Considerando avaliações de condutividade, que apresentaram valores maiores em direções cristalográficas paralelas as camadas de vanadato e, análises de defeitos que indicam que a grande fração de vacâncias está concentrada nas posições paralelas a estas camadas, foi proposto que o mecanismo de condução iônica ocorre por saltos de íons de oxigênio para posições vizinhas vacantes majoritariamente nas posições equatoriais das camadas de vanadato [21].

O mecanismo cinético para o transporte de oxigênio entre posições ocupadas e vacantes é demonstrado na Figura 2.5. Este esquema inicial conta com três cátions de vanádio coordenados tetraédricamente e um de forma octaédrica. Inicialmente, como apenas oxigênios equatoriais estão envolvidos, um íon O^{2-} sai de uma posição no vanádio octaédrico para uma posição vacante vizinha no mesmo sentido para um vanádio tetraédrico, (a), resultando em um estágio intermediário de dois vanádios tetraédricos e dois coordenados com cinco íons de O^{2-} , (b). Em uma próxima etapa, outro íon é transferido entre os dois poliedros com número de coordenação igual a cinco, resultando novamente no estado inicial de 3:1 a relação entre V^{5+} tetraédrico: octaédrico, (c). Portanto, a razão entre vanádios coordenados de forma tetraédrica e octaédrica, e a maneira como estes permutam posições nestas camadas de vanadato, condicionam na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ o mecanismo de transporte de íons de oxigênio [21].

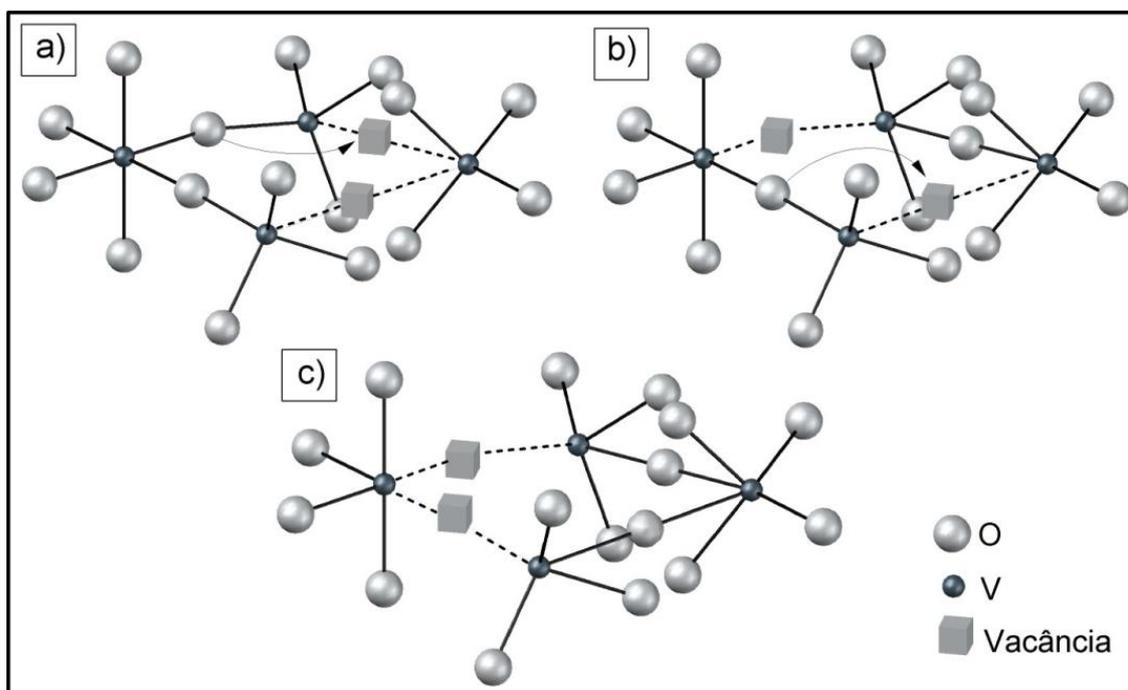


Figura 2.5 Mecanismo de condução nas camadas equatoriais de vanadato no $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Cada estágio do mecanismo de mobilidade de íons de oxigênio é representado por quatro poliedros de vanádio. Os estágios de condução são representados em (a), (b) e (c) [21].

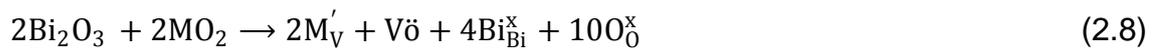
2.2.2 Estabilização e condutividade iônica da fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

O polimorfo tetragonal γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ apresenta condutividade iônica de aproximadamente $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (300 °C), valor superior ao encontrado nas fases α e β [21].

A adição de cátions de valência inferior ($\text{M}^{<5+}$) substitucionais as posições de V^{5+} , leva a um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, fato que tem sido estudado para estabilização da fase γ , de alta condutividade. Embora haja verificações de substituição nos íons Bi^{3+} , a maior parte dos cátions irá para as posições catiônicas das camadas de vanadato. Vários óxidos são com sucesso utilizados na estabilização, principalmente óxidos das famílias MO_2 (Ti^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+}), M_2O_3 (Al^{3+} , In^{3+} , B^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}) e MO (Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) [20]. A adição destes óxidos gera uma solução sólida substitucional de forma $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}^{n+}_x\text{O}_{11-\{x[(5-n+)/2]\}}$, em que (n+) representa a valência do cátion substitucional, e (x) sua concentração. Também, estes cátions aumentam a estabilidade da fase γ contra decomposição térmica em BiVO_4 e $\text{Bi}_{3,5}\text{V}_{1,2}\text{O}_{8,25}$ [22]. A estabilidade do γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pode chegar a 200 h sem deterioração em uma temperatura de 700 °C. Porém entre 600 e 500 °C foi observado certa decomposição, que é reduzida com incorporação de dopantes isovalentes, como Nb^{5+} e Ta^{5+} [22].

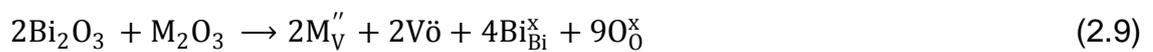
A existência de um estado de Fermi, $3d\text{V}^{5+}-2p\text{O}^{2-}$, pode explicar a possibilidade de dopagem nos vanadatos de bismuto. É conhecido que existe preferencialmente uma tendência à substituição majoritária nas posições de vanádio. Quando são adicionados cátions tetravalentes (Ti^{4+} e Zr^{4+}) nas posições de vanádio, o nível de Fermi é deslocado para menores energias, e as ligações $3d\text{V}^{5+}-2p\text{O}^{2-}$ diminuem. Quando cátions bivalentes ou trivalentes são adicionados, o nível de Fermi aumenta e a estabilidade da fase γ durante elevada exposição a altas temperaturas diminui. Cátions isovalentes, elevam a estabilidade da fase γ por meio de forte hibridização entre as ligações $4d(5d)\text{M}^{5+}-2p\text{O}^{2-}$. Assim, cátions de valência próxima ao do vanádio, podem aumentar de forma significativa a estabilidade das fases de alta temperatura [25].

Se for considerada apenas a valência dos cátions, baseados nas Equações 2.7 a 2.10 apresentadas (notação de Kröger-Vink), conforme é reduzida a valência do cátion que entrará como substituto em relação à valência do vanádio, a concentração de vacâncias de oxigênio aumenta. Como determinado pelas equações que exigem neutralidade elétrica no cristal, a concentração de vacâncias para cátions com valência 4+ é 1/3 menor do que para cátions com valência 2+. Considerando a Equação 2.7, a condutividade da fase γ dopada com nióbio é uma a duas ordens de grandeza maiores do que os valores observados sem dopagem. Presumidamente, este efeito ocorre pela proporção de oxigênios nas posições equatoriais, não envolvendo geração de vacâncias de oxigênio [25]. A diferença entre a carga de cátions bivalentes em relação ao vanádio pentavalente, Equação 2.10, introduz grandes concentrações de defeitos pontuais, que atuam não apenas na estabilização fase γ , mas também nos mecanismos de condução iônica.



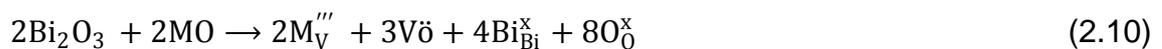
$$-[\text{M}'_{\text{V}}] + 2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = 0$$

$$[\text{V}\ddot{\text{o}}] = \frac{1}{2}[\text{M}'_{\text{V}}]$$



$$-2[\text{M}''_{\text{V}}] + 2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = 0$$

$$[\text{V}\ddot{\text{o}}] = [\text{M}''_{\text{V}}]$$



$$-3[\text{M}'''_{\text{V}}] + 2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = 0$$

$$[\text{V}\ddot{\text{o}}] = \frac{3}{2}[\text{M}'''_{\text{V}}]$$

Para cátions bivalentes, a solução sólida é limitada pela preferência destes íons em ocupar posições octaédricas ou tetraédricas na camada de

vanadato [21]. As equações 2.11 e 2.12, representam a fração de vacâncias de oxigênio (N_{V_o}), em relação a concentração de dopantes (x), para posições tetraédricas e octaédricas respectivamente. Se os cátions estiverem preferencialmente em posições tetraédricas, o limite de solução sólida é de $x = 0,33$, fato observado no BIMGVOX [29]. No entanto, a ocupação preferencial em posições octaédricas terá um limite de solução sólida $x = 0,20$, observado em vários sistemas de substituição por óxidos MO [30 - 32]. Geralmente o limite de solução sólida para estabilização da fase γ , está entre $x = 0,20 - 0,26$ [23].

$$N_{V_o} = \frac{1}{2} + \frac{3}{2}x \quad (2.11)$$

$$N_{V_o} = 1-x \quad (2.12)$$

Os maiores valores de condutividade iônica para a série $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}^{n+}_x\text{O}_{11-\{x[(5-n+)/2]\}}$ tetragonal são observados com a dopagem com óxido de cobre (CuO) [33, 34]. A condutividade máxima ocorre quando $x = 0,2$, correspondente a $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ (BICUVOX). Os valores apresentados são de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, o qual é de 50 a 100 vezes maior que qualquer sólido condutor de íons de oxigênio nesta temperatura, sendo considerado o material com maior condutividade de íons de oxigênio em temperaturas intermediárias [35, 36].

Os estágios que precedem a formação do BICUVOX são exibidos na Tabela 2.1. Apesar de não observado por análise térmica diferencial, por difração de raios X foi detectado que as reações na formação do BICUVOX iniciam a temperaturas menores que $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, sem adição de CuO, as fases majoritárias são o Bi_2O_3 não reagido e BiVO_4 , embora que, com adição de CuO, reflexões da fase $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{11}$ tornam-se mais pronunciadas. A $600 \text{ }^\circ\text{C}$, o Bi_2O_3 ainda é detectado como resultado da interação entre $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ e BiVO_4 . Posterior aquecimento ($650 \text{ }^\circ\text{C}$) já é suficiente para formação do BICUVOX. As temperaturas para os polimorfismos são reduzidas quando a concentração de CuO é diminuída. Quando $\text{CuO} = 0,12$ a fase β é

estável a temperatura ambiente. Com $\text{CuO} > 0,16$ a fase tetragonal é estabilizada [37].

Uma transformação polimórfica é encontrada no BICUVOX entre 450 a 500 °C. No resfriamento, o BICUVOX de alta temperatura $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ é transformado em um polimorfo de baixa temperatura conhecido como $\gamma'\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. Esta transformação é acompanhada de parcial ordenamento das vacâncias de oxigênio nas camadas de vanadato. A energia de ativação para condução iônica é menor para a fase γ , do que o valor encontrado na fase γ' , por isso, técnicas como espectroscopia de impedância e análises térmicas são mais precisas do que difração de raios X na identificação desta transformação [37-39]. A faixa de temperatura de estabilidade da fase γ' é expandida à medida que a concentração de Cu^{2+} aumenta, uma vez que a transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ está relacionada ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio nas camadas de vanadato. Um prolongado tempo de exposição da fase γ' a 424 °C resulta em uma considerável redução da condutividade iônica. Também, foi demonstrado que o $\gamma'\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ se transforma para a fase α em temperaturas abaixo da transição $\gamma \rightarrow \alpha$ habitual [37-39].

Tabela 2.1 | Estágios de formação de fase do $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-[x(3/2)]}$. Para cada temperatura é apresentada as principais fases em equilíbrio [37].

$T, ^\circ\text{C}$	Reações
500	$\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{in}} + \text{V}_2\text{O}_{5\text{in}} \xrightarrow{\text{CuO}} 2\text{Bi}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]\text{O}_4$
550	$2\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{in}} + \text{V}_2\text{O}_{5\text{in}} \xrightarrow{\text{CuO}} \text{Bi}_8[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{17}$ $2\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{in}} + \text{V}_2\text{O}_{5\text{in}} + \text{Bi}_8[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{17} + 2\text{Bi}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]\text{O}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Bi}_{12}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{23} + 2\text{Bi}_4[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{11}$
600–650	$4\text{Bi}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]\text{O}_4 + \text{Bi}_8[\text{V}, \text{Cu}]_2\text{O}_{17} \rightarrow 3\text{Bi}_4[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{11}$ $4\text{Bi}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]\text{O}_4 + \text{Bi}_{12}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{23} \rightarrow 3\text{Bi}_4[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{11} + 2\text{Bi}_2\text{O}_3$ $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{Bi}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Bi}_4[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{11}$
Todas as equações: 600–650°C	$12\text{Bi}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]\text{O}_4 + \text{Bi}_8[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{17} + \text{Bi}_{12}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{23} \rightarrow$ $\rightarrow 8\text{Bi}_4[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{11}$
	$16\text{Bi}_2\text{O}_3 + 8\text{V}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{CuO}} 12\text{Bi}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]\text{O}_4 + \text{Bi}_8[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{17} + \text{Bi}_{12}[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{23} \rightarrow 8\text{Bi}_4[\text{V}_{1-x}, \text{Cu}_x]_2\text{O}_{11}$

2.2.3 Efeito do tamanho de grão no BICUVOX

O controle do tamanho médio de grão é o fator mais importante para na estabilidade térmica do BICUVOX. Tem sido observado que a histerese característica do BICUVOX, descrita pelo ordenamento da fase tetragonal γ para fase γ' é minimizada quando o tamanho médio de grãos for suficientemente pequeno [38].

Nos BIMEVOXs, na temperatura ambiente, a resistência elétrica de grão é maior que os valores de resistência de contorno de grão. Este fato indica que a contribuição do interior do grão para condução iônica total é muito mais pronunciada comparadas as de contornos de grão, devido às vacâncias de oxigênio tornarem-se mais móveis nas fronteiras de grão. Com o aumento da temperatura, ambas as resistências de grão e fronteira de grão diminuem exponencialmente. Isto é atribuída a propriedade de condução termicamente ativada. Acima de 460 °C, as resistências elétricas desaparecem rapidamente com o aumento da temperatura e os dados de impedância são vistos com uma inclinação entre 45 a 50°, devido aos efeitos de indutância [40]. No entanto, uma microestrutura composta de grãos finos e homogêneos no BICUVOX tem-se mostrado efetiva na redução da dependência da condutividade iônica com o tempo, histerese térmica e ordenamento local das vacâncias de oxigênio [41].

Além de afetar a condutividade, um dos aspectos que atribui a baixa resistência mecânica ao BICUVOX é o seu elevado tamanho médio de grão. O tamanho de grão pode ser controlado com a adição de fases insolúveis. Foi encontrado em amostras processadas a 800 °C com 4%p. de céria dopada com gadolínio, um tamanho médio de grão de 1,1 μm com densidade relativa de 97,1%. Sem adições de céria o tamanho de grão cresce de 3,2 μm a 675 °C para mais de 12 μm a 800 °C. O Compósito com 0,6%p. de céria apresentou resistência mecânica 63% maior do que aquela encontrada para o BICUVOX puro [6]. De modo similar, a adição de partículas de zircônia reduz drasticamente o tamanho médio de grão do BICUVOX. Para composições contendo, 0,5 e 1%p. de zircônia, o tamanho médio de grão foi de 2,5 e 1 μm , respectivamente, valores muito inferiores ao de 10 μm observado sem adição

de ZrO_2 . A microdureza aumentou 21% e a tenacidade à fratura 18,2% relativamente ao BICUVOX puro [8].

2.2.4 Estabilidade termodinâmica do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$

Embora o BICUVOX apresente condutividade elétrica elevada sobre pressão parcial de oxigênio atmosférico, algumas aplicações exigem apenas transporte de íons de oxigênio, e qualquer contribuição por elétrons incluirá desvios nas estimativas de monitoramento ou de eficiência nos dispositivos, tornando o material inapropriado. O número de transporte iônico para o BICUVOX em temperaturas entre 507 e 640 °C é próximo a 0,99 [42]. No geral, todos os compostos da família dos BIMEVOXs apresentam valores de número de transporte iônico da fase γ similares. Por exemplo, foi calculado um valor igual a 0,97 para o BICOVOX acima de 650 °C [41]. Pesquisas incorporando cátions de terras raras ao BICUVOX, demonstram que o valor de transporte iônico foi similar ao encontrado para o BICUVOX puro. Normalmente, o aumento da temperatura resulta na elevação da contribuição eletrônica na condutividade total, sendo que o número de transferência por elétrons nas fases α e β é inferior aos observados na fase γ [7, 22]. Estas similaridades observadas nos BIMEVOXs dão um forte indício de que a contribuição eletrônica não é gerada majoritariamente por meio do cátion adicionado na dopagem, mas sim de componentes singulares, como Bi_2O_3 e V_2O_5 .

O fator δ , da fórmula $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, representa o grau de não estequiometria do composto. Neste caso, o BICUVOX tende a formar composições normalmente deficientes em oxigênio. Devido a não estequiometria, os valores de δ , quantitativamente, são afetados pela atmosfera no qual o BICUVOX estará presente. Foram encontrados valores a 800 °C de $\delta = 2,5 \times 10^{-2}$ em ar e 5×10^{-2} em argônio. A condutividade eletrônica do BICUVOX aumenta, quando a pressão parcial de oxigênio é reduzida, fenômeno próprio de condutores tipo-n [43]. Conforme estabelecido na

Equação 2.13, a remoção de um íon de oxigênio (O_0^x), resulta em uma posição vacante aniônica e elétrons (e').



$$-[e'] + 2[V\ddot{o}] = 0$$

$$[e'] = 2[V\ddot{o}]$$

Existem consideráveis evidências que relacionam o fenômeno da redução do número de transporte iônico com o vanádio. A origem da condutividade eletrônica está associada à redução de parte dos íons V^{5+} para V^{4+} [44]. Quando exposto em atmosferas redutoras, de maneira análoga a Equação 2.13, haverá íons de vanádio com valência inferior ocupando posições que anteriormente eram de cátions pentavalentes (V'_V), Equação 2.14. O progresso da redução do vanádio leva a formação do $Bi_4V_2O_{10,66}$. Posteriormente, quando todo vanádio for convertido de pentavalente para tetravalente ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$), estará estável o composto $Bi_4V_2O_{10}$. No entanto, a razão entre V^{5+}/V^{4+} ficará aproximadamente entre o vanádio pentavalente $Bi_4V_2O_{11}$ e o tetravalente $Bi_4V_2O_{10}$ [45]. Se o processo de redução química progredir, ocorrerá destruição do material e formação de óxido de vanádio e Bi metálico [38].

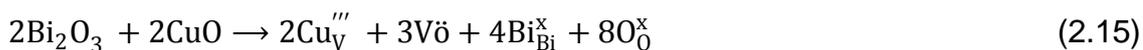


Por mais que como observado na Equação 2.14, o efeito de redução do vanádio aumentará o número de vacâncias de oxigênio nas posições equatoriais, assim aumentando o número de poliedros tetraédricos, fato vantajoso para condução iônica do BICUVOX, a neutralidade elétrica exige que a concentração de elétrons gerados seja duas vezes superior a de vacâncias de oxigênio. Por exemplo, para o vanadato de bismuto dopado com níquel (BINIVOX), a razão entre sítios tetraédricos : octaédricos de 0,68 é maior que o valor calculado de 0,65. Isto significa que o valor de oxigênios ocupando os sítios equatoriais é menor do que o previsto, fato consistente com a redução do vanádio e compensação por vacâncias aniônicas [46]. Estudos de voltametria no BICUVOX, em temperaturas entre 300 e 700 °C, foram comparados a

resultados do óxido puro de V_2O_5 . Os picos catódicos entre -0,22 e -0,55 V foram descritos como processos reversíveis de redução do V^{5+} até V^{3+} . Em polarizações menores, processos irreversíveis de redução são observados [38, 47].

O efeito do Bi_2O_3 no incremento de portadores de carga eletrônicos nos BIMEVOX não deve ser negligenciado. A redução para metal é considerada uma propriedade característica de eletrólitos óxidos baseados em Bi_2O_3 , reação que tem uma pequena entalpia de formação. O óxido de bismuto é parcialmente reduzido para Bi metálico quando exposto à elevada voltagem (D.C.) em baixa pressão parcial de oxigênio. Uma corrente aplicada de 3 mA.cm^{-2} , sobre pressão parcial de oxigênio de 10^{-4} atm a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ é o suficiente para decomposição do Bi_2O_3 . No entanto, sendo transformado instantaneamente de Bi_2O_3 para Bi metálico. Correspondentes óxidos de menor valência como BiO e Bi_2O não são observados [48].

A alteração da pressão parcial de oxigênio em temperaturas intermediárias, não altera de modo significativo as propriedades elétricas do BICUVOX. De 10^{-8} a $0,21 \text{ atm}$, entre 450 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, não foi observado significativa alteração da condutividade para o BICUVOX, apresentando número de transporte eletrônico menor que 1% [41, 49]. A condutividade iônica não depende da pressão parcial de oxigênio nesta faixa, porque a concentração de vacâncias de oxigênio é fixada pela concentração de dopante $[Cu_V''']$, Equação 2.15. O BICUVOX pode ser considerado um eletrólito sólido com condutividade puramente iônica sobre atividade de oxigênio e temperaturas intermediárias.



São escassas as informações sobre o comportamento dos BIMEVOXs em atmosfera oxidante. Para o BICOVOX, foi observado uma pequena condutividade tipo-p, em temperaturas superiores a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e P_{O_2} acima de $0,21 \text{ atm}$ [41]. A condução por buracos é uma característica encontrada em condutores iônicos. Normalmente estão associadas à incorporação de oxigênio

gasoso e compensação por vacâncias catiônicas [V_V''''], como demonstrado na Reação 2.16.



2.3 A fase t-Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}

2.3.1 Transformação de fases e tenacificação em ZrO₂

A zircônia em sua forma pura exibe três principais diferentes polimorfos sobre pressão atmosférica, a fase de estrutura monoclinica, estável da temperatura ambiente até 1205 °C, uma estrutura tetragonal entre 1205 a 2377 °C e uma fase cúbica estável entre 2377 °C até o ponto de fusão a 2710 °C. Mudanças de volume no resfriamento associadas com estas transformações são substanciais ao ponto de deixar a zircônia inaplicável em situações que é requerido estabilidade mecânica. As modificações em volume são; cúbica → tetragonal aproximadamente 2.31% e tetragonal → monoclinica aproximadamente 4.5% [50]. Estes três polimórfos são baseados no tipo de estrutura da fluorita, Figura 2.6, montada sobre uma rede de Bravais CFC, composta por doze íons, sendo quatro cátions Zr⁴⁺ localizados nos vértices e no centro de cada face, e oito ânions O²⁻ posicionados nos interstícios tetraédricos da estrutura. No centro da estrutura existe um grande espaço não ocupado, uma posição octaédrica vacante [51].

O polimorfo cúbico puro de ZrO₂ tem parâmetro de rede a ≈ 0,515 nm. No entanto, existe certo comportamento não estequiométrico, ZrO_{2-δ}, que tem implicações nas transformações de fases deste composto. Foi observada uma redução acentuada da temperatura na qual ocorre a estabilização da fase cúbica para composições em que δ > 0, fora do limite de estequiometria. A causa desse fenômeno é a presença de vacâncias de oxigênio. Portanto, a

fase cúbica é composta de fração mais elevada de posições vacantes aniônicas em relação a seus polimorfos de menor temperatura, tetragonal e monoclinica. A estabilização da fase cúbica é induzida por qualquer fator que interfira na concentração destes defeitos pontuais, sejam eles ambientais ou através de substituições com cátions de valência diferente a do zircônio [53].

A fase monoclinica apresenta parâmetros de rede $a \approx 0,51507$ nm, $b \approx 0,52028$ nm, $c \approx 0,53156$ nm, e $\beta \approx 99,194^\circ$ [54].

Na estrutura tetragonal os parâmetros de rede são $a \approx 0,5074$ nm e $c \approx 0,5188$ nm. Esta estrutura é derivada da distorção suave da estrutura tipo fluorita, na qual os íons de Zr^{4+} estão coordenados com oito oxigênios, porém diferentemente da cúbica, existem duas distâncias de ligação entre Zr–O, que são 0,2455 nm e 0,2065 nm [55]. A transformação da fase cúbica para tetragonal ocorre devido ao deslocamento dos íons de oxigênio na direção [111] em relação a suas posições habituais na estrutura cúbica. Esta estrutura aparentemente não apresenta variação na temperatura de transformação devido modificações na estequiometria e apenas existe em formas próximas a estequiométrica $ZrO_{2-\delta}$ ($\delta \approx 0$), sendo menos propensa para formação de vacâncias de oxigênio. No entanto, a adição de dopantes de valência inferior ao Zr^{4+} tem efeito na estabilização da fase tetragonal, provavelmente por um fenômeno semelhante à estabilização da fase cúbica.

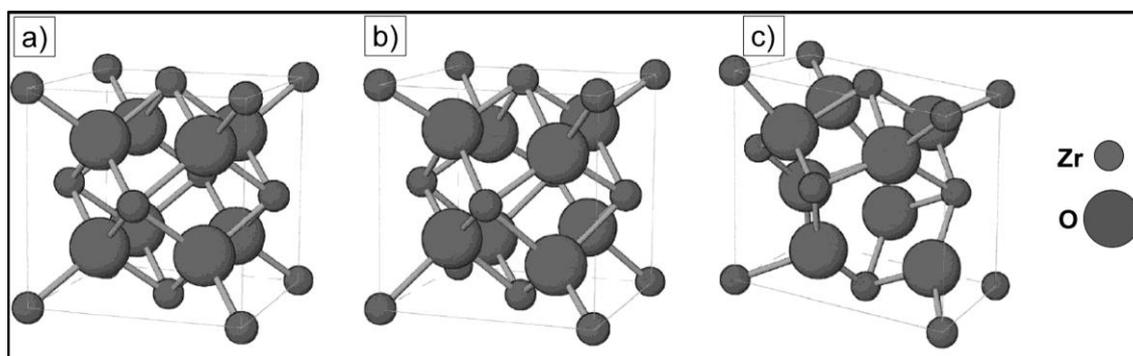


Figura 2.6 | Representação dos três polimorfos da zircônia: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica [51, 52].

Para retenção da fase tetragonal é necessário um controle preciso das condições de sinterização e tamanho de grãos. Neste caso, a sinterização em temperaturas altas irá proporcionar um crescimento de grão elevado, reduzindo

a estabilidade da fase tetragonal, e no caso de sinterização em baixas temperaturas, por mais que os grãos sejam menores, não haverá densidade volumétrica suficiente para retenção da fase tetragonal. Na zircônia tetragonal estabilizada com ítria, a concentração de fase monoclinica remanescente é um reflexo direto da qualidade do processamento que estes materiais foram submetidos [56].

Tecnologicamente a zircônia tetragonal é muito importante pelas propriedades mecânicas dependentes da tenacificação envolvida na transformação da fase metaestável tetragonal em monoclinica. Duas principais características envolvidas nestas transformações incluem o aumento da resistência ao crescimento de trincas pequenas ($< 100 \mu\text{m}$) ou trincas tão extensas quanto 0,3 mm, e o aumento da tenacidade à fratura com o contínuo desenvolvimento da trinca [50, 52].

A compreensão do mecanismo de tenacificação pode ser obtida por meio da Figura 2.7. Este fenômeno envolve a geração de uma zona de tensão compressiva na ponta da trinca associada à transformação da zircônia tetragonal para monoclinica. O tamanho desta zona, características da microestrutura, módulo elástico do material transformado e fração volumétrica de fase transformada controlam a amplitude da tenacificação. Esta transformação é acompanhada de considerável expansão volumétrica, e para que a trinca ultrapasse essa tensão compressiva imposta é necessário uma energia superior a existente durante a nucleação e propagação inicial [50].

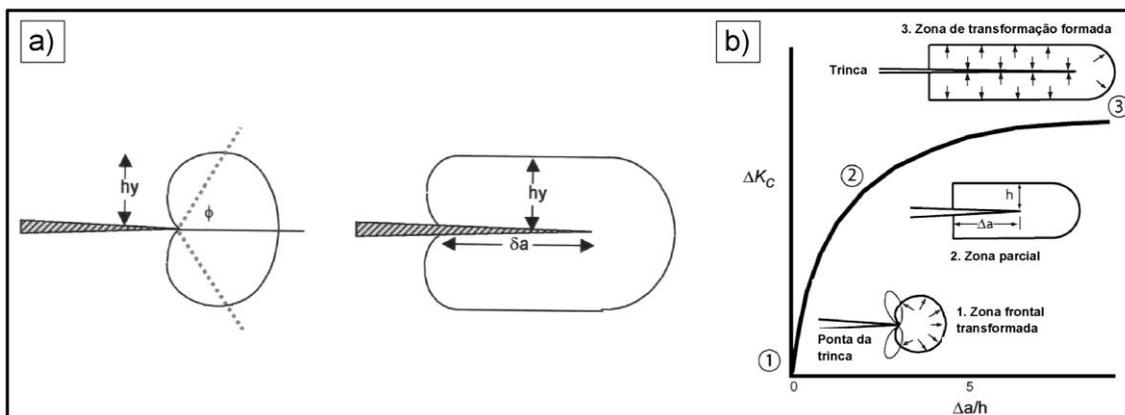


Figura 2.7 Fenômeno de tenacificação envolvendo a transformação martensítica da zircônia induzida por uma trinca. Em (a), é possível avaliar as diferentes possibilidades de formação da zona (h e Δa) de transformação. Uma zona no formato de uma cardioide com deflexão num ângulo ϕ de 120° não apresenta efeito tenacificante. Na imagem (b) é observado o efeito tenacificante (ΔK_C) durante os estágios de propagação inicial 1, até o platô 3, com as setas no estágio 3 indicando o campo de tensões compressivas [50, 52].

Em zircônias ou compósitos que contenham zircônias, existem três diferentes microestruturas tenacificantes, Figura 2.8 [52, 57]. Independente da microestrutura, o fenômeno de tenacificação é o mesmo e baseado na transformação martensítica:

- I. Tenacificação em zircônia parcialmente estabilizada: Ocorre por meio de precipitados intragranulares da fase tetragonal, existentes dentro de uma matriz de zircônia cúbica. A total estabilização da fase cúbica é propositalmente não desenvolvida para nucleação destes cristais tetragonais.
- II. Zircônia tetragonal policristalina: Formado apenas por zircônia tetragonal, na qual as melhores características mecânicas são encontradas em sistemas com tamanho médio de grão menor que $0,3 \mu\text{m}$. As propriedades de material essencialmente homogêneo é primeiramente função do tamanho de grão, sendo que este parâmetro controla o fenômeno de tenacificação.

- III. Tenacificação por dispersão de partículas de zircônia: Neste caso é utilizado partículas de zircônia dispersas em uma matriz de outro material, como o compósito $ZrO_2-Al_2O_3$. As partículas de zircônia estão em um estado metaestável, em que tensões impostas pela matriz geram dificuldades na nucleação e transformação da fase tetragonal para monoclinica.

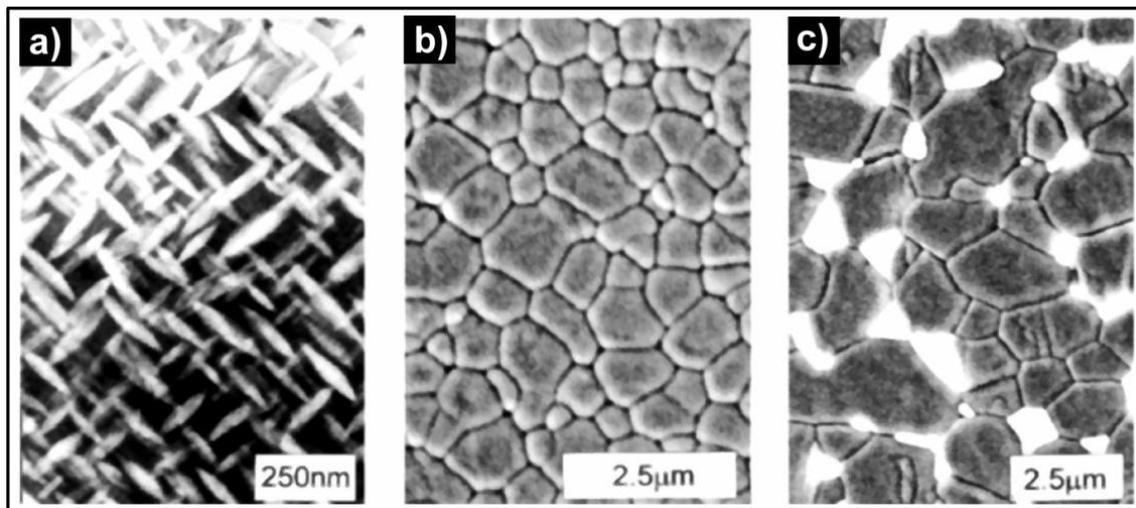


Figura 2.8 Microestruturas exemplificando os principais meios de obtenção de materiais cerâmicos tenacificados por efeito da zircônia tetragonal. Tenacificação da zircônia parcialmente estabilizada (a), formando uma morfologia com cristais lenticulares de ZrO_2 tetragonal. Zircônia tetragonal policristalina (b). Tenacificação por dispersão de zircônia em uma matriz de Al_2O_3 (c), as partículas de ZrO_2 estão em contraste claro [52, 57].

2.3.2 Estabilização e condutividade da zircônia tetragonal

Em ZrO_2 , a adição de cátions diferentes em valência e tamanho ao Zr^{4+} desfavorecem a fase monoclinica na temperatura ambiente e favorecem as fases mais simétricas, como a cúbica e a tetragonal. Com forma estequiométrica $Zr_{1-x}M^{n+}_xO_{2-x[(4-n+)/2]}$, estas fases metaestáveis são semelhantes àquelas encontradas para a zircônia pura, porém tendo íons de Zr^{4+}

substituídos pelos cátions adicionados e podendo apresentar ou não vacâncias de oxigênio para manutenção da eletroneutralidade do cristal [58, 59]. A substituição do Zr^{4+} por cátions M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} e M^{5+} , e seus efeitos são exibidos nas Equações 2.17 a 2.20.



Como visto nas reações de substituição acima, três mecanismos de estabilização da zircônia existem e dependem da valência do cátion substituto. O mecanismo mais comum envolve a geração de vacâncias de oxigênio e geralmente é feito por meio da dopagem com cátions M^{2+} e M^{3+} . Quando adicionado cátions de mesma valência em relação ao zircônio, M^{4+} , a estabilização ocorre por distorções na rede, ocasionadas pela diferença de raio iônico. Menos comum, a estabilização por compensação de carga, ocorre pela adição equimolar de um cátion de valência maior (M^{5+}) que Zr^{4+} e um de valência inferior (M^{3+}) [50].

Considerando o mecanismo de estabilização mais comum, que trata da dopagem de cátions de valência inferior, têm sido aceito que os polimorfos são estabilizados devido a tendência para os íons de zircônio assumirem uma coordenação com sete íons de oxigênio, que é de menor energia [59]. Na estrutura tipo fluorita, as posições permitidas para o zircônio são apenas octaédricas, então a coordenação adotada nos polimorfos estabilizados, apenas pode ser possível por meio das vacâncias de oxigênio introduzidas pela dopagem. Este fato necessita que as vacâncias de oxigênio estejam próximas aos íons de Zr^{4+} , porém, as posições das vacâncias de oxigênio dependem do dopante adicionado [59].

Embora haja uma série de estabilizadores, a ítria além de ser um agente estabilizante eficiente, apresenta vantagens econômicas em relação a outros óxidos, como de escândio. Para estabilização da fase tetragonal são adicionados teores de óxido de ítrio em uma faixa de 2 - 8% mol. A adição de menos que 2 % mol Y_2O_3 , é insuficiente para reter totalmente a fase tetragonal até temperatura ambiente, conseqüentemente a fase monoclinica será formada. Tem-se estabelecido que em condições nas quais existam entre 1,7-3,3% mol de vacâncias, a fase tetragonal é estável [51].

A zircônia totalmente estabilizada (> 8% mol Y_2O_3), com estrutura cúbica, exibe condutividade iônica de 10^{-1} S.cm⁻¹ a 1000 °C. No entanto, suas aplicações comerciais são limitadas a elevadas temperaturas (700 a 1000 °C), além de sua baixa resistência mecânica e baixa resistência ao choque térmico. Diferentemente, a zircônia tetragonal estabilizada com 3% mol de Y_2O_3 (t-Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}) apresenta condutividade superior à zircônia cúbica em temperaturas inferiores a 500 °C. Entre 400 e 500 °C, a resistividade da Y-TZP é de 1×10^4 Ω.cm, já para zircônia cúbica é de 3×10^4 Ω.cm [12].

A condução iônica na Y-TZP ocorre devido à difusão dos íons de oxigênio através da estrutura por meio das vacâncias de oxigênio existentes. Embora o número de vacâncias de oxigênio aumente com a adição de Y_2O_3 , seria dedutível que a condutividade iônica também aumentasse. No entanto, isso não é observado experimentalmente. Para a zircônia cúbica, existe um máximo na condutividade com 8% mol de Y_2O_3 e uma redução com posterior aumento na concentração. Uma das explicações desse fenômeno está que com o aumento da concentração de vacâncias, elas se tornam propensas à associação com os íons Y^{3+} ou Zr^{4+} [60]. Estudos demonstraram que as vacâncias de oxigênio preferem coordenação com Zr^{4+} quando dopadas com cátions de raio iônico pequeno, e associam-se com o cátion dopante se este possuir raio iônico superior ao Zr^{4+} . Por simulação dinâmica molecular, com o aumento de Y_2O_3 acima do limite ótimo, foi observado que a redução da condutividade iônica está envolvida com a preferência de associação e aos caminhos disponíveis para difusão [59].

A elevada condutividade iônica em baixas temperaturas da Y-TZP, portanto, ocorre por sua baixa energia de ativação para condução; 0,92 eV em relação à 1,19 eV encontrado para a fase cúbica. Porém, em temperaturas elevadas, a condutividade total da Y-TZP torna-se inferior ao valor na fase cúbica, devido à resistência elétrica de contornos de grão ser muito maior que a resistência da rede. Esta resistência é conhecida como efeito bloqueante, adicionada pelas interfaces internas do material, como fronteiras de grão, impurezas isoladoras, e outros defeitos microestruturais [1, 12, 60]. Portanto, o uso da Y-TZP como condutor de íons de oxigênio é limitado por seu pequeno tamanho de grão necessário para elevada resistência mecânica. Isto, resulta em um material com alta densidade de contornos de grão, que adiciona uma inaceitável contribuição à resistência total [11].

2.3.3 Estabilidade termodinâmica da zircônia

A zircônia é quimicamente estável em uma faixa ampla de atmosferas oxidantes ou redutoras. Haverá não estequiometria, quando a pressão parcial de oxigênio for de aproximadamente 10^{-20} a 10^{-25} Pa. Nessas condições será formado um subóxido deficiente em oxigênio, $ZrO_{2-\delta}$, com uma tendência a coloração mais escura [61]. Os trabalhos com densidades de corrente elevadas têm demonstrado que o escurecimento é direta consequência da ejeção de elétrons do eletrodo para o volume, dispondo portadores de carga eletrônicos [62].

Quando não dopado, o ZrO_2 apresenta desordem intrínseca tipo anti-frenkel, Equação 2.21, envolvendo a formação de vacâncias e oxigênios intersticiais [63]. No entanto, deve ser menos provável a geração de oxigênio intersticial por razões geométricas na acomodação de um íon de O^{2-} . A predominância de uma espécie em relação à outra irá depender das condições no qual a zircônia estará exposta. Por exemplo, a desordem tipo anti-frenkel não é alterada na dopagem com CeO_2 , sendo que, dentro do domínio

eletrolítico, os defeitos predominantes serão vacâncias e oxigênios intersticiais similarmente ao ZrO_2 não dopado [64, 65].



Na incorporação de Y^{3+} como cátion substituto ao Zr^{4+} (Y'_{Zr}), Equação 2.22, ocorre o aumento expressivo na concentração de vacâncias de oxigênio. O Y^{3+} faz com que estas vacâncias sejam predominantes em relação a qualquer outro tipo de defeito, fazendo a condutividade elétrica da zircônia estabilizada com ítria, praticamente invariante em extensas faixas de pressões parciais de oxigênio.



2.4 Reações entre $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$

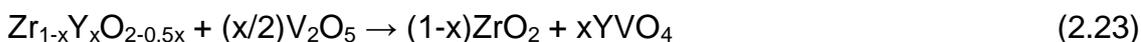
Nenhum estudo têm abordado reações entre as fases $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ e $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. No entanto, estes materiais são compostos por óxidos termodinamicamente suscetíveis a formação de produtos de reação. No caso da zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria, utilizada no desenvolvimento de barreiras térmicas para proteção contra corrosão de componentes metálicos e aumento da eficiência térmica de turbinas a gás, uma das principais falhas observadas é a desestabilização da fase metaestável tetragonal para monoclínica. A expansão estrutural causada por esta transformação provoca trincas e desprendimento do revestimento cerâmico, expondo a superfície metálica ao ambiente nocivo. Além do mais, os produtos da desestabilização geram tensões adicionais [66, 67].

Não é consenso entre os pesquisadores qual o mecanismo responsável pela desestabilização da fase tetragonal. Essas reações são descritas como químicas ou mineralizadoras, dependendo da maneira como decorre a desestabilização e quais os produtos gerados dela [66]. Sais fundidos,

compostos principalmente por pentóxidos (M_2O_5), apresentam maior nocividade no fenômeno de desestabilização da zircônia tetragonal. Óxidos como V_2O_5 , P_2O_5 e Nb_2O_5 e sais Na_2SO_4 e $NaVO_3$, podem promover completamente esta transformação [66,67]. Além da transformação tetragonal \rightarrow monoclinica, quando pentóxidos são responsáveis pelo fenômeno, seu efeito é descrito como mineralizador. Neste caso, necessariamente ocorre à remoção do cátion responsável pela estabilização da zircônia e reação com o pentóxido.

Independente do cátion utilizado para estabilização da zircônia tetragonal, todas as famílias apresentam tendência à reação com o cátion M^{5+} . No caso dos estabilizadores CaO , MgO e Y_2O_3 , os produtos da reação serão vanadatos [66].

A $t-Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}$ é pouco resistente a desestabilização por pentóxido de vanádio. O V_2O_5 tem facilidade de penetrar nos poros por forças capilares, pelo fato de sua alta molhabilidade em superfícies de zircônia. Conforme a Reação 2.23, o processo de desestabilização ocorre por difusão do óxido de vanádio e reação com os estabilizadores da zircônia, ocasionando conseqüente transformação da fase tetragonal para monoclinica, devido à remoção do cátion estabilizador (Y^{3+}), além de formação de cristais de vanadato de ítrio (YVO_4) [66, 67].



Por métodos experimentais, não é observado desestabilização da zircônia tetragonal estabilizada com ítria através de reação com vanádio em temperaturas inferiores a 800 °C [66]. Embora, substancial difusão de V^{5+} já ocorra na estrutura da zircônia por volta de 600 a 650 °C [68]. Acima de 800 °C, a distância de difusão aumenta com o aumento da temperatura, possibilitando difusão de V^{5+} até distâncias de 1 μm na estrutura da zircônia [68].

Contudo, devido à massiva difusão de íons V^{5+} , 25 minutos a 800 °C já é suficiente para desenvolvimentos de cristais de YVO_4 , por pequenas reações iniciadas nesta temperatura. Acima de 980 °C, por exposição de 90 minutos, apenas foi detectado YVO_4 , condição na qual todo V_2O_5 reage com Y^{3+} . Para estas temperaturas, todo vanádio é consumido nas reações com ítrio, e apenas

em temperaturas menores que 800 °C existe V_2O_5 . De fato, o V^{5+} é o íon mais móvel nas reações, porém, não precisa penetrar profundamente na zircônia para que a desestabilização ocorra, deste que a ítria é capaz de difundir através da camada reagida, deixando uma zona de desestabilização atrás da camada de reação [68].

Uma das atribuições ao processo de desestabilização entre óxidos pentavalentes com os íons desestabilizadores da fase tetragonal é suposto por um fenômeno de compensação de defeitos pontuais. Um processo de co-dopagem de íons Nb^{5+} e Al^{3+} em ZrO_2 , demonstrou que, quando Nb^{5+} substitui o Zr^{4+} à carga negativa da substituição do Al^{3+} será diretamente compensada pela positiva gerada por Nb^{5+} , o que implica que as vacâncias de oxigênio não serão formadas e a eletroneutralidade pode ocorrer sem criação de defeitos, apenas por compensação entre os dois cátions substitucionais [69].

Na decomposição do sistema ternário ZrO_2 - $YO_{1,5}$ - $VO_{2,5}$ em seu subsistema binário $YO_{1,5}$ - $VO_{2,5}$ são encontradas regiões de elevada afinidade para formação de YVO_4 . Além de que, não há uma região termodinamicamente favorável à existência de zircônia cúbica ou tetragonal dentro da região ternária. Considerando cálculos termodinâmicos, outra interpretação do fenômeno de desestabilização é desenvolvida em termos de reações entre óxidos com caráter ácido ou básico. O $YO_{1,5}$ é fortemente básico e o $VO_{2,5}$ é fortemente ácido. Um composto formado por um ácido fraco e um componente básico forte (caso do t- $Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}$) reagiria com um ácido forte (V_2O_5) para formação de produtos (YVO_4) e precipitação do componente de fraca basicidade (ZrO_2) [71].

Assim como o V^{5+} , o Nb^{5+} em certas proporções também atua na desestabilização da fase tetragonal. O óxido de nióbio apenas pode ser um dopante substitucional, devido seu grande raio iônico. A condutividade iônica diminui com adição de Nb_2O_5 até 1% mol. Por compensação de cargas, o Nb_2O_5 reduz a concentração de vacâncias de oxigênio, o que explica a tendência do aumento da resistividade [72].

Sem dúvida, existe afinidade química entre os cátions estabilizadores e os pentóxidos, para formação de subprodutos. No entanto, a semelhança dos

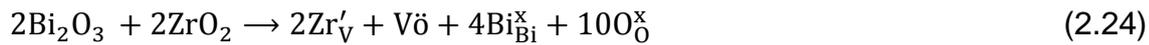
fenômenos atribui uma possibilidade de que o mecanismo de desestabilização esteja envolvido com meios no qual a zircônia encontra para obter a eletroneutralidade.

O γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ é composto de V_2O_5 . Interações entre o vanádio, e o ítrio estabilizador da zircônia tetragonal, poderão resultar nos problemas citados anteriormente. Está afinidade tem sido observada para outros cátions além do ítrio. Na dopagem do BICUVOX com lantânio, por exemplo, é formada uma segunda fase LaVO_4 , resultando em diminuição da condutividade iônica [7].

Não obstante, existe um composto da família dos BIMEVOXs, constituído através da substituição do vanádio por zircônia. O vanadato de bismuto dopado com zircônio (BIZRVOX), tem sido sintetizado por reações de óxidos no estado sólido em temperaturas de aproximadamente 840 °C [73]. A fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ apresenta elevado limite de solução sólida para substituição de cátions tetravalentes nas camadas de vanadatos [73 - 75]

No caso do Zr^{4+} , um dopante aceitador, forma uma solução tipo $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-0,5x}$, com solubilidade máxima em $x=0,20$. A estrutura cristalina presente, irá depender do valor de x . Sem dopagem, estará em equilíbrio à fase monoclinica tipo α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, com uma histerese térmica no aquecimento por volta de 250 a 400 °C. Para x entre 0,05 e 0,16 encontra-se estável a fase ortorrômbica, e para maiores teores de substituição, x entre 0,16 e 0,22, a fase tetragonal é majoritária. Quando ZrO_2 é adicionado acima da solubilidade sólida, ocorre a decomposição da fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, formando um composto rico em bismuto; $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ [72, 76].

A condutividade a 300 °C do BIZRVOX exibe um máximo entre $x=0,16$ a 0,19, região tetragonal. No entanto, é inferior a condutividade da fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ [73]. Para dopagem com Zr^{4+} (Zr'_{V}), conforme Equação 2.24, a concentração de vacâncias de oxigênio é duas vezes menor que a de íons de zircônio substitucionais, enquanto a dopagem com Cu^{2+} (Equação 2.15) gera maior proporção relativa de vacâncias de oxigênio por cátions substitucionais.



$$-[\text{Zr}'_{\text{V}}] + 2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = 0$$

$$[\text{V}\ddot{\text{o}}] = \frac{1}{2} [\text{Zr}'_{\text{V}}]$$

2.5 Sinterização

2.5.1 Sinterização por formação de fase líquida

Alguns sistemas cerâmicos, por exigirem temperaturas elevadas e terem baixa cinética de transporte de massa, necessitam de meios no qual a densificação pode ocorrer de maneira diferente daquelas envolvidas com a sinterização no estado sólido. Nestes casos, são utilizados aditivos, objetivando formar uma quantidade de líquido, que facilitem os mecanismos de transporte de massa e conseqüentemente favoreçam fenômenos relacionados à densificação. Na sinterização por formação de fase líquida, uma fase sólida majoritária é sinterizada em cooperação com um líquido [77].

Em processos de sinterização por formação de fase líquida, quando o líquido se distribui sobre a superfície do sólido, inclusões gasosas serão formados na fase líquida, reduzindo a área superficial líquido/vapor (γ_{lv}). Conseqüentemente, esta redução de área interfacial promove uma mudança na energia livre do sistema. Isto possibilita a força motriz, que durante a densificação é devido à redução da área das inclusões gasosas na fase líquida. Outro fato é que haverá uma pressão negativa (Δp) em cada inclusão de raio (r), semelhante à pressão por um pequeno raio de curvatura em depressões capilares superficiais, Equação 2.25. Essa pressão atua de modo a gerar tensões compressivas nas partículas. O γ_{lv} representa a tensão interfacial líquido/vapor [77].

$$\Delta p = -\frac{2\gamma_{\text{lv}}}{r} \quad (2.25)$$

Dois principais estágios são observados na sinterização por formação de fase líquida. Em um primeiro estágio, ocorre a formação de líquido e o líquido flui, molhando toda a superfície das partículas sólidas. Em muitos sistemas, apenas este estágio inicial de rearranjo já é suficiente para a densificação. No segundo estágio, partículas menores são dissolvidas, difundem através da fase líquida e precipitam na partícula de menor potencial químico, fenômeno também chamado de Ostwald ripening. Basicamente, existe crescimento de partículas maiores em detrimento da extinção de partículas menores, resultando em densificação e coalescência [77].

Existem requerimentos necessários para elevada densificação na sinterização por formação de fase líquida. Independente do sistema é importante uma apreciável quantidade de líquido formado, certa solubilidade da fase sólida na fase líquida e baixo ângulo de contato entre líquido/sólido [77].

Em relação ao ângulo de molhamento, geralmente é encontrado que líquidos de baixa tensão superficial molham completamente a maioria dos sólidos, resultando em um pequeno ângulo de contato. Basicamente, a adesão entre líquido e sólido é maior que a coesão entre as moléculas do líquido, havendo tendência ao molhamento.

Conforme a Figura 2.9, sendo as tensões interfaciais líquido/vapor (γ_{lv}), sólido/vapor (γ_{sv}) e sólido/líquido (γ_{sl}), a componente horizontal das forças de tensão superficial pode ser obtida por meio da Equação 2.26. Onde θ representa o ângulo de contato, que deve ser pequeno para um bom molhamento no sólido. Considerando esta relação de tensões interfaciais, existe apenas uma solução que permita o líquido distribuir-se livremente na superfície do sólido. Esta condição necessita que o ângulo de contato seja igual à zero, Equação 2.27. É chamada de espalhamento, e para que ocorra é importante que a interação entre todas as tensões interfaciais seja nula [78].

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.26)$$

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv} = 0 \quad (2.27)$$

Se considerarmos a zircônia, além dos óxidos utilizados para estabilizar as fases de alta temperatura, pequenas quantidades de outros óxidos podem

ser adicionados para melhorar a densificação. Esta melhora na densificação é vista não só para o aumento da densidade final a uma temperatura específica, mas também para redução da temperatura de sinterização.

A presença de uma fase vítrea na microestrutura de zircônias, geralmente indica que a densificação ocorreu por sinterização na presença de fase líquida. É comum que impurezas como SiO_2 e Al_2O_3 , segreguem para os contornos de grão, durante a sinterização, influenciando nos fenômenos de densificação. Concentrações de impurezas na ordem de 0,5 %p, já são suficientes para influenciar a sinterização de ZrO_2 [79].

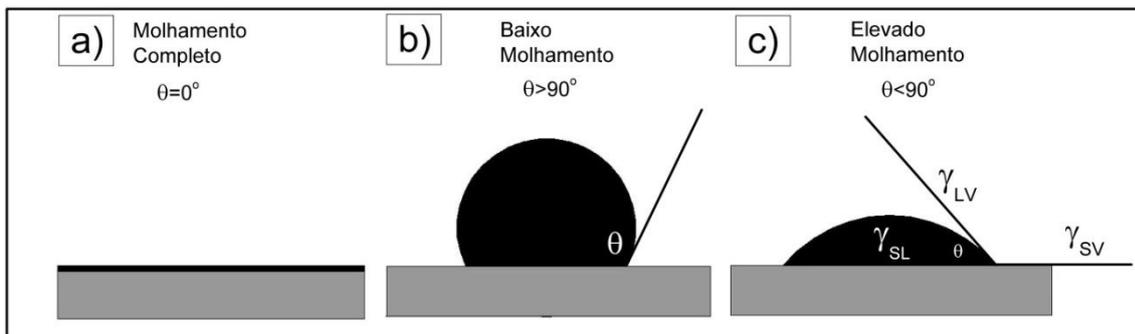


Figura 2.9 | Ângulo de contato para líquidos e superfícies arbitrárias. Quando as forças coesivas entre as moléculas do líquido são mais fracas que as forças adesivas com o sólido, as moléculas tenderão a interagir mais com o sólido, facilitando o molhamento (a). No entanto, se as forças de interação das moléculas do líquido forem altas, não haverá molhamento apreciável, (b). Situações intermediárias irão gerar ângulos entre 0 a 90° (c) [78].

Embora muitas impurezas melhorem a densificação da zircônia, elas normalmente têm efeito negativo nas propriedades mecânicas. Esta redução é atribuída à desestabilização da fase tetragonal metaestável para monoclinica. Além do mais, uma fase vítrea nas fronteiras de grão, pode reduzir a resistência mecânica em alta temperatura, facilitando o deslizamento entre fronteiras de grão pelo fluxo do líquido formado.

2.5.2 Percolação

Em um compósito constituído de uma fase majoritária, que é gradativamente preenchida por inclusões, haverá um estágio em que estas inclusões serão numerosas o suficiente para que ocorra contato entre inclusões vizinhas e seja formada uma rede tridimensionalmente conectada. Nesta condição considera-se que há percolação [80]. Como ilustrado na Figura 2.10, se forem adicionados partículas randomicamente, mais prováveis serão as extensões entre as partículas em contato à medida que sua concentração aumenta.

A condutividade elétrica de compósitos é determinada pela propriedade específica de cada material, interface entre as fases, concentração relativa, distribuição e morfologia dos componentes. Próximo da concentração de percolação, um caminho contínuo é formado através da matriz e uma modificação abrupta na condutividade é observada [81, 82].

Para percolação de uma fase condutora em uma matriz isolante, inicialmente, para baixas concentrações da fase condutora na matriz, eles estarão distribuídos homoganeamente em todo o volume, não existindo contato entre as partículas vizinhas da fase condutora. Quando é aumentada a concentração, aglomerados destes materiais começam a se formar, e estes aglomerados de partículas em contato umas com as outras, em certa concentração, formarão uma rede condutora dentro da fase isolante. Como consequência, a condutividade do compósito cresce rapidamente para o valor característico da fase condutora. Depois que a rede é formada, a condutividade aumenta pouco com o aumento do conteúdo de condutor [80].

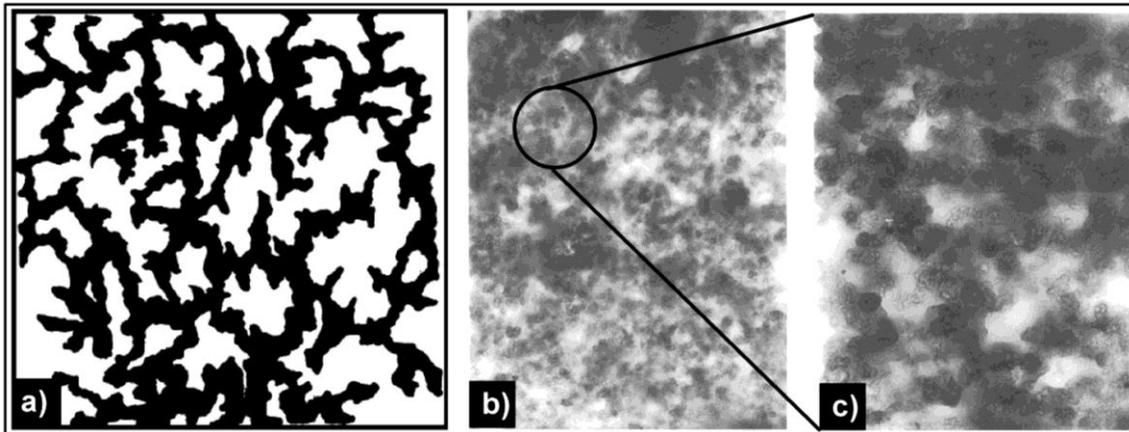


Figura 2.10 Demonstrações esquemáticas de microestruturas de percolação. Um desenho em (a) expõe padrões característicos de microestruturas bifásicas com fases percoladas. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de uma mistura de duas fases, escura condutora e clara isolante, acima da concentração mínima de percolação, 26500x (b). Em (c), com ampliação da micrografia (b) 65120x, é possível observar a concordância com o padrão (a) [80].

Algumas vezes, com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas, inversamente ao citado anteriormente, uma fase de maior resistividade é adicionada em uma matriz condutora. Impurezas adicionadas à zircônia, como alumina, mostram grande modificação na resistência de contornos de grão nos espectros de impedância. Isso significa que o principal efeito da adição de uma fase isolante percolada é de aumentar a resistência elétrica das interfaces, caracterizado pelo bloqueamento dos portadores de carga nos contornos de grão. O aumento da resistividade elétrica é causado por efeito de bloqueamento da mobilidade dos íons pela fase isoladora. Assim, em compósitos no qual uma fase de elevada resistividade elétrica está presente nos contornos de grão, pode existir um completo mascaramento da resistência elétrica de grão devido ao aumento da resistência elétrica destas interfaces [81].

As principais teorias sobre percolação são estatísticas. Os modelos geométricos de percolação, propostos para explicar fenômenos envolvendo sinterização entre uma fase condutora e uma isolante, consideram que as

partículas isolantes, durante a sinterização, tem formato cúbico e a fase condutora é preferencialmente arranjada nas superfícies destas partículas. Outras considerações importantes para derivação das equações de predição da condição de percolação são o tamanho e geometria da fase condutiva, quantidade e distribuição da fase condutiva na matriz isoladora, interações entre a fase condutora/matriz e método de preparação das misturas [80].

As várias deduções estatísticas, geométricas e termodinâmicas, de modelos para percolação e relação com condutividade, não são capazes de descrever todos os resultados de diferentes estudos experimentais. Nenhum modelo é capaz de explicar a extensiva dependência dos diferentes métodos de processamento no processo de percolação. Alguns dos erros envolvidos durante a elaboração de modelos estão nas derivações das equações de percolação, escolha dos valores dos respectivos fatores de influência nos cálculos teóricos e na determinação experimental da condutividade ou da concentração para percolação [80]. Para o desenvolvimento de compósitos com uma das fases em concentração suficiente para percolação, o melhor método ainda está no desenvolvimento experimental das composições.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos compósitos

3.1.1 Síntese e processamento

A cerâmica $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-(3/2x)}$ foi sintetizada em um projeto anterior do grupo LAFScer [19]. Antes da síntese, os precursores Bi_2O_3 , V_2O_5 e CuO , Tabela 3.1, foram adicionados em proporção estequiométrica (Balança OHAUS, modelo TS200S-0,001g) para obtenção do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, conforme Equação 3.1. Esta composição foi homogeneizada em meio alcoólico em um moinho de bolas por 90 minutos.



Depois de homogeneizada e seca a mistura, o BICUVOX foi sintetizado por fusão de óxidos precursores. Neste método, a mistura é aquecida até a temperatura de fusão, $\sim 900^\circ\text{C}$, em um recipiente de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, por 1h. O produto da fusão foi então resfriado bruscamente em água a uma temperatura próxima a zero grau Celsius. Para assegurar melhor homogeneização, esta etapa de fusão seguida por resfriamento brusco foi repetida [19].

Tabela 3.1 | Óxidos utilizados para síntese do BICUVOX. Os valores de pureza foram fornecidos pela empresa [19].

Material	Fórmula química	Comercializado por	Pureza (%)
Óxido de bismuto	Bi_2O_3	Vetec Química Fina Ltda	98
Óxido de vanádio	V_2O_5	Vetec Química Fina Ltda	99,5
Óxido de cobre	CuO	Mallinckrodt Incorporation	99,8

A moagem dos pós da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ obtidos após a síntese, foi realizada em um moinho com revestimento e bolas de zircônia, em meio de álcool isopropílico (60%p. de sólidos na suspensão), relação bolas : material de 4:1, até obtenção de tamanho médio de partículas $<1 \mu\text{m}$.

A zircônia tetragonal estabilizada com 3% mol de ítria usada foi adquirida por meio da empresa Tosoh Corp. Antes da mistura com o BICUVOX, o pó de Y-TZP foi desaglomerado por vibração ultrassônica. Só então as composições foram homogeneizadas por de moinho de bolas em meio aquoso por 24 h, posteriormente secos a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (secador QUIMIS modelo Q.317.B242) e prensados com pressão uniaxial de 45 MPa. Os compósitos serão descritos como $(\text{Y-TZP})_{1-x}(\text{BICUVOX})_x$, onde x representa a fração em massa de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. Durante a exposição dos resultados e discussões, o compósito também será referido com a fração de um dos componentes, quando se fizer necessário. Todos os compósitos avaliados neste estudo estão representados na Tabela 3.2. As composições foram arbitrariamente determinadas, tal forma que permitissem a observação do efeito de cada componente em seu extremo oposto da composição, além do efeito de composições intermediárias.

Tabela 3.2 Concentração em peso dos componentes em cada compósito. A abreviatura acima das formulações será utilizada no texto para identificação dos compósitos. Ao lado de cada formulação é destacada a temperatura de sinterização. O método de sinterização é descrito assumindo-se que ocorre formação de fase líquida para temperaturas superiores a temperatura de fusão do BICUVOX e por estado sólido em temperaturas inferiores a fusão.

Compósitos	Temperatura e Método de Sinterização	Compósitos	Temperatura e Método de Sinterização
(Y-TZP) _{0,97} (BICUVOX) _{0,03} 3%p. γ -Bi ₄ V _{1,8} Cu _{0,2} O _{10,7} 97%p. t-Zr _{0,94} Y _{0,06} O _{1,97}	1150 °C Formação de fase líquida	(Y-TZP) _{0,26} (BICUVOX) _{0,74} 74%p. γ -Bi ₄ V _{1,8} Cu _{0,2} O _{10,7} 26%p. t-Zr _{0,94} Y _{0,06} O _{1,97}	780 °C Estado sólido
(Y-TZP) _{0,80} (BICUVOX) _{0,20} 20%p. γ -Bi ₄ V _{1,8} Cu _{0,2} O _{10,7} 80%p. t-Zr _{0,94} Y _{0,06} O _{1,97}	1000 °C Formação de fase líquida	(Y-TZP) _{0,13} (BICUVOX) _{0,87} 87%p. γ -Bi ₄ V _{1,8} Cu _{0,2} O _{10,7} 13%p. t-Zr _{0,94} Y _{0,06} O _{1,97}	780 °C Estado sólido
(Y-TZP) _{0,50} (BICUVOX) _{0,50} 50%p. γ -Bi ₄ V _{1,8} Cu _{0,2} O _{10,7} 50%p. t-Zr _{0,94} Y _{0,06} O _{1,97}	1000 °C Formação de fase líquida	(Y-TZP) _{0,03} (BICUVOX) _{0,97} 97%p. γ -Bi ₄ V _{1,8} Cu _{0,2} O _{10,7} 3%p. t-Zr _{0,94} Y _{0,06} O _{1,97}	755 °C Estado sólido

Para determinação das temperaturas de sinterização exibidas na Tabela 3.2, pastilhas de 3 mm de espessura e 5 mm de diâmetro foram submetidas a ensaios de retração acompanhados por coleta de imagens. Neste método, com uma taxa constante, amostras eram aquecidas, e durante o aquecimento uma câmera de monitoramento registrava imagens da dimensão da amostra em cada temperatura programada. O equipamento será detalhado na seção 3.2.4. Com a avaliação das imagens, a temperatura prévia de sinterização foi definida como aquela no qual posterior aquecimento não levava a redução da área da amostra. As áreas foram mensuradas por meio do *software* AutoCAD 2012, e os valores aplicados na Equação 3.2, onde (R_A) é a razão entre a área em uma temperatura especificada ($A_{(T)}$) e antes do aquecimento (A_0). Para o (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}, pelo fato da similaridade com o compósito com 87% de BICUVOX, não terá o gráfico de (R_A) exibido. Após determinado o ciclo de queima dos compósitos, as amostras foram sinterizadas ao ar em um forno Lindberg/Blue M modelo BF51524C.

$$R_A = \frac{A_{(T)}}{A_0} \quad (3.2)$$

3.1.2 Sinterização do BICUVOX e Y-TZP

Amostras densas de BICUVOX, para comparação de propriedades com os compósitos, foram obtidas por sinterização a 750 °C por 4 h com taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min, com densidade relativa de 95% [19]. No caso da Y-TZP, as amostras densas foram obtidas por sinterização a 1500 °C por 5 h com taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min, chegando a 99% de densidade relativa [1].

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas dos pós originados da síntese do BICUVOX após a etapa de moagem, e do pó de Y-TZP, foram realizados por meio da técnica de sedimentação em água. Antes de analisadas, as partículas foram desaglomeradas por ultrassom e defloculadas. Os ensaios foram feitos em um sedígrafo modelo 5000 D, empresa Micrometrics.

3.2.2 Difração de raios X

As fases presentes no processo de síntese do BICUVOX e nos compósitos sinterizados foram determinadas por difração de raios X, difratômetro Siemens modelo D5005, usando radiação Cu K α , em um intervalo

2 θ de 10 à 80° com passo de 0,02°. Para mensurar a extensão da desestabilização da zircônia tetragonal → monoclinica, foi calculado a fração em volume da fase monoclinica formada (v_m) utilizando a Equação 3.3 [83, 84].

$$v_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3 X_m é a integração da razão entre intensidades, representado pela Equação 3.4. Na Equação 3.4, (I) representa a intensidade de difração nos planos cristalográficos especificados com subscritos (m) e (t) referentes às fases monoclinica e tetragonal, respectivamente.

$$X_m = \frac{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)}}{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)} + I_{t(101)}} \quad (3.4)$$

A avaliação dos difratogramas de raios X para identificação das fases foi feita com auxílio do *software* DIFFRACplus-EVA, com buscas na base de dados do sistema JCPDS.

3.2.3 Densidade aparente

Valores de densidade aparente foram obtidos baseados no empuxo exercido sobre a amostra quando imersa em um líquido. Os compósitos sinterizados ficaram por duas horas imersos em água fervente. Após este período, as amostras foram levemente enxugadas e mediu-se a massa úmida (M_u). Seguidamente, na temperatura ambiente, foi medida a massa destas amostras quando submersas em água (M_i). Depois destas medidas, as amostras foram secas a 110 °C, e medido a massa seca (M_s) para cada amostra. Com esses dados e a densidade da água (ρ_{H_2O}) na temperatura de aquisição de (M_i), a densidade aparente (D_a) em $g.cm^{-3}$ foi determinada pela Equação 3.5.

$$D_a = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.5)$$

Os valores de densidade relativa para os compósitos sinterizados foram elaborados com os dados de densidade teórica para as fases γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e t - $\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$. Esses valores para cada compósito são apresentados no Apêndice A.

3.2.4 Ângulo de contato

A determinação do ângulo de contato entre o BICUVOX fundido sobre uma superfície de Y-TZP, foi feita por meio de um goniômetro ótico HTM Reetz GmbH modelo DSAHT-12 da companhia Krüss. Como exibido na Figura 3.1, uma pastilha densa de BICUVOX, com 5 mm de altura e 6 mm de diâmetro, foi posicionada no centro da superfície de uma placa de Y-TZP densa, com dimensões de 30 x 20 x 3 mm. O ensaio permaneceu até ~1000 °C, temperatura suficiente para completa fusão do BICUVOX, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A interface BICUVOX/Y-TZP foi mantida nivelada com a câmera responsável por obter imagens durante o aquecimento. Uma imagem era coletada a cada 15 segundos. A aquisição de imagens e medição dinâmica do ângulo de contato foi monitorada pelo *software* DSA3 da companhia Krüss. A rugosidade superficial (R_a) da placa de Y-TZP usada foi de 0,591 μm . O valor da R_a foi obtido através do rugosímetro Digimess modelo 400.200, considerando a média aritmética dos pontos que compõem o perfil de rugosidade, em relação à linha média. A linha média é uma linha de referência que divide o perfil de rugosidade, de forma que a soma das áreas superiores seja igual à soma das áreas inferiores.

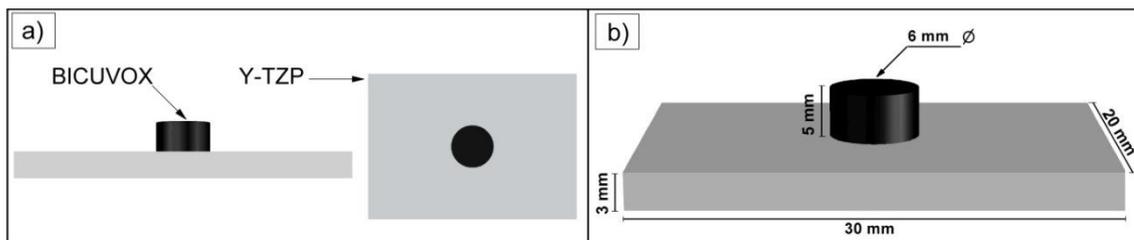


Figura 3.1 Posição do BICUVOX sobre a placa de Y-TZP em (a). Dimensão das amostras no ensaio de determinação do ângulo de contato em (b).

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e tamanho médio de grãos

Para caracterizar as mudanças na microestrutura dos diferentes compósitos, amostras sinterizadas foram estudadas usando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na preparação, as amostras foram lixadas, polidas e termicamente atacadas em uma temperatura 100 °C menor que a de sinterização, por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e resfriamento ao ar. Após a preparação, os compósitos foram fixados no porta amostras por meio de tinta prata e recobertos por *sputtering* com uma fina camada de ouro. O MEV (FEI Inspect S 50) estava equipado com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), que foi usado para obter análise química pontual e mapas de distribuição dos elementos em diferentes regiões das amostras. Foram feitas micrografias superficiais dos compósitos em modo de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) com tensão de aceleração de 25 kV. Amostras com aproximadamente 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, foram utilizadas para avaliação do tamanho médio de grãos. As características dos grãos foram examinadas com auxílio do software ImageJ [85], mas, pelo fato da dificuldade em separar as regiões dos contornos de grão em altas concentrações de Y-TZP, as avaliações com este software ficaram restritas as composições $\leq 13\%$ Y-TZP. Superfícies de fratura também foram avaliadas, e a preparação neste caso foi similar ao utilizado nas amostras de avaliação superficial, excluindo a etapa de lixamento e polimento.

3.2.6 Análises térmicas

Como uma importante característica para condutores de íons de oxigênio, o coeficiente de expansão térmica linear (α) foi determinado por meio de dilatometria de contato. Foi utilizado um dilatômetro NETZSCH modelo DIL402C. Amostras cilíndricas sinterizadas de aproximadamente 6 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro foram ensaiadas com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até temperatura máxima de 700 °C.

Muitas transformações de fases podem ser determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para DSC, amostras do BICUVOX e compósitos sinterizados, em pó (15 mg, passante em malha 200 MESH) foram ensaiados em um instrumento NETZSCH modelo STA 449 C, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min até 700 °C em atmosfera inerte.

3.2.7 Resistência mecânica

Ensaio de resistência mecânica foram feitos seguindo as especificações da NBR 7222:2011 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, Figura 3.2. Esta norma trata da determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Corpos de prova com 8 mm de diâmetro e 4 mm de espessura foram desenvolvidos para o ensaio. Para cada compósito, 4 amostras foram avaliadas. Os testes foram realizados a temperatura ambiente, em um equipamento para ensaio mecânico INSTRON modelo 5500R, com célula de 500 kg, taxa de ensaio de 0,5 mm/min e aquisição de dados por meio do *software* Blue Hill, até ruptura dos corpos de prova.

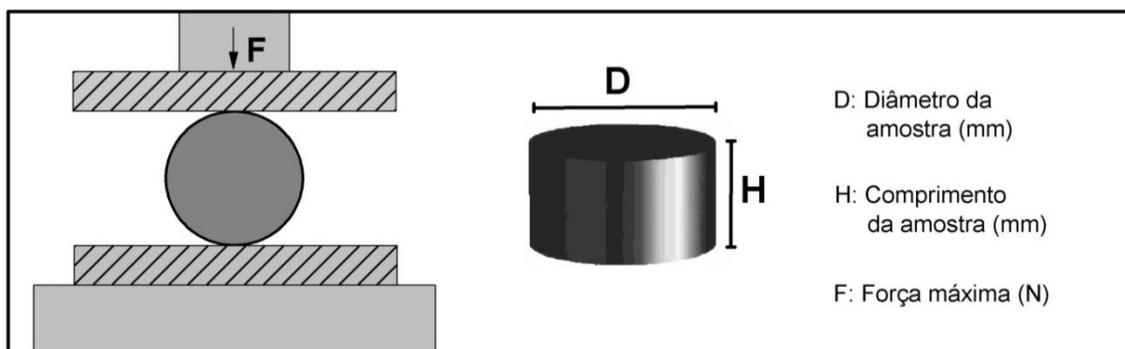


Figura 3.2 Descrição do posicionamento e dimensões das amostras durante o ensaio de resistência a tração por compressão diametral. A norma recomendada à utilização de uma chapa dura de fibra de madeira ou aglomerado entre os pratos da máquina e o corpo de prova para facilitar o posicionamento da amostra, no entanto este esquema não foi adotado devido à dificuldade de adaptação ao tamanho das amostras.

A Equação 3.6 foi aplicada para obtenção dos valores de resistência à tração por compressão diametral (R_m) em MPa. O significado das variáveis nesta equação é exibido na Figura 3.2.

$$R_m = \frac{2F}{\pi DH} \quad (3.6)$$

3.2.8 Espectroscopia de impedância

A resistência elétrica nos compósitos foi determinada utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância. Os espectros de impedância foram obtidos por meio de um equipamento Solartron SI 1260 com interface dielétrico 1296 e sistema de aquecimento Novotherm. As medidas foram realizadas ao ar, entre temperaturas de 100 a 600 °C, na amplitude de frequência de 1 a 10^6 Hz. Para esta técnica, amostras de aproximadamente 1 mm de espessura e 8 mm de diâmetro foram lixadas com o intuito de obter superfícies paralelas. Após a preparação das amostras, foram depositados eletrodos por *sputtering* em um equipamento Quorum Q150, com tempo de 5 min de recobrimento. Em

temperaturas entre 100 a 400 °C, foi aplicado eletrodo de ouro. Os ensaios nesta faixa de temperatura foram feitos para avaliar a contribuição separadamente da resistência associada aos grãos e aos contornos de grão. No caso de avaliações em temperaturas superiores a 400 °C, foram utilizados eletrodos de platina, pelo fato da maior estabilidade da platina em temperaturas elevadas.

Como observado esquematicamente na Figura 3.3, os espectros obtidos pelo ensaio de espectroscopia de impedância irão consistir em elementos de resistência (R) e capacitância (C). Considerando este espectro idealizado, por mais que os eletrodos sejam representados no circuito equivalente pela capacitância (C_e) e a resistência (R_e), seu efeito não será considerado nos cálculos de resistência dos compósitos.

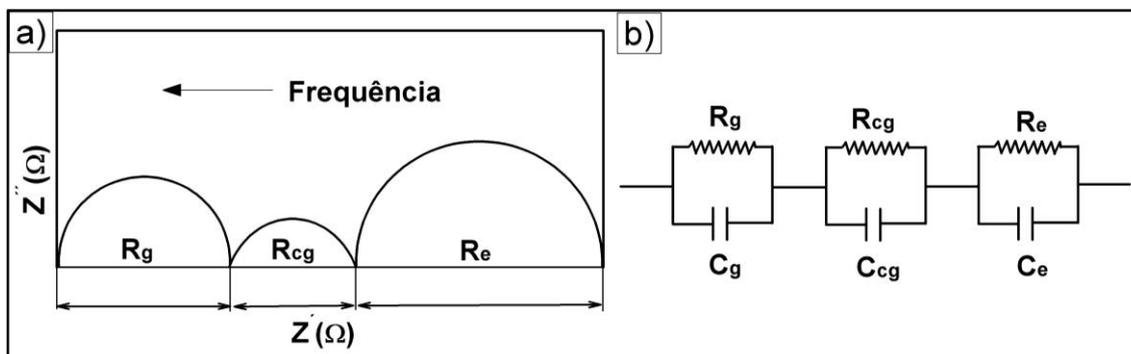


Figura 3.3 Espectro de impedância idealizado (a) para materiais cerâmicos policristalinos, com cada semicírculo indicando as resistências associadas aos grãos (R_g), contornos de grãos (R_{cg}) e eletrodos (R_e). A seta indica o aumento da frequência. Em (b) é exibido um circuito equivalente simplificado normalmente aplicado para estes sistemas, onde (C) representa a capacitância associada com o seu resistor específico [13].

A dependência da condutividade com a temperatura foi examinada considerando uma forma modificada da Equação 2.6, onde é absorvido no fator pré-exponencial a concentração de vacâncias de oxigênio. A energia de ativação para condutividade foi determinada por meio do coeficiente angular obtido na logaritmização da Equação 3.7.

$$\sigma T = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.7)$$

Os valores de condutividade dos grãos (σ_g), condutividade aparente de contornos de grão (σ_{cg}) e condutividade total (σ_t) foram calculados utilizando os fatores geométricos (h/A), onde (A) significa a área do eletrodo na superfície das amostras e (h) a distância entre os eletrodos. Os dados de resistência associada aos grãos (R_g) e aos contornos de grão (R_{cg}) foram obtidos com avaliação dos espectros de impedância com auxílio do *software* Zview. As fórmulas da condutividade são exibidas nas Equações 3.8 a 3.10 [86].

$$\sigma_g = \frac{h}{(A \cdot R_g)} \quad (3.8)$$

$$\sigma_{cg} = \frac{h}{(A \cdot R_{cg})} \quad (3.9)$$

$$\sigma_t = \frac{h}{[A \cdot (R_g + R_{cg})]} \quad (3.10)$$

3.2.9 Estabilidade termodinâmica

Na avaliação da estabilidade termodinâmica dos compósitos, foram elaborados ensaios de exposição das amostras sinterizadas em atmosfera redutora. A definição de estabilidade termodinâmica, neste trabalho, estará relacionada a qualquer modificação na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ passível de determinação por MEV, DRX ou espectroscopia de impedância. O gás de hidrogênio foi selecionado para os ensaios de estabilidade. Antes da exposição, amostras dos compósitos com dimensões de 1 mm de espessura por 10 mm de diâmetro foram sinterizadas em atmosfera ambiente, Tabela 3.2. Posteriormente a sinterização, as amostras foram seccionadas e submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de H_2 sobre pressão de 24,7 atm em uma câmara com temperaturas de 225 e 300 °C por um período de 12 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Desenvolvimento dos compósitos

Com base nos difratogramas de raios X, Figura 4.1, a Y-TZP é constituída por zircônia tetragonal e monoclínica. A ZrO_2 monoclínica está presente em uma concentração de 29% em volume na Y-TZP, e esta fração de fase monoclínica é certamente resultado do processo de síntese deste composto. No caso da DRX dos pós gerados na síntese do BICUVOX, foi apenas detectado a existência do polimorfo de alta temperatura $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$.

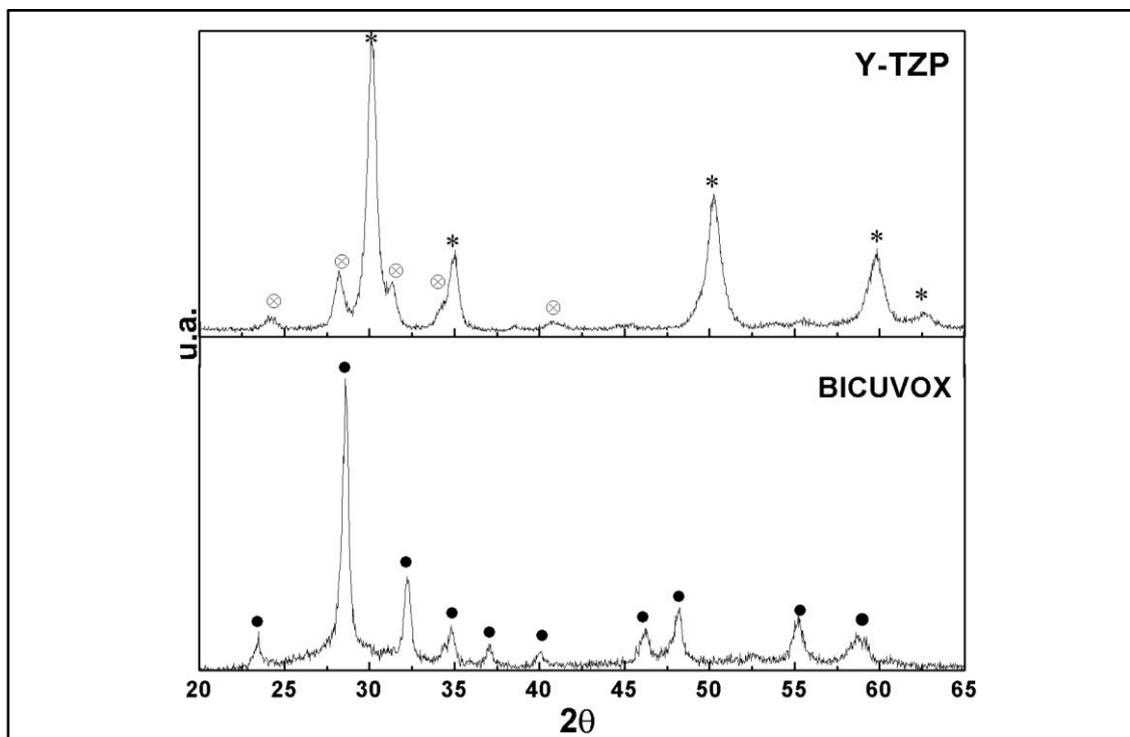


Figura 4.1 Difratogramas de raios X para os pós de Y-TZP e o BICUVOX. Os símbolos representam; (⊗) ZrO_2 monoclínica, (*) ZrO_2 tetragonal, (●) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$.

Dois fatores estão relacionados com a pretensão de pós com tamanho médio de partículas submicrométrico. Primeiro, nos compósitos com elevada concentração de Y-TZP, a reatividade de pequenas partículas de BICUVOX deve ser suficiente para rápida formação de líquido nos estágios iniciais da

sinterização. Segundo, nos compósitos constituídos majoritariamente por BICUVOX, as pequenas partículas de Y-TZP devem ser eficientes nos fenômenos de inibição de crescimento de grão. Como exibido na Figura 4.2, a Y-TZP como recebida já apresenta tamanho médio de partículas (D_{50}) submicrométrico, aproximadamente $0,48 \mu\text{m}$, com 80% das partículas distribuídas em uma compacta amplitude entre $0,30$ a $0,80 \mu\text{m}$. Também na Figura 4.2, pode ser observado que o tempo de 42 h de moagem para o BICUVOX não é suficiente para obter partículas submicrométricas. No entanto, com 72 h de moagem o tamanho médio de partículas foi de $0,80 \mu\text{m}$. Com uma faixa de 80% de partículas entre $0,30$ e $2,77 \mu\text{m}$, demonstra que a amplitude de distribuição do tamanho de partículas no BICUVOX é bastante superior ao encontrado para Y-TZP.

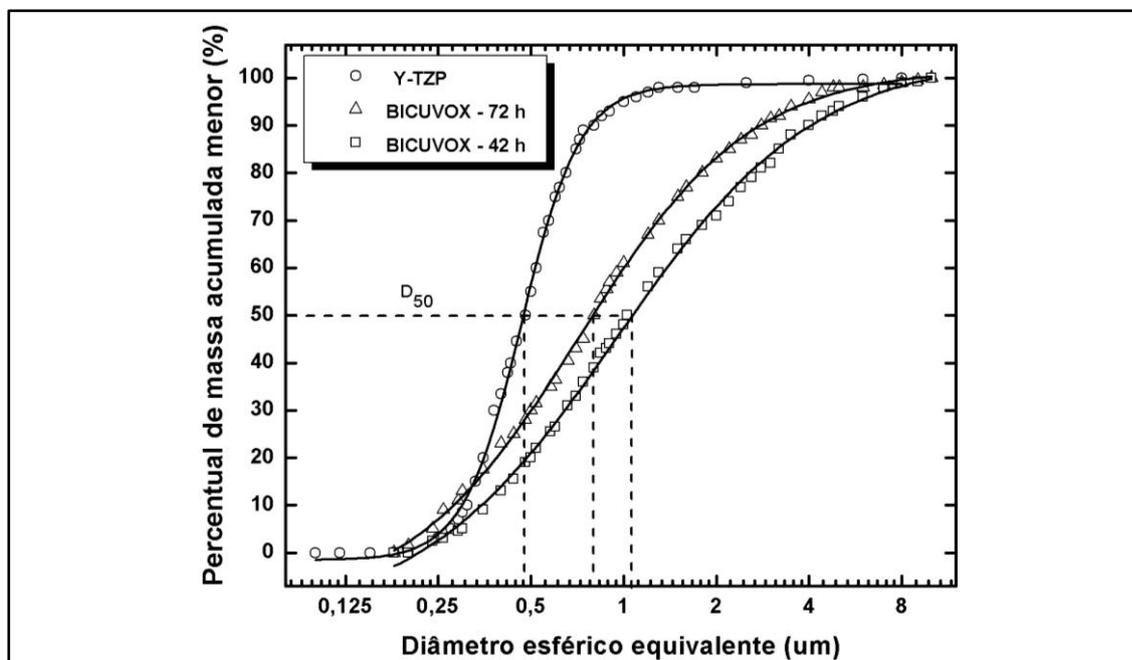


Figura 4.2 Tamanho médio de partículas caracterizado como diâmetro médio equivalente. No caso da Y-TZP, o ensaio foi realizado sem moagem do pó adquirido. Para o BICUVOX sintetizado, são apresentados resultados obtidos após moagem por 42 e 72 h.

Com as fases e distribuição de tamanho médio de partículas apropriadas, o desenvolvimento dos compósitos foi feito por meio de sinterização por formação de fase líquida e sinterização no estado sólido. Na sinterização por

formação de fase líquida, utilizada em compósitos com concentração de BICUVOX menor ou igual a 50%, uma característica importante é o ângulo de contato do BICUVOX.

Na Figura 4.3, estão representadas as imagens obtidas através do monitoramento pelo goniômetro ótico. O BICUVOX não apresenta início de formação de líquido até 900 °C, no entanto em temperaturas superiores a 935 °C existe a formação de um suave menisco. A partir de 947 °C, a formação de líquido torna-se mais acentuada, e a fluidez do líquido formado aumenta. Considerando a redução da viscosidade com a elevação da temperatura, gradualmente torna-se maior a área de espalhamento BICUVOX/Y-TZP. A 955 °C, não há posterior modificação do ângulo de contato, e, nesta temperatura o ângulo de contato apresenta valor igual à 0°. Mesmo com uma grande quantidade de líquido formado, não foi possível medir o ângulo de contato antes do total molhamento a 955 °C. Durante a formação de líquido, a curvatura côncava nas laterais demonstra que o movimento do fluido não está em processo de formação de gota, mas sim, de espalhamento causado pela baixa tensão superficial e baixa viscosidade do líquido.

Levando em consideração apenas o ângulo de contato, o BICUVOX apresenta valores importantes para aditivos para formação de fase líquida. Com o ângulo de contato igual a zero, tem-se um caso ideal, no qual durante a sinterização, o líquido molha completamente as partículas sólidas, facilitando os processos de rearranjo no estado inicial da sinterização por formação de fase líquida [78].

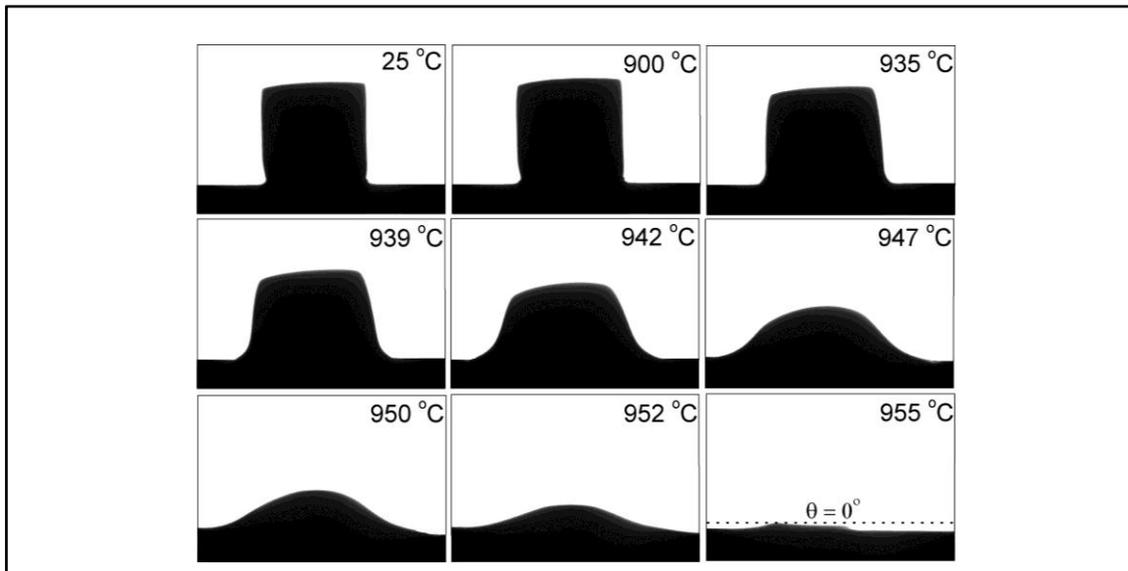


Figura 4.3 | Imagens do ensaio de ângulo de contato para uma amostra de BICUVOX (quadrado negro central) sobre uma superfície de Y-TZP. Em cada quadro é exibido a temperatura de aquisição da imagem.

Baseado no ângulo de contato, a sinterização por formação de fase líquida nos compósitos deve ser desenvolvida em uma temperatura igual ou superior a 955 °C. Determinado pela aquisição de imagens durante retração dos compósitos, Figura 4.4, a temperatura de sinterização do compósito $(Y-TZP)_{0,97}(BICUVOX)_{0,03}$ foi a 1150 °C, apresentando densidade relativa de 95% do valor teórico, sendo que a elevação em 50 °C na temperatura de sinterização não leva ao aumento na densidade relativa. Para os compósitos com concentração de BICUVOX de 20 e 50%, também sinterizados por formação de fase líquida, os valores de densidade foram consideravelmente inferiores aos valores calculados. Nestes compósitos sinterizados com fase líquida, a divergência dos valores da densidade teórica em relação aos valores medidos tende a ser maior para maiores concentrações de BICUVOX nas formulações, demonstrando uma possível interação entre as fases para formação de produtos com densidade diferente dos utilizados para os cálculos teóricos.

Os compósitos com 74, 87 e 97% de BICUVOX foram sinterizados no estado sólido. A densidade relativa obtida nestes materiais ficou na faixa de 92

a 94%, valores normalmente encontrados nas cerâmicas BIMEVOX [19]. Além do mais, como exibido na Figura 4.4, as temperaturas nos quais os ensaios de densidade foram feitos para os compósitos com 87 e 97% de BICUVOX são inferiores a temperatura indicada nos gráficos, a partir da qual a razão entre áreas ficou constante. Isso, porque houve deformações nas amostras sinterizadas nas temperaturas indicadas pelos gráficos de razão entre áreas. Sem dúvida, este deslocamento de temperaturas é causado por diferenças nos controladores de temperatura do goniômetro ótico em relação ao forno utilizado para sinterização das amostras.

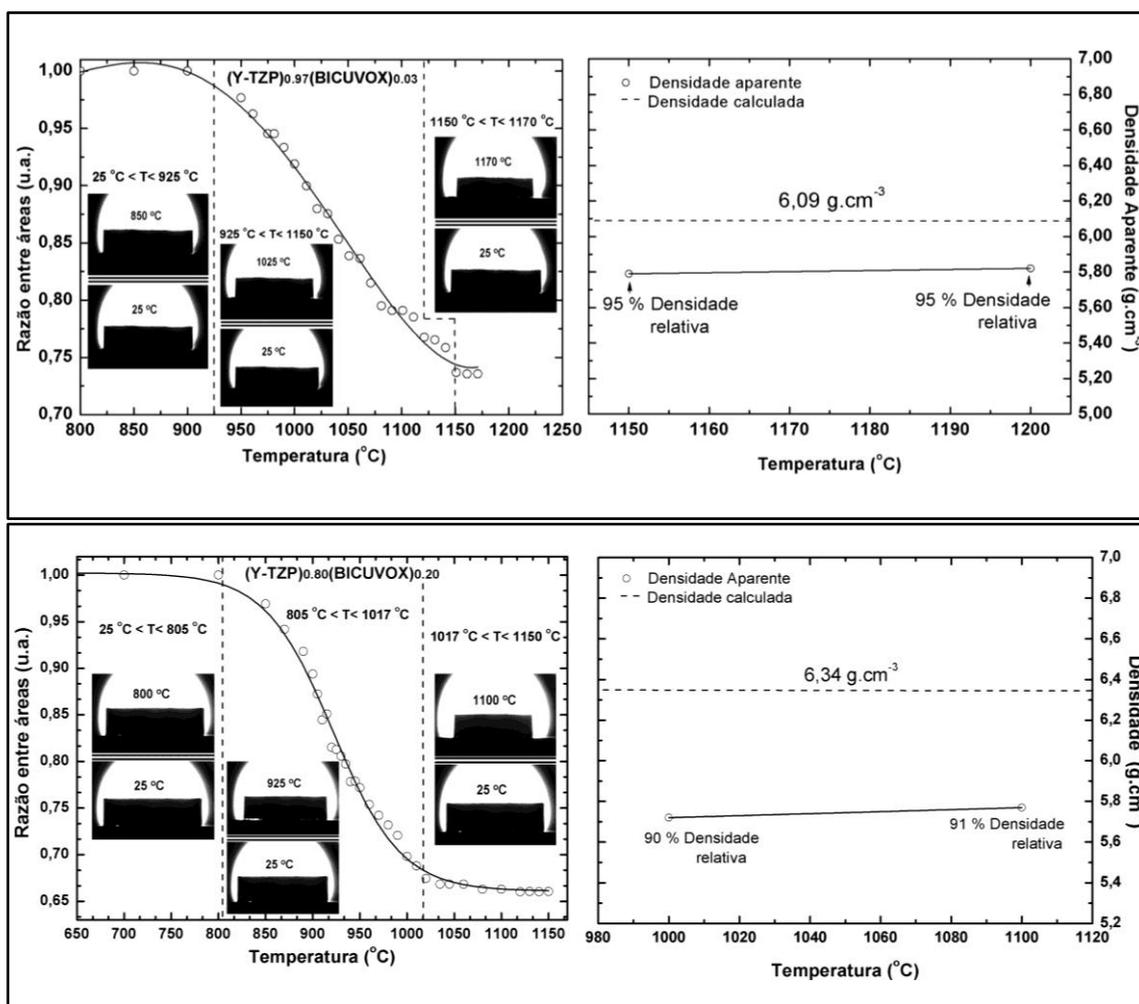


Figura 4.4 | Imagens obtidas durante o monitoramento da retração dos compósitos em função da temperatura. Para cada composição, após não ser observado mais retração, foi avaliado a densidade aparente e determinado à temperatura de sinterização.

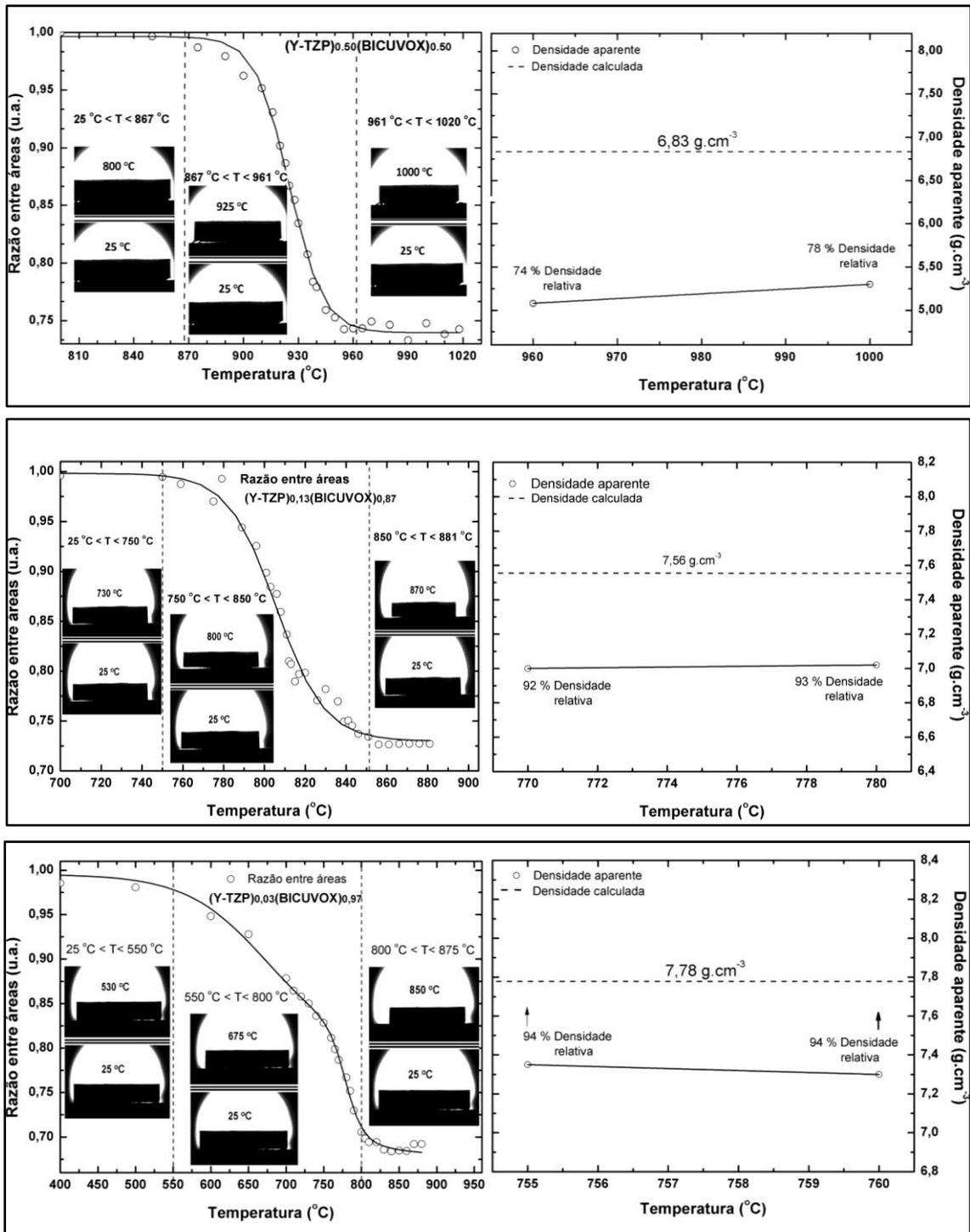


Figura 4.4 (Continuação).

Elevada densidade relativa é uma das características necessárias para condutores de íons de oxigênio. Dos compostos sinterizados por formação de fase líquida, apenas o composto (Y-TZP)_{0.97}(BICUVOX)_{0.03} apresenta valor de

densidade próximo ao que seria esperado pelo cálculo teórico. Diferentemente, a sinterização no estado sólido mostrou-se ser mais efetiva para obtenção de compósitos densos, sem influência da concentração de BICUVOX. O programa de sinterização final determinado para cada compósito é apresentado na Figura 4.5.

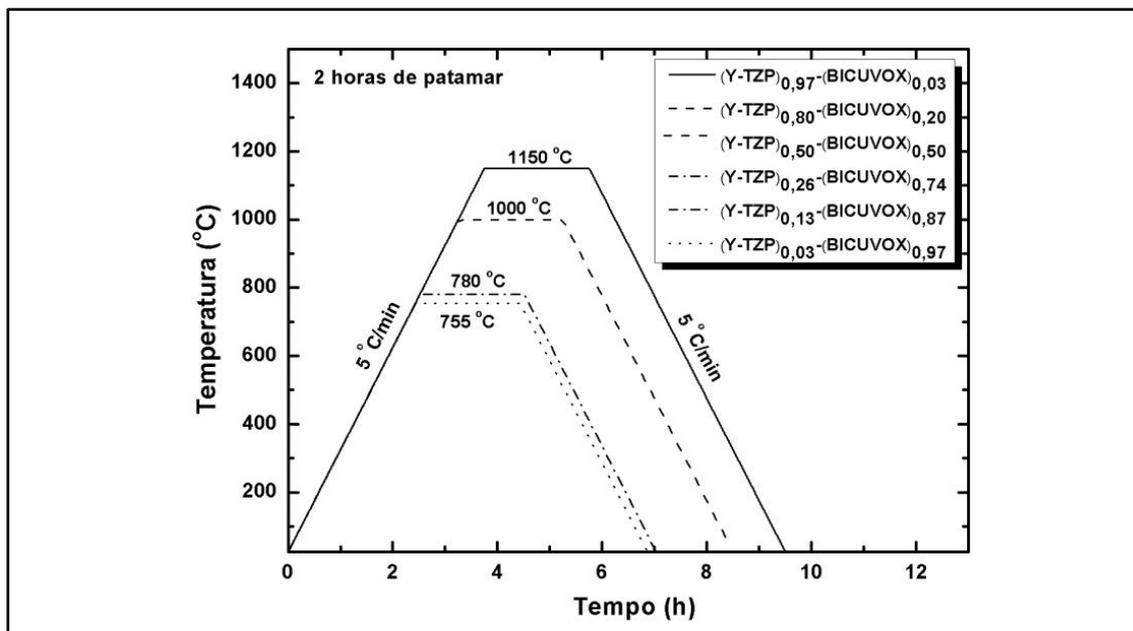


Figura 4.5 Ciclos de queima para todos os compósitos. Estes programas foram definidos a partir dos valores de densidade relativa e estabilidade dimensional nos ensaios prévios de queima para cada composição, como exibido anteriormente na Figura 4.4.

4.2 Reações entre fases

É importante que as fases originais do compósito sejam conservadas, pois suas propriedades de interesse normalmente são reduzidas com reações e transformações de fases nos compósitos. Os difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados são exibidos na Figura 4.6. Nos compósitos com concentração de BICUVOX $\geq 20\%$, a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ é conservada, com base na intensidade de emissão do plano cristalográfico (103). No caso da Y-TZP, existe uma redução da intensidade de emissão no plano cristalográfico

(101) da estrutura tetragonal, e um aumento de emissão dos planos da fase monoclinica (111) e $(\bar{1}11)$. A fase monoclinica surge a partir da desestabilização da $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$. Nestes casos a extensão de desestabilização, calculada pela fração em volume de fase monoclinica, Tabela 4.1, aumenta com a adição de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ nos compósitos, crescendo na ordem $x=0,50>0,20>0,03$. No compósito $(\text{Y-TZP})_{0,50}(\text{BICUVOX})_{0,50}$, sinterizado a 1000 °C, a extensão da desestabilização chegou a 86% em volume de fase monoclinica. Não obstante, a desestabilização é acompanhada pela formação do vanadato de ítrio (YVO_4).

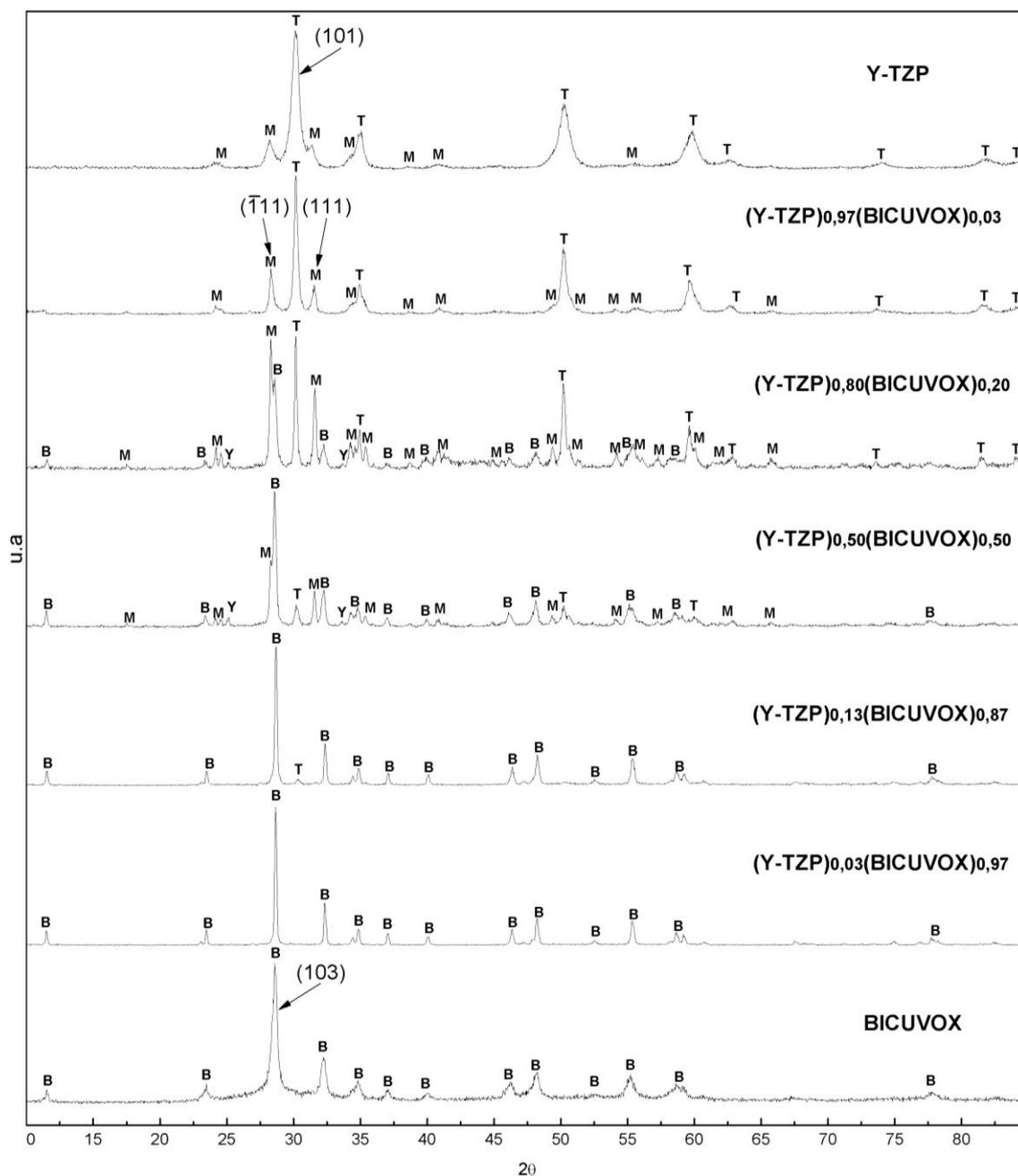


Figura 4.6 Difração de raios X para os compósitos sinterizados, além dos pós BICUVOX e Y-TZP. As letras representam as fases: (B)- γ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, (Y)- YVO_4 , (T)- ZrO_2 tetragonal e (M)- ZrO_2 monoclinica. O difratograma do compósito com 74% de BICUVOX não é apresentado devido à semelhança com o difratograma do compósito $(\text{Y-TZP})_{0,13}(\text{BICUVOX})_{0,87}$.

Tabela 4.1 | Concentração em volume de zircônia monoclinica, também descrito como extensão de desestabilização da zircônia tetragonal. Os valores de condutividade elétrica a 500 e 600 °C para os compósitos que apresentaram reações também são exibidos.

Compósitos	v_m (%)	σ (S.cm ⁻¹)	
		500 °C	600 °C
(Y-TZP) _{0.97} (BICUVOX) _{0.03}	41	4.41x10 ⁻⁶	1.32x10 ⁻⁵
(Y-TZP) _{0.80} (BICUVOX) _{0.20}	67	2.14x10 ⁻⁶	3.86x10 ⁻⁶
(Y-TZP) _{0.50} (BICUVOX) _{0.50}	86	6.23x10 ⁻⁷	4.57x10 ⁻⁶

A desestabilização da zircônia tetragonal e formação de YVO₄, explica a divergência da densidade medida com a teórica, ao passo que o resultado destas transformações de fases e reações não são consideradas no cálculo da densidade teórica. Como visto o compósito (Y-TZP)_{0.50}(BICUVOX)_{0.50} que apresentou maior diferença entre as densidades medida e teórica é também o que apresenta maior extensão de desestabilização da zircônia tetragonal.

Conforme as imagens dos compósitos (Y-TZP)_{0.50}(BICUVOX)_{0.50} e (Y-TZP)_{0.80}(BICUVOX)_{0.20}, onde a extensão de desestabilização foi elevada, Figura 4.7, a fase γ -Bi₄V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7} (região clara) fica preferencialmente localizada entre os cristais de zircônia monoclinica e vanadato de bismuto formados. Além do mais, a desestabilização é seguida de um excessivo crescimento de cristais de ZrO₂ monoclinica. Embora o tamanho médio de partículas do pó inicial de Y-TZP seja de 0,48 μ m, como pode ser observado na Figura 4.7 (a) a zircônia monoclinica resultado do processo de desestabilização apresentou cristais com até 7 μ m de comprimento.

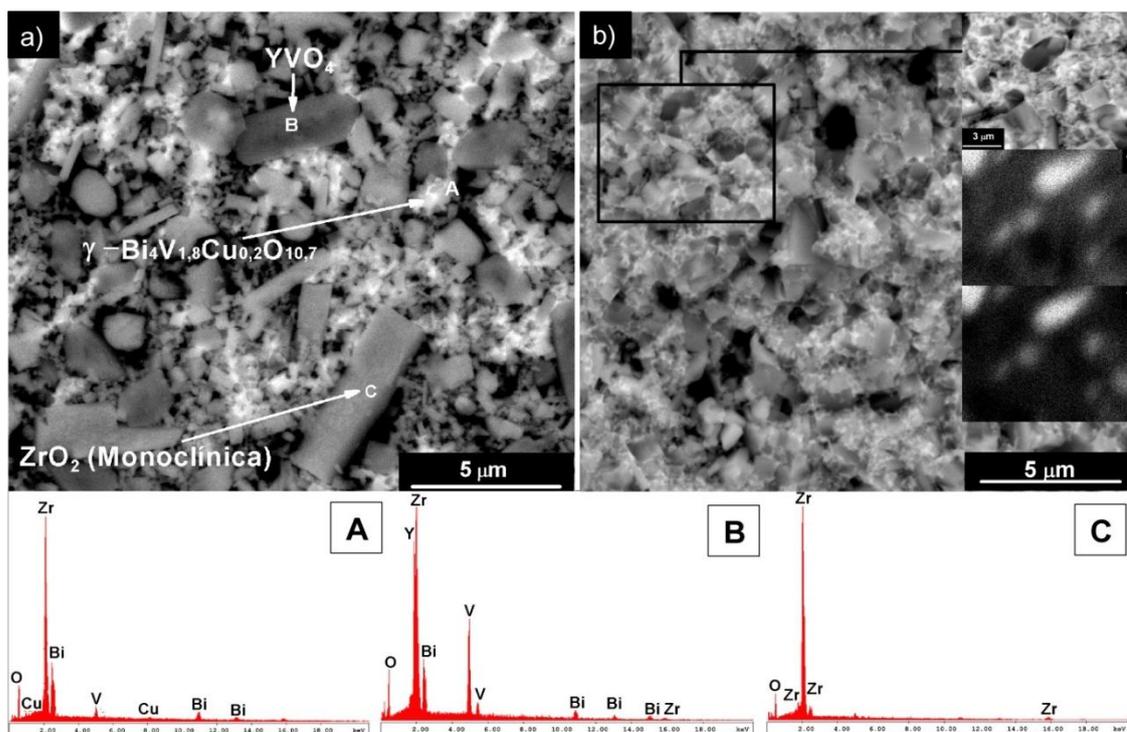


Figura 4.7 Micrografias por elétrons retroespalhados dos compósitos (a) $(Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50}$ e (b) $(Y-TZP)_{0,80}(BICUVOX)_{0,20}$. São exibidas análises químicas pontuais e o mapa químico elementar, mostrando que as regiões de alta concentração de vanádio e ítrio são coincidentes.

Como visto na Figura 4.7, as regiões ricas em vanádio são as mesmas regiões nas quais é encontrada elevada concentração de ítrio. Estas são regiões de nucleação e crescimento de YVO_4 . Neste Compósito durante a fusão do BICUVOX, existe espalhamento do líquido suficientemente para envolver todas as partículas de Y-TZP e acelerar a cinética de reação dos cátions na fase líquida, promovendo alta difusividade destes íons. Estas regiões de alta densidade de V e Y, são formadas pela reação entre $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ e $t-Zr_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}$ gerando YVO_4 e ZrO_2 monoclinica como detectado por difração de raios X. A cinética para formação de vanadato de ítrio e desestabilização da zircônia é acelerada em temperaturas superiores a 1000 °C. Existe um extensivo crescimento dos cristais de vanadato de ítrio, como observado na Figura 4.8, quando a temperatura é elevada de 1000 para 1200 °C no compósito $(Y-TZP)_{0,80}(BICUVOX)_{0,20}$. Os cristais de YVO_4 crescem

até 10 μm , e estes grandes cristais modificam o aspecto superficial das amostras.

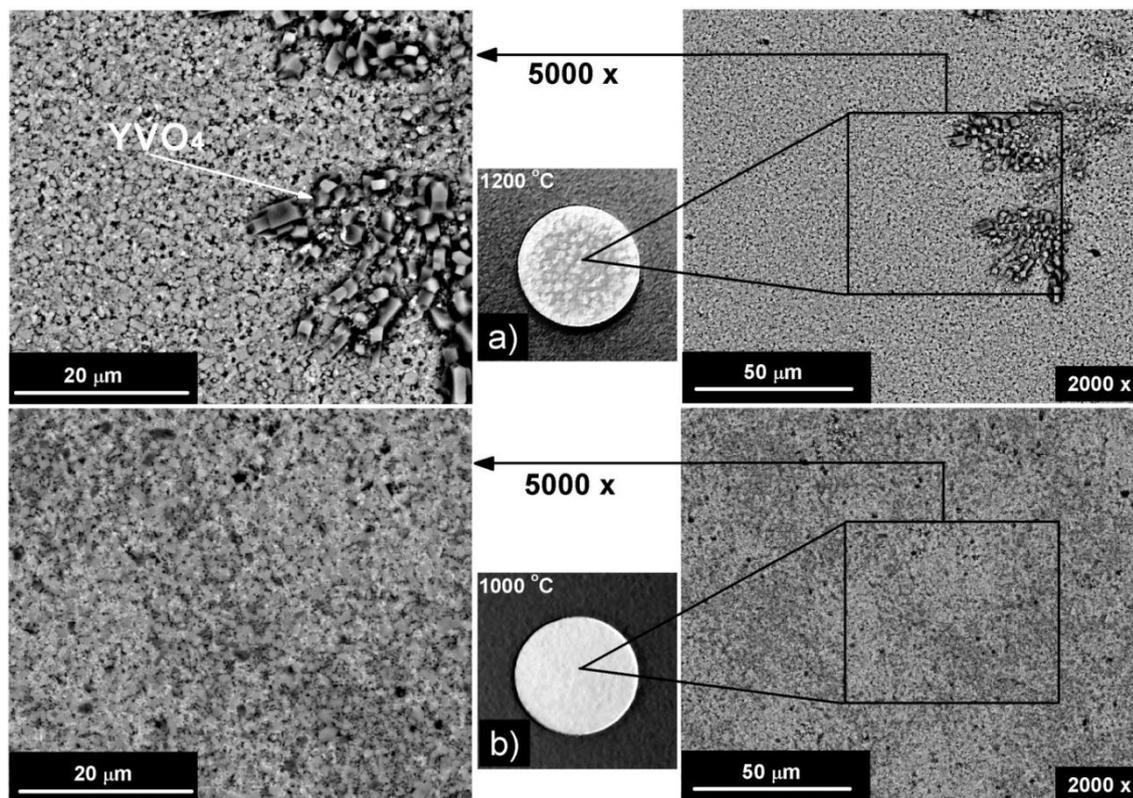
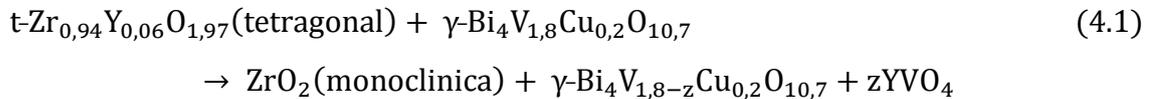


Figura 4.8 | Imagens do compósito $(\text{Y-TZP})_{0,80}(\text{BICUVOX})_{0,20}$, mostrando o efeito da temperatura no crescimento dos cristais de YVO_4 . A exposição a 1200 °C (a) leva a modificação da cor superficial em relação à amostra sinterizada a 1000 °C (b) devido ao aumento do tamanho dos cristais de YVO_4 .

A formação de vanadato de írio e desestabilização da zircônia tetragonal pode ser avaliada por meio da Reação 4.1. O composto $\text{YO}_{1,5}$, responsável pela estabilização da zircônia tetragonal, reage com o $\text{VO}_{2,5}$ da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, para formação de YVO_4 . O vanadato de írio é termodinamicamente favorável, quando ítria e vanádia reagem, Reação 4.2 [66, 67]. A remoção do cátion estabilizador da zircônia (Y^{3+}) resulta em consequente transformação da fase tetragonal para monoclinica. Estudos sobre corrosão em cerâmicas para barreiras térmicas têm demonstrado que não ocorre desestabilização da zircônia tetragonal através da reação com

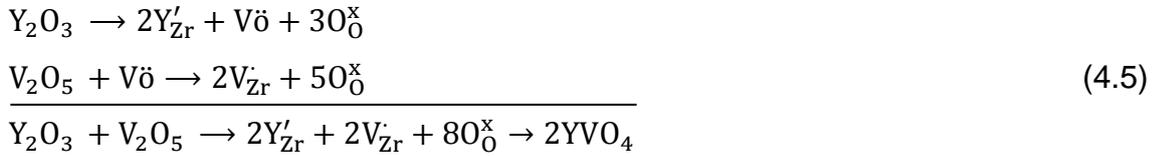
vanádio em temperaturas inferiores a 800 °C. Contudo, a massiva difusão de íons V^{5+} a 800 °C já é suficiente para desenvolvimento de cristais de YVO_4 nesta temperatura [66, 67].



No nível atômico, a precipitação do YVO_4 pode ser relacionada como um fenômeno de interação entre íons dopantes. Recentemente, pesquisas sobre co-dopagem em ZrO_2 com íons M^{5+} e M^{3+} , demonstraram que quando M^{5+} substitui o Zr^{4+} à carga negativa da substituição do M^{3+} [M'_{Zr}] será diretamente compensada pela carga positiva gerada pelo M^{5+} [M^+_{Zr}], o que implica que as vacâncias de oxigênio não serão formadas e a eletroneutralidade pode ocorrer sem criação de defeitos [69, 72, 87]. Considerando as vacâncias de oxigênio geradas durante a dopagem de ZrO_2 com Y_2O_3 (Equação 2.22) quando V^{5+} disponibilizado pelo $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ difunde na estrutura da $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ substituindo os íons de zircônio, haverá um consumo destas vacâncias de oxigênio inicialmente existentes pela presença de ítrio, Equação 4.3. A eletroneutralidade do cristal exige que a somatória da carga de todos os defeitos pontuais seja nula, Equação 4.4. Uma limitação na quantidade de V^{5+} nas posições de Zr^{4+} existirá pelo fato de que a substituição $V^{5+} \rightarrow Zr^{4+}$ ocorre somente enquanto existir vacâncias de oxigênio, convergindo para mesma concentração de cátions substitucionais [Y'_{Zr}] = [V^-_{Zr}]. Quando a equimolaridade para os dois cátions substitucionais for alcançada, Equação 4.5, e todas as vacâncias de oxigênio geradas por [Y'_{Zr}] forem consumidas por [V^-_{Zr}], será possível a precipitação de YVO_4 a partir da estrutura da $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$, restando apenas ZrO_2 monoclinica, podendo ser verificada pela concordância entre as Equações 4.1 e 4.5.



$$2[V\ddot{o}] + [V_{Zr}'] - [Y_{Zr}'] = 0 \quad (4.4)$$



O fenômeno de precipitação de YVO_4 com remoção de Y^{3+} da estrutura da zircônia é indesejável para os compósitos $(Y-TZP)_{1-x}(BICUVOX)_x$, pois gera expansão estrutural causada pela transformação tetragonal \rightarrow monoclinica, além de tensões adicionais gerados pelo crescimento dos cristais de YVO_4 [66, 67]. Os cristais de YVO_4 tiveram excessivo crescimento com a elevação da temperatura, como observado pela análise microestrutural, Figura 4.8. Se for desenvolvida a partir da Equação 4.5, a constante de equilíbrio (K) para a reação de precipitação do vanadato de ítrio, Equação 4.6, onde (k) é a constante de Boltzmann e (Δh) a entalpia de precipitação, mostra que em equilíbrio, quando a atividade (α) do YVO_4 é constante, a concentração de ítrio nas posições da zircônia, $[Y_{Zr}']$, irá diminuir com a elevação da temperatura (T), Equação 4.7.

Assim, a redução da solubilidade do ítrio na estrutura da zircônia durante a Reação 4.1, que ocorre com a elevação da temperatura, tem efeito não apenas no aumento gradual de desestabilização, mas também consequência no tamanho dos cristais de YVO_4 , Figura 4.8.

$$K^{-1} = \frac{[V_{Zr}'] \cdot [Y_{Zr}']}{\alpha YVO_4} \propto \exp\left(\frac{\Delta h}{kT}\right) \quad (4.6)$$

$$[Y_{Zr}'] \propto \exp\left(\frac{\Delta h}{2kT}\right) \quad (4.7)$$

Outro esquema para avaliar a interação entre as fases $\gamma\text{-Bi}_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ e $t\text{-Zr}_{0,94}Y_{0,06}O_{1,97}$ é exibido na Figura 4.9. Neste caso, o efeito causado pela precipitação de YVO_4 e consequente desestabilização da zircônia tetragonal foi investigado em uma junção interfacial; BICUVOX/Y-TZP. Como exibido, existe

uma zona de reação com tamanho $>10\ \mu\text{m}$, formada principalmente por Zr, com traços de elementos como Bi, V e Cu. A zona de reação apresenta porosidade e desordem maior que nas vizinhanças, causadas principalmente pela expansão na transformação da ZrO_2 tetragonal para monoclínica, seguindo o mesmo princípio da Reação 4.1.

Notavelmente, tanto a formação de YVO_4 como a transformação de fase na zircônia terão efeitos perceptíveis nas propriedades elétricas dos compósitos.

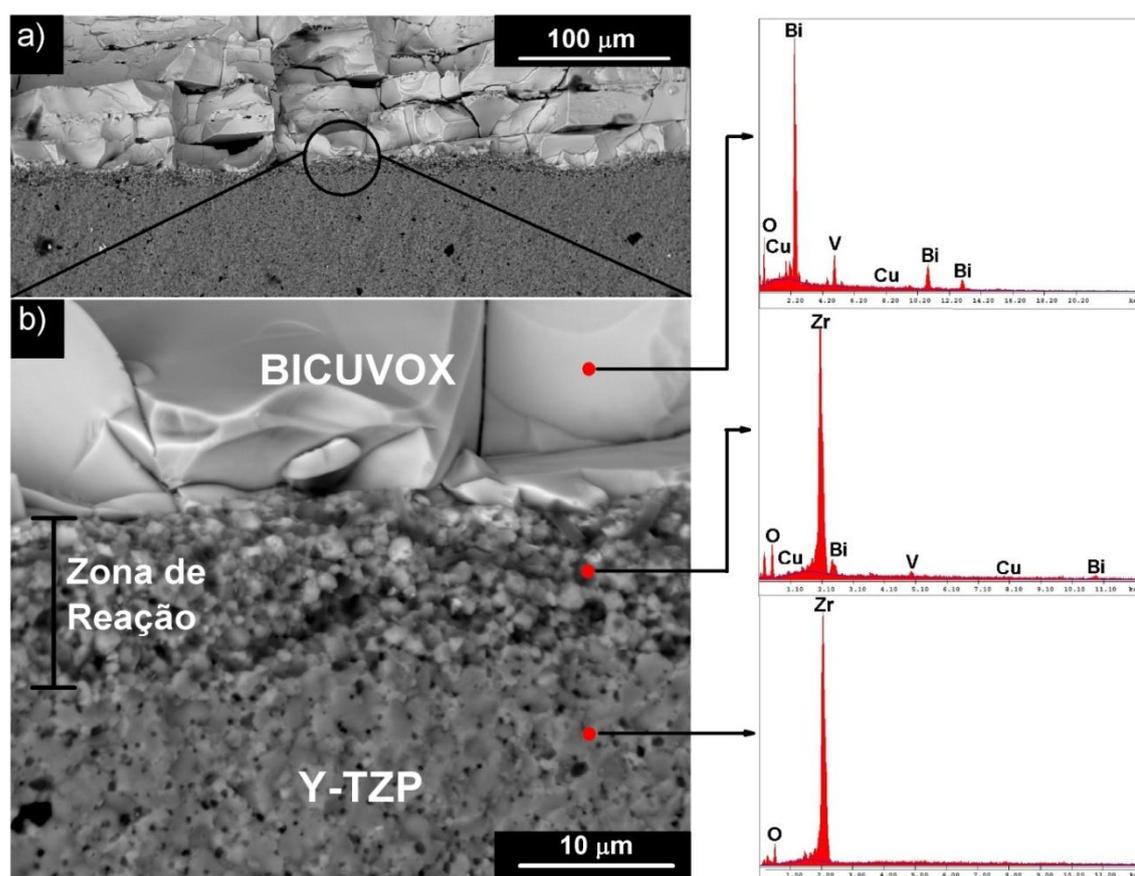


Figura 4.9 Zona de reação causada pela interação entre camadas de BICUVOX e Y-TZP. Esta interface foi obtida seguindo o procedimento especificado para a avaliação do ângulo de molhamento, onde uma amostra de BICUVOX sobre uma placa de Y-TZP foi aquecida até 1000 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, sem patamar.

Como anteriormente exibido na Tabela 4.1, os compósitos com elevada fração de zircônia monoclinica, traduzido como alta concentração de YVO_4 , indicam que a formação de vanadato de ítrio é acompanhado de redução da condutividade elétrica total. Nos espectros de impedância, Figura 4.10, a 500 °C, o maior semicírculo é encontrado no compósito $(Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50}$, no qual é observado elevada presença de YVO_4 . No entanto, o efeito relacionado ao YVO_4 é mais pronunciado em baixas temperaturas, comparativamente entre 500 e 600 °C. Estes valores de resistência elétrica estão em concordância com o consumo de $[V_{\ddot{O}}]$ durante a nucleação de YVO_4 da matriz de ZrO_2 , Equação 4.5, como previamente proposto. No entanto, não apenas a redução da concentração de vacâncias de oxigênio pode ser relacionada ao aumento da resistividade nos compósitos majoritariamente formados por Y-TZP. É provável que o efeito bloqueante exercido pelas interfaces das fases formadas durante as reações e transformações seja a principal causa deste aumento de resistividade. A energia de ativação não apresenta modificações significativas para os diferentes compósitos com elevada extensão de desestabilização e formação de YVO_4 , tendo valor aproximado de 0,9 eV, Figura 4.11.

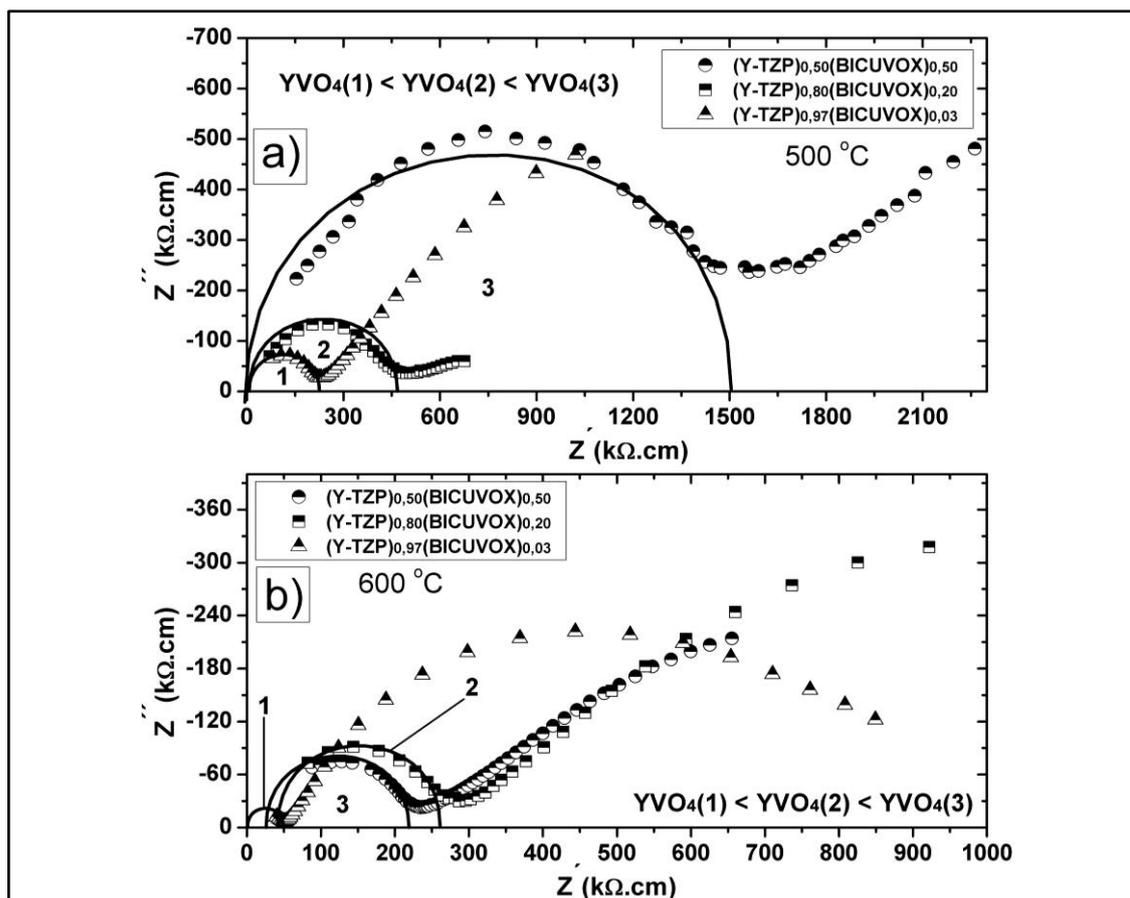
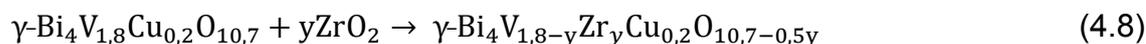


Figura 4.10 | Espectros de impedância dos compostos a 500 °C (a) e 600 °C (b) demonstrando que o aumento da resistência elétrica está principalmente relacionado à formação de YVO_4 , consequência da desestabilização da zircônia tetragonal.

Outro fato, como observado nos resultados de difração de raios X na Figura 4.6, a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ mesmo com perda de vanádio durante a precipitação de YVO_4 (z na Equação 4.1) é estável, não sofrendo decomposição em outro subóxido com menor teor de V_2O_5 . A estabilidade do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, mesmo com deficiência de $VO_{2,5}$, pode ser compreendida se for considerada a substituição de posições de vanádio por zircônio. Quando ocorre substituição de $Zr^{4+} \rightarrow V^{5+}$ em $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, tem-se a formação de um vanadato de bismuto codopado com cobre e zircônio, ao passo que (y) na Equação 4.8 deve ter valor próximo a (z) na Equação 4.1.



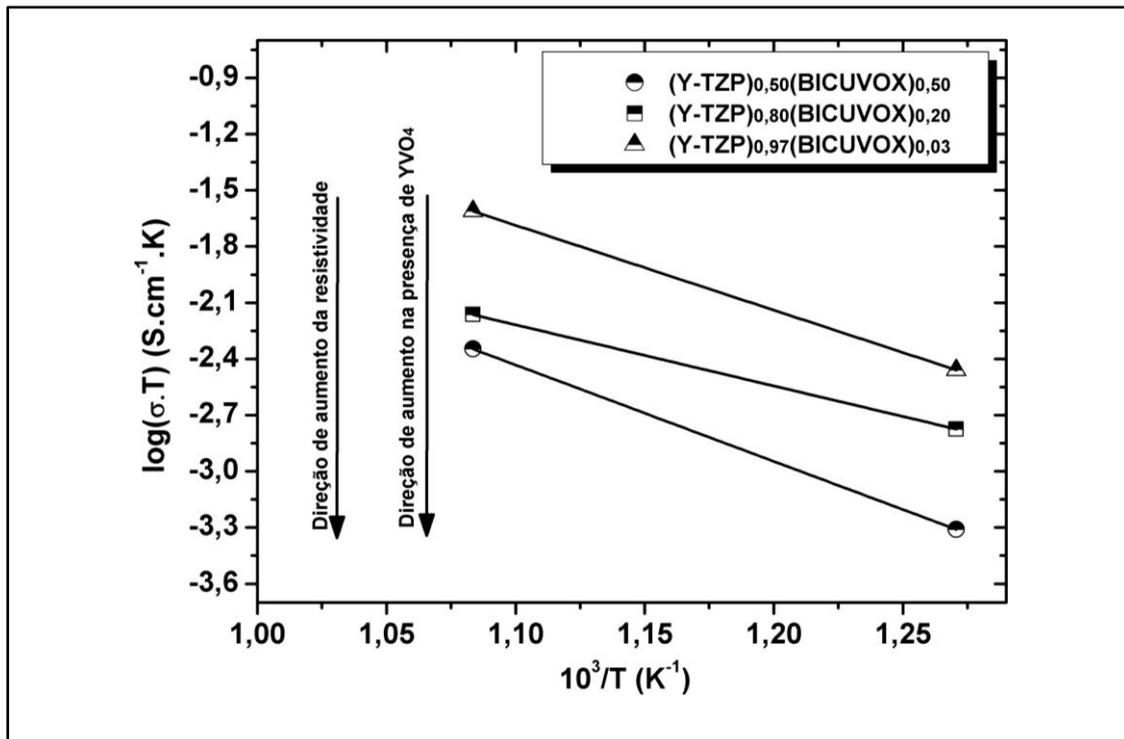
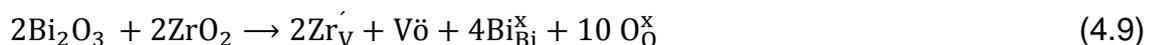


Figura 4.11 Gráficos de Arrhenius para os compósitos com 50, 20 e 3% de BICUVOX. A condutividade diminui para os compósitos à medida que a extensão de desestabilização e formação de vanadato de ítrio aumenta.

Pesquisas demonstram que a 840 °C, já é possível a formação de vanadato de bismuto dopado com zircônio, BIZRVOX [76]. Esta incorporação de cátions de Zr^{4+} explica a não dissociação do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ mesmo com perda de vanádio. Na dopagem com Zr^{4+} , Equação 4.9, a concentração de vacâncias de oxigênio é menor que a dopagem com Cu^{2+} , para uma mesma concentração atômica, $[V_{\text{O}}] = 0,5[Zr'_{\text{V}}]$ e $1,5[\text{Cu}''_{\text{V}}]$, sendo que a condutividade iônica do BIZRVOX é inferior ao valor da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ [73].



Por outro lado, os compósitos com 74, 87 e 97% de BICUVOX, que foram sinterizados no estado sólido, não apresentaram as reações observadas nos compósitos sinterizados na presença de fase líquida. Por exemplo, no compósito $(\text{Y-TZP})_{0,13}(\text{BICUVOX})_{0,87}$ sinterizado a 780 °C, as fases $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e a zircônia tetragonal estão presentes na microestrutura

sem reação e transformação de fases, Figura 4.12. Na micrografia, a fase $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ fica preferencialmente localizada nos contornos de grão da matriz de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. Os átomos de Bi, Cu e V, detectados na análise elemental das partículas de $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ com EDS, são originados do volume de interação ocasionado pela penetração do feixe de raios X na amostra e captura de sinal da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ das vizinhanças. Portanto, na sinterização no estado sólido as fases serão mantidas, sem formação de YVO_4 e desestabilização da zircônia tetragonal.

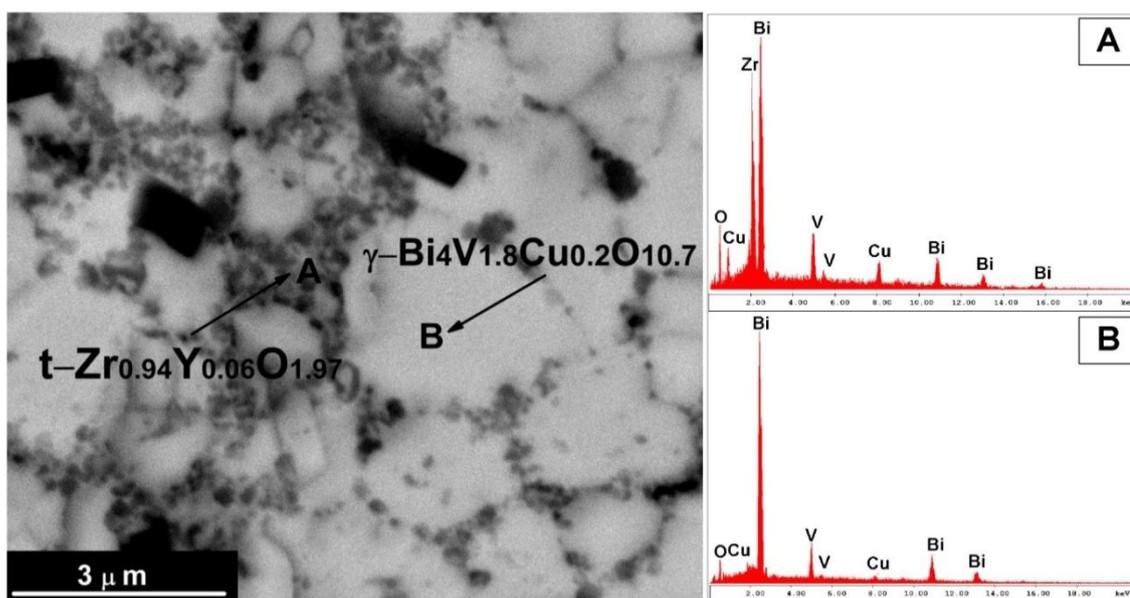


Figura 4.12 | Micrografia por elétrons retroespalhados do compósito $(\text{Y-TZP})_{0,13}(\text{BICUVOX})_{0,87}$, e análise química (EDS) das fases $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ (A) e $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ (B).

Como determinado, embora o baixo ângulo de contato encontrado no BICUVOX seja uma característica importante em aditivos para formação de fase líquida, os compósitos sinterizados com este método apresentaram reações e transformações de fase. A desestabilização da zircônia tetragonal para monoclinica, formação de YVO_4 e possível incorporação de íons de zircônio no BICUVOX, introduz uma série de defeitos microestruturais e resistências elétricas que impedem o uso dos compósitos com percentual de $\text{Y-TZP} \geq 50\%$ como condutores de íons de oxigênio. Pelo contrario, os compósitos sinterizados em temperaturas inferiores a precipitação de YVO_4 e

difusão de Zr^{4+} na estrutura do BICUVOX, demonstram ser potencialmente aplicáveis, e suas propriedades são o tema de estudo da próxima seção.

4.3 Propriedades dos compósitos

4.3.1 Inibição de crescimento de grão e propriedades mecânicas

O efeito da redução do tamanho dos grãos com o aumento da concentração de Y-TZP nos compósitos sinterizados no estado sólido é exibido na Figura 4.13. É possível observar que para o BICUVOX, Figura 4.13 (a), existe crescimento de grão anômalo, visível pelo fato da existência de grãos com tamanhos consideravelmente superiores a outros, tendo grãos com algumas de suas dimensões maiores que $30\ \mu\text{m}$. Também, pode ser notada a ocorrência de poros no interior dos grãos. A elevada mobilidade dos contornos de grão no BICUVOX não é restringida quando encontra um poro no estágio de coalescência. Estes poros no interior não são termodinamicamente suscetíveis à remoção após a introdução no interior do grão. Muitas propriedades do BICUVOX são determinadas por esse crescimento anômalo de grãos, como as propriedades mecânicas, além de transformações de fases.

De modo contrário, o crescimento de grãos anômalo é consideravelmente minimizado nos compósitos com 97 e 87% de BICUVOX, Figura 4.13 (b) e (c) respectivamente. Porém, no compósito $(Y-TZP)_{0,03}(BICUVOX)_{0,97}$, embora esse efeito ocorra, a concentração de Y-TZP não é suficiente para envolver todos os grãos de BICUVOX. No entanto, adicionando 13% de Y-TZP, uma grande parte dos grãos de BICUVOX encontram-se envoltos por uma região de zircônia, visualizada pelo contraste na imagem com sinal de elétrons retroespalhados, Figura 4.13. Quanto maior a concentração de zircônia nos compósitos, menor e mais homogêneos tornam-se os grãos de BICUVOX.

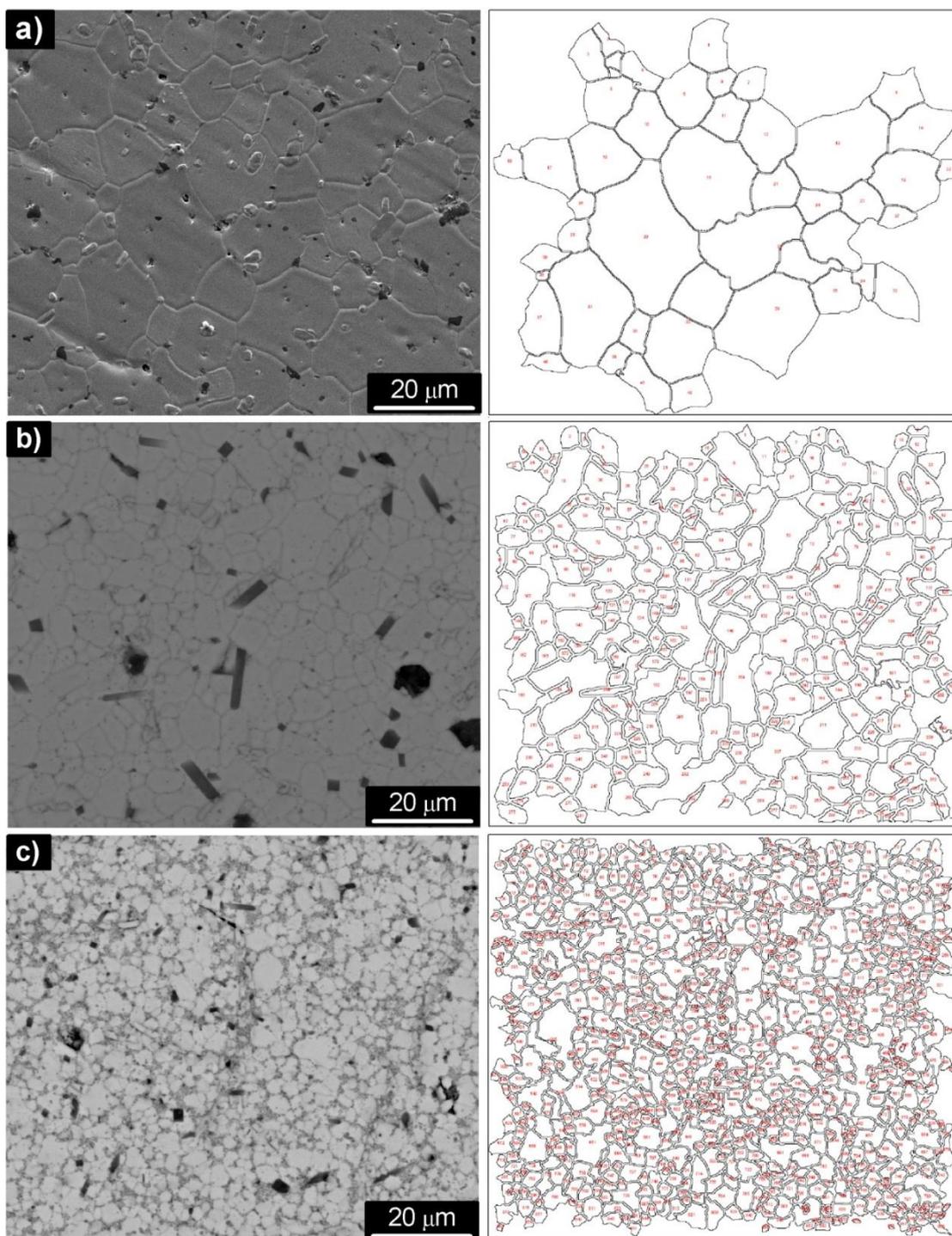


Figura 4.13 (a) Micrografia do BICUVOX com sinal SE, (b) $(\text{Y-TZP})_{0,03}(\text{BICUVOX})_{0,97}$ com sinal BSE e, (c) compósito $(\text{Y-TZP})_{0,13}(\text{BICUVOX})_{0,87}$ com sinal BSE. Ao lado de cada micrografia é exibido a imagem obtida com auxílio do *software* ImageJ. Com sinal de elétrons retroespalhados, as regiões de contraste claro são formadas pela fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$.

A redução no tamanho médio de grãos nos compósitos com aumento da concentração de Y-TZP pode ser compreendida pela relação de Zener [88]. A teoria considerada que finas partículas de uma segunda fase randomicamente dispersas em uma matriz policristalina são insolúveis e imóveis. Ao passo que, se houver um número considerável de partículas, os contornos de grão estarão presos e a mobilidade dos contornos durante os processos de crescimento de grão será consideravelmente reduzida.

Quantitativamente, o modelo descrito pela relação de Zener, assume que as partículas são de um único tamanho, esféricas, insolúveis, imóveis e distribuídas na matriz do policristal. Quando uma fronteira de grão atinge uma inclusão é gerada uma força contrária, e seu movimento é restringido quando comparado à microestrutura sem inclusões. Energia adicional é necessária para posterior movimento do contorno, e em equilíbrio, o tamanho médio de grãos (G) será limitado, Equação 4.10. O tamanho médio de grãos será proporcional ao tamanho das inclusões (r) e inversamente proporcional à fração volumétrica destas inclusões (f), onde (a) é um fator geométrico [89, 90].

$$G = \frac{2ar}{3f} \quad (4.10)$$

A teoria de Zener é compatível com a relação entre a fração de inclusões e o tamanho médio de grãos observados nos compósitos. No sistema (Y-TZP)_{1-x}(BICUVOX)_x deste trabalho, na Equação 4.10, o componente $2ar/3$ é constante, uma vez que o tamanho das inclusões não foi alterado. Assim, a relação de Zener se torna uma simples descrição indicando que o tamanho de grão será menor para maiores concentrações de inclusões. Conforme Figura 4.14, o tamanho médio de grãos de 8,0 μm para o BICUVOX é reduzido para um valor de aproximadamente 2,3 μm no compósito (Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}. A microestrutura resultante dos compósitos, no qual a Y-TZP fica preferencialmente nos contornos de grão, comprova que durante a sinterização, as partículas de Y-TZP restringiram a mobilidade dos contornos de grão da matriz de BICUVOX, tendo consequência no desenvolvimento de grãos menores.

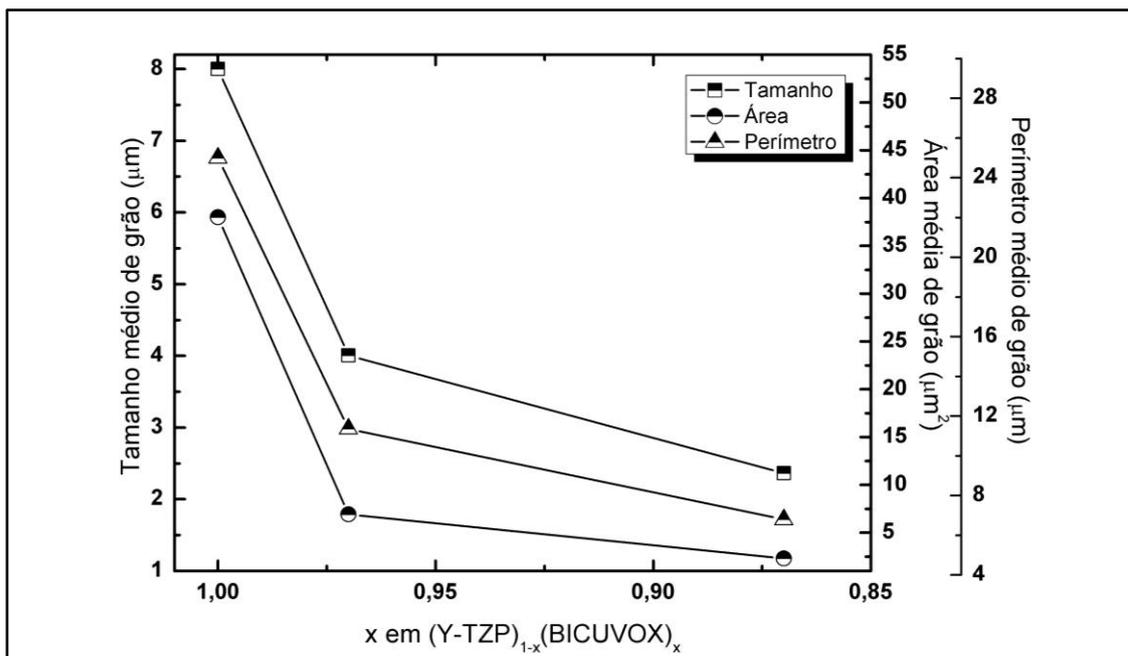


Figura 4.14 Características dos grãos em função da concentração de BICUVOX, evidenciando a relação entre a concentração de Y-TZP e características dos grãos.

As modificações observadas no tamanho médio de grãos e localização preferencial da Y-TZP nos contornos da matriz de BICUVOX têm influência significativa na dilatação térmica dos compósitos, Figura 4.15. Para baixa concentração de Y-TZP (3%) o coeficiente de expansão térmica linear (α) não é modificado, sendo aproximadamente igual ao do BICUVOX, $12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Adicional aumento na concentração de Y-TZP (13%) ocasiona a redução de α para $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A curva de tendência indica que o posterior incremento no teor de Y-TZP além de 26% não afetará de modo significativo o coeficiente de dilatação, convergindo para um valor entre 9 a $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por outro lado, como exibido para o compósito $(\text{Y-TZP})_{0,50}(\text{BICUVOX})_{0,50}$, quando ocorrem reações entre $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$, o coeficiente de dilatação é reduzido de forma abrupta, neste caso chegando a $5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A redução do coeficiente de expansão térmica linear para os compósitos deve estar associada a dois fatores. Primeiro, pelo fato do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ possuir simetria tetragonal, um monocristal desta fase deve apresentar α com valores dependentes da direção cristalográfica de medida. Como exibido na Figura 4.16, em um policristal de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ o coeficiente de expansão

macroscópico tende a ser isotrópico por representar uma média dos valores de cada direção associada a grãos com diferentes orientações. Com a diminuição do tamanho de grão, a distribuição randômica de direções cristalográficas tende a anular qualquer efeito de direcionalidade, que seriam possivelmente de maior ocorrência em grãos extensos [91]. Assim, grãos menores de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, geram coeficiente de expansão homogêneo. Segundo, a diminuição do coeficiente de expansão também está relacionado à presença de $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$, que é uma fase de menor α comparativamente ao $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. De modo aditivo, o efeito da Y-TZP é esperado reduzir o coeficiente de expansão proporcionalmente a sua concentração.

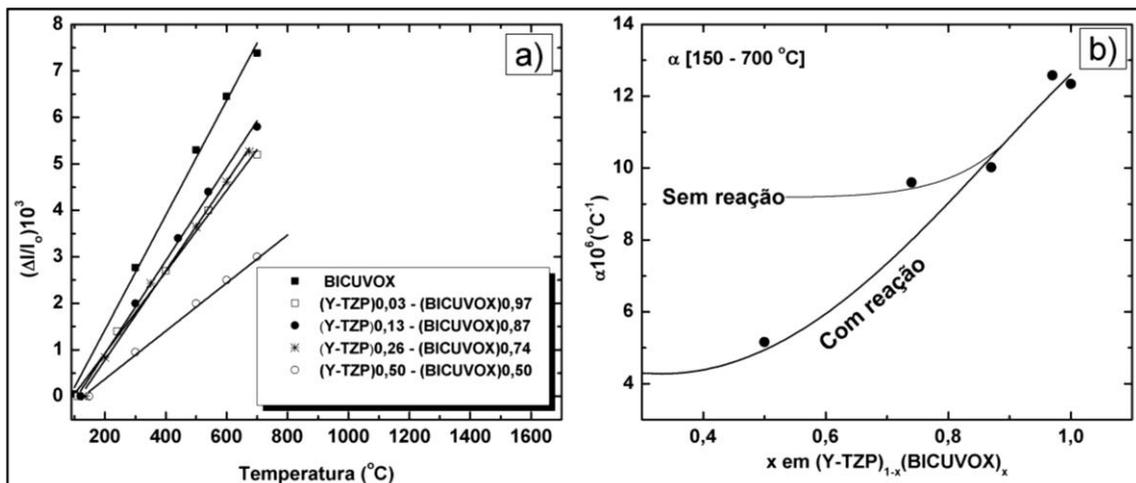


Figura 4.15 Gráficos de dilatométrica para os compósitos e o BICUVOX (a) e coeficiente de expansão térmica linear em função da concentração de BICUVOX (b). Os valores de α foram obtidos na faixa de temperaturas de 150 a 700 $^{\circ}\text{C}$.

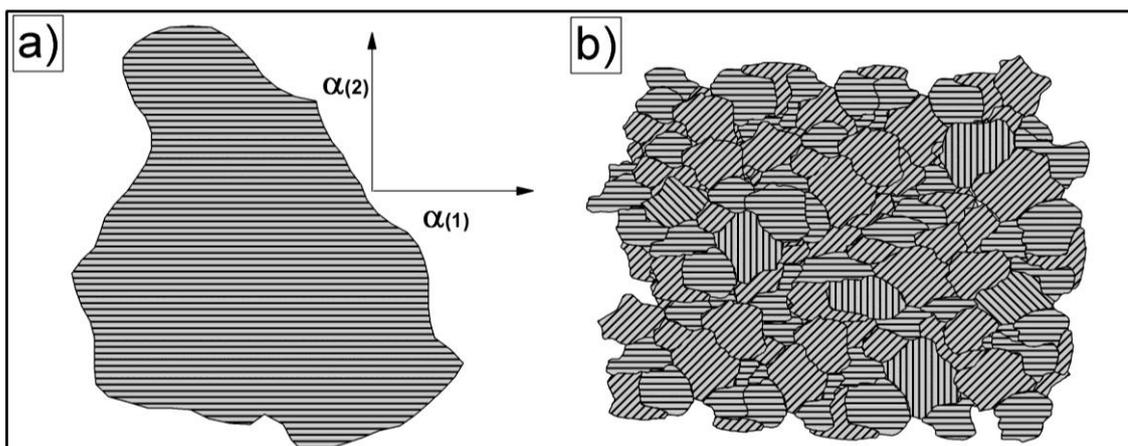


Figura 4.16 | Esquema demonstrando a relação entre o tamanho médio de grãos e o coeficiente de expansão térmica linear, em materiais de simetria não cúbica. Para um grão o coeficiente de expansão é anisotrópico (a), no entanto, a distribuição aleatória dos grãos pequenos traz isotropia a esta propriedade (b) [91].

Em partes, tanto o efeito do tamanho médio de grãos como efeito aditivo são mais pronunciado até 13% de Y-TZP, após esta concentração, a não modificação do α com o teor de Y-TZP, vem de encontro com o efeito do tamanho de grão citado anteriormente, pois, sem dúvida, devido a um limite de tamanho médio de grãos que pode ser obtido, o contínuo aumento de Y-TZP após 13% não reduz o tamanho médio de grãos consideravelmente e, portanto não introduz posterior modificação no coeficiente de expansão térmica linear.

No caso do compósito $(Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50}$, que exibiu formação de YVO_4 e desestabilização da zircônia tetragonal, o coeficiente de expansão é menor que nos compósitos sem reação, devido às transformações de fase e produtos formados. Não obstante, microtrincas e poros associados à transformação da zircônia tetragonal para monoclinica acomodam a expansão da matriz, portanto reduzindo o valor do coeficiente de expansão térmica linear.

Outra importante característica afetada pela redução do tamanho médio de grãos e distribuição de Y-TZP na matriz de BICUVOX é a resistência mecânica. Na Figura 4.17, é exibido o gráfico de resistência à tração por compressão diametral dos compósitos em função da concentração de BICUVOX. Sem adição de Y-TZP, o BICUVOX exibe um valor médio de

resistência mecânica de 10,59 MPa. A sensibilidade desta propriedade com a contínua elevação do teor de Y-TZP nos compósitos é alta. Para apenas 3% de Y-TZP, já é obtido uma resistência mecânica de 15,28 MPa. De modo similar ao coeficiente de expansão térmica linear, o contínuo aumento na concentração de Y-TZP converge tendencialmente para um platô na resistência mecânica entre os compósitos $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$ e $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$. Com 13% de Y-TZP foi encontrado uma resistência mecânica média de 23,12 MPa. No mais, o aumento para 26% de Y-TZP leva a uma resistência mecânica de 25,82 MPa, valor 144% maior que o observado para o BICUVOX, além de representar 42% do valor da resistência encontrada para Y-TZP. Os dados estatísticos do ensaio de resistência mecânica são exibidos na Tabela 4.2.

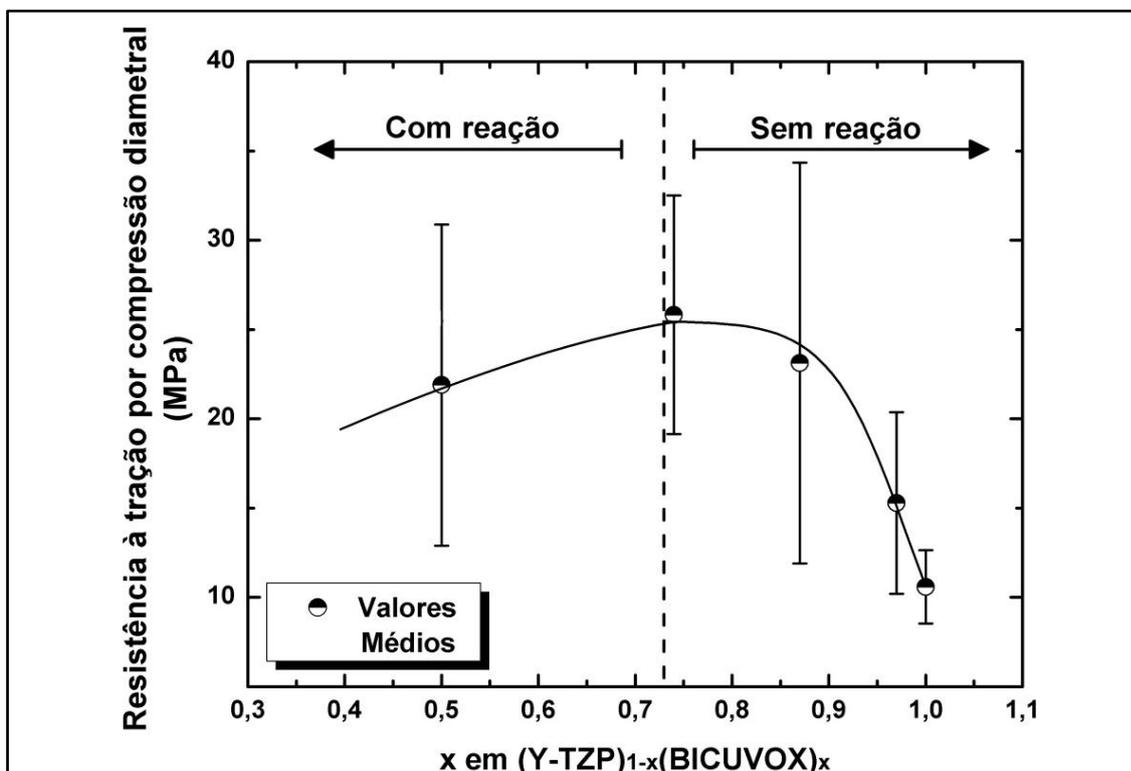


Figura 4.17 Valores de resistência à tração por compressão diametral para os compósitos em função da concentração de BICUVOX. Os valores mostrados no gráfico se referem a valores médios. As linhas verticais para cada compósito representam o desvio padrão.

Quanto aos compósitos sinterizados por formação de fase líquida, na Figura 4.17, o compósito (Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50} apresenta um valor de resistência mecânica inferior, relativo ao platô comportamental esperado nos compósitos sinterizados no estado sólido. Este compósito apresentou maior extensão de desestabilização da zircônia tetragonal → monoclínica, além de formação de YVO₄. Com isto, os defeitos microestruturais, como trincas e poros, causados pela expansão volumétrica da ZrO₂ tetragonal → monoclínica e crescimento dos cristais de YVO₄, são nocivos a resistência mecânica dos compósitos.

Tabela 4.2 | Valores estatísticos da resistência à tração por compressão diametral para os compósitos com 3, 13, e 26% de Y-TZP e o BICUVOX. Os gráficos gerados durante o ensaio são apresentados no Apêndice B.

Materiais	Média (MPa)	Desvio Padrão (\pm MPa)	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)
(Y-TZP) _{0,26} (BICUVOX) _{0,74}	25,82	6,68	16,99	32,61
(Y-TZP) _{0,13} (BICUVOX) _{0,87}	23,12	11,22	12,34	38,89
(Y-TZP) _{0,03} (BICUVOX) _{0,97}	15,28	5,08	12,21	22,87
BICUVOX	10,59	2,06	9,18	13,64

A dependência das propriedades mecânicas com o tamanho médio dos grãos ainda não é totalmente compreendida em materiais cerâmicos. Têm-se observado em materiais cerâmicos uma relação entre o aumento da resistência mecânica com a redução do tamanho médio de grão. Embora a relação de Hall-Petch, Equação 4.11, trate os contornos de grão como obstáculos para o deslocamento de discordâncias e conseqüente interferência na deformação ou fratura, pelo fato de não haver na maioria das cerâmicas suficiente mobilidade de discordâncias, a relação de Hall-Petch não pode ser usada para descrever a dependência entre as propriedades mecânicas e tamanho médio dos grãos observada nos compósitos [92]. Na equação de Hall-Petch; (σ) representa a resistência mecânica, (σ_y) é a tensão de escorregamento mais simples no cristal, (k_y) uma constante e (d) o tamanho de grão.

$$\sigma = \sigma_y + k_y d^{-1/2} \quad (4.11)$$

Nos compósitos, a resistência à tração por compressão diametral aumentou com a redução do tamanho médio de grãos, assim como seria descrito se fosse avaliado conforme relação de Hall-Petch. Por exemplo, para os compósitos com 13 e 3% de Y-TZP e o BICUVOX, os valores médios de resistência mecânica foram de 23,12, 15,28 e 10,59 MPa, para respectivos tamanhos médios de grão de 2,3, 4,0 e 8,0 μm . Ao passo que, o aumento da resistência mecânica com a redução do tamanho médio de grão e aumento da concentração de Y-TZP pode ser interpretado por dois aspectos:

- I. A microestrutura dos compósitos é formada por grãos pequenos de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ quando comparado aos grãos encontrados no BICUVOX. Caso estejam presentes tanto no compósito como no BICUVOX defeitos intensificadores de tensão, no caso do BICUVOX, pelo crescimento anormal dos grãos é provável que este defeito se encontre no interior de um grão. Uma vez que a tenacidade à fratura do interior do grão é inferior à tenacidade nos contornos [93 - 95], durante a propagação, o defeito no BICUVOX irá sofrer apenas a tenacidade de alguns poucos contornos de grão. Porém, se a falha estiver em uma região de alta densidade de contornos, caso dos compósitos, o crescimento da falha é dificultado, pois na propagação de certo defeito, ocorre grande exposição à tenacidade a fratura dos contornos. Por este fato, a resistência à propagação da falha será maior à medida que ela se depare com contornos, ou seja, maior nos compósitos que apresentam menor tamanho médio de grãos. Como pode ser visto na Figura 4.18 (a), uma imagem da região de fratura no BICUVOX, apresenta uma série de microdefeitos que podem atuar como concentradores de tensões durante a aplicação de carga.
- II. Uma das características da zircônia é seu efeito tenacificante quando utilizado como uma fase dispersa em uma matriz de outro componente. Na imagem de fratura do compósito $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$, Figura 4.18 (b), pode ser observado que os grãos de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ estão envolvidos em

uma zona de alta concentração de partículas de Y-TZP. O aumento de resistência associado a esta microestrutura, é descrito pela tenacificação na transformação martensítica da estrutura tetragonal para monoclínica quando um defeito propaga-se na matriz de BICUVOX e atinge os contornos, como descrito na seção 2.3.1. Assim, o aumento da resistência mecânica com incremento de Y-TZP pode ter certa relação com esta propriedade tenacificante da zircônia.

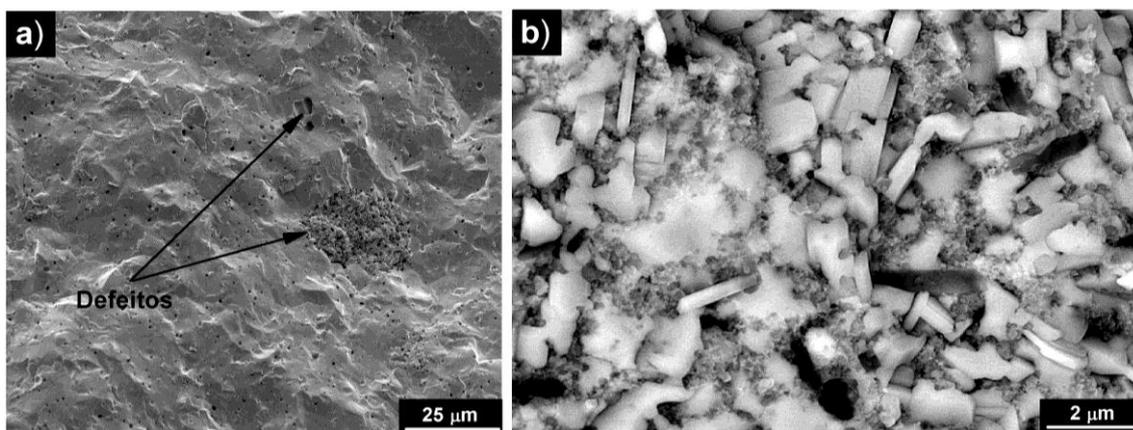


Figura 4.18 | Micrografias das superfícies de Fratura. Em (a) é exibido à superfície de fratura com sinal de elétrons secundários para o BICUVOX. Na imagem (b) antes de coletada a imagem com sinal de elétrons retroespalhados, a amostra do compósito $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$ foi tratada termicamente para melhor visualização da microestrutura. As regiões de contraste claro são formadas por $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$.

Os valores de coeficiente de expansão térmica linear e da resistência à tração por compressão diametral, entre 13 e 26% de Y-TZP, não apresentam modificações consideráveis. Este fato dá um indicativo de que o comportamento destas duas propriedades seja majoritariamente relacionado ao tamanho médio de grãos da matriz de $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$. Entre 13 e 26% de Y-TZP, o tamanho médio de grãos não é modificado de maneira significativa e, como consequência, as propriedades não sofrem acentuada alteração entre estes dois compósitos como a disparidade apresentada entre o BICUVOX e o compósito com 13% de Y-TZP, por exemplo. A tendência observada para um

valor constante destas propriedades, ocorre assim, pela limitação no tamanho médio dos grãos de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ que pode ser obtido com o efeito de inibição de crescimento de grão pelas partículas de Y-TZP (relação de Zener). No pó inicial, aproximadamente 40% das partículas de BICUVOX estavam em uma faixa de distribuição que compreende tamanhos entre 1 a 4 μm . Com isto, o tamanho médio de grãos encontrado para 13% de Y-TZP (2,3 μm) já é quase uma limitação imposta pela distribuição de tamanho de partículas utilizado no desenvolvimento do compósito, ao passo que o posterior aumento na concentração de ZrO_2 não refletirá em redução no tamanho médio de grãos. No mais, é previsível que não haverá consequência no coeficiente de expansão térmica linear e na resistência mecânica com aumentos gradativamente maiores de Y-TZP a partir de 26%.

4.3.2 Inibição da transformação de ordem-desordem na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{Cu}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$

Foi exibido anteriormente que o coeficiente de expansão térmica linear reduz com a adição de Y-TZP nos compósitos. Não obstante, as curvas dilatométricas exibiram características que indicam transformações de fase, como observado na Figura 4.19. Para o BICUVOX e o compósito com 3% de Y-TZP, existe uma modificação na inclinação do gráfico de dilatação térmica, melhor visualizado através da derivada primeira da dilatação térmica. Esta inclinação tem seu máximo a 450 e 469 $^{\circ}\text{C}$ para o BICUVOX e o compósito $(\text{Y-TZP})_{0,03}(\text{BICUVOX})_{0,97}$, respectivamente. Porém, nenhuma modificação na inclinação dos gráficos para os compósitos com 13 e 26% de Y-TZP foi detectada, e consequentemente nenhum pico é exibido na derivação.

As modificações na inclinação observadas são extensivamente reportadas na literatura [9, 101, 102]. A fase de alta temperatura $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ se transforma reversivelmente em uma fase de baixa temperatura $\gamma'\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ entre 450 a 500 $^{\circ}\text{C}$, por uma transição de ordem-desordem no resfriamento. Nesta transição, na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ ocorre um ordenamento das vacâncias de oxigênio em temperaturas menores

que 500 °C, levando a um aumento da energia de ativação para condução iônica no polimorfo γ' . Além do mais, um prolongado tempo de exposição do polimorfo γ' - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em temperaturas inferiores a 450 °C leva a uma redução considerável na condutividade elétrica, fenômeno descrito como envelhecimento, onde a metaestabilidade da fase γ' - $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ provoca a gradual transformação para fase α [101, 102], como descrito na seção 2.2.2.

Se na Figura 4.19 for discriminado o coeficiente de dilatação térmica linear apenas para a fase γ no gráfico dilatométrico para o BICUVOX, é encontrado um valor de $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para faixa de temperatura 500 - 650 °C. Este valor de α no domínio da fase γ do BICUVOX é igual ao encontrado para os compósitos com 13 e 26% de Y-TZP entre 150 - 700 °C (Figura 4.15), indicando que o polimorfo γ provavelmente constitui estes compósitos.

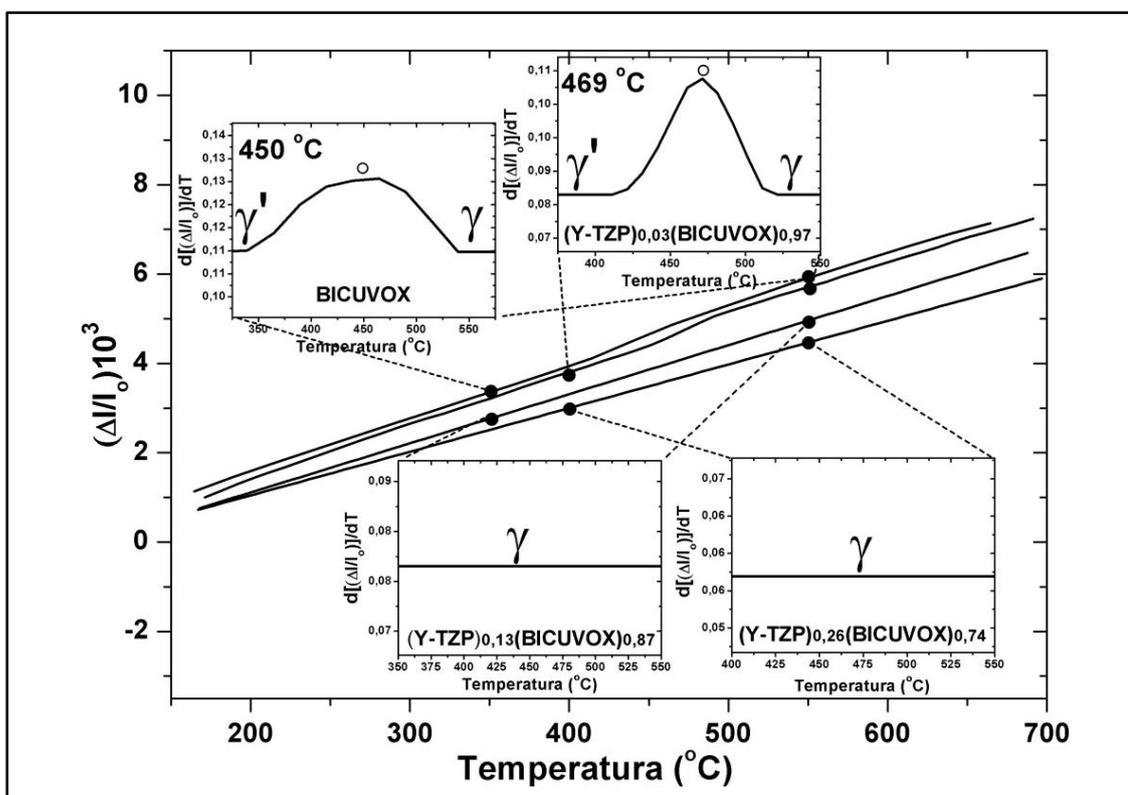


Figura 4.19 Curvas dilatométricas para o BICUVOX e os compósitos com 3, 13 e 26% de Y-TZP. Para cada curva dilatométrica é exibido o gráfico da derivada primeira em uma faixa de temperatura especificada. A aquisição dos dados de $(\Delta l/l_0)$ foi feita apenas durante o aquecimento das amostras.

Nos compósitos $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$ e $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$, não foi observada a transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$, considerando as curvas dilatométricas. Outro resultado que comprova a inibição da transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ nos compósitos é exibido na Figura 4.20. Nas curvas de DSC é possível notar um pico endotérmico a 495 °C para o BICUVOX e ausência deste pico na curva de DSC no compósito $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$. Esse pico endotérmico para o BICUVOX está relacionado à transformação de ordem-desordem $\gamma' \leftrightarrow \gamma$, que foi detectado em uma temperatura diferente na dilatometria (450 °C) por motivos que envolvem as diferenças nas duas técnicas e parâmetros de ensaio utilizados. A não existência de um pico endotérmico na curva DSC do compósito com 26% de Y-TZP demonstra que neste material a transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ não ocorre.

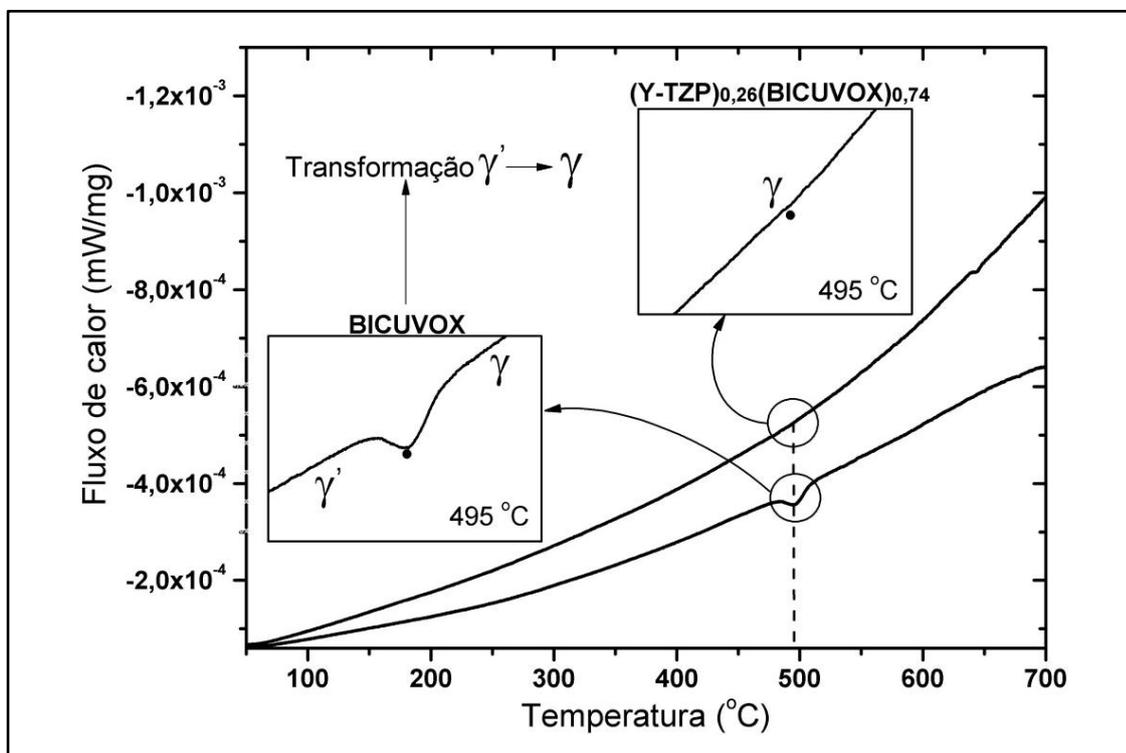


Figura 4.20 | Curvas de calorimetria exploratória diferencial para o BICUVOX e o compósito com 26% de Y-TZP. Uma região em cada curva é ampliada entre 475 a 510 °C. Os dados exibidos foram obtidos apenas durante o aquecimento das amostras.

As tentativas de inibição da transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ nos BIMEVOXs estiveram concentradas em estratégias que atuem na redução do tamanho médio de grãos e substituição do V^{5+} com diferentes cátions [101, 102]. Porém, estas estratégias ainda não apresentaram resultados convincentes quanto sua eficácia, por exemplo, a modificação do tamanho médio de grãos de aproximadamente 40 μm para 2 μm no BICUVOX, não foi suficiente para inibir as transformações de fase $\gamma' \leftrightarrow \gamma$. Além disso, a adição de cátions pentavalentes como Nb^{5+} , Sb^{5+} e Ta^{5+} também não teve efeito na transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ [101, 102]. Assim, a adição de Y-TZP no desenvolvimento de compósitos, como $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$ e $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$, é pela primeira vez uma maneira comprovadamente eficaz de evitar a transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$.

O provável fenômeno que impede a transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ nos compósitos é a constrição que a fase Y-TZP, localizada nos contornos de grãos, exerce sobre os grãos, assim, evitando a livre transformação da matriz de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. Durante a sinterização dos compósitos com 13 e 26% de Y-TZP a 780 °C, o sistema está acima da faixa de transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$, que é entre 450 a 500 °C, assim, no domínio do polimorfo γ . No resfriamento, a partir de 780 °C, quando o compósito entra na região de transformação para γ' , a matriz de BICUVOX possivelmente está em um estado de constrição causado pela presença da Y-TZP, sendo que a fase γ é estabilizada por esta constrição com o posterior resfriamento abaixo de 450 °C até temperatura ambiente. Portanto, durante o aquecimento, como observado por DRX e DSC, está transformação de fase não é observada nos compósitos, o que proporciona estabilidade térmica superior aos compósitos em relação ao BICUVOX.

4.3.3 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a propriedade mais importante em condutores de íons de oxigênio. Limitações e sensibilidade em dispositivos que usam estes

materiais estão diretamente relacionadas às características intrínsecas do condutor.

Na Figura 4.21, é exibido o fator bloqueante em função da concentração de BICUVOX nos compósitos. O fator bloqueante permite avaliar a contribuição da resistência de contornos de grão na resistência total da amostra [1]. Para o BICUVOX o fator bloqueante é de 0,18 com uma resistividade de contornos de grão de $5,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Adicionando 3% de Y-TZP o fator bloqueante sofre um aumento abrupto para 0,40, consequência da elevação da resistividade de contornos de grão para $1,9 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. No caso da resistividade dos grãos, o valor foi de aproximadamente $2,0 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tanto para o BICUVOX como para o compósito com 3% de Y-TZP. Este fato está de acordo com as atribuições feitas a cada semicírculo nos espectros de impedância na seção 3.2.8, ao passo que o semicírculo de alta frequência nos compósitos é comprovadamente relacionado aos grãos e o semicírculo de baixa frequência aos contornos de grão.

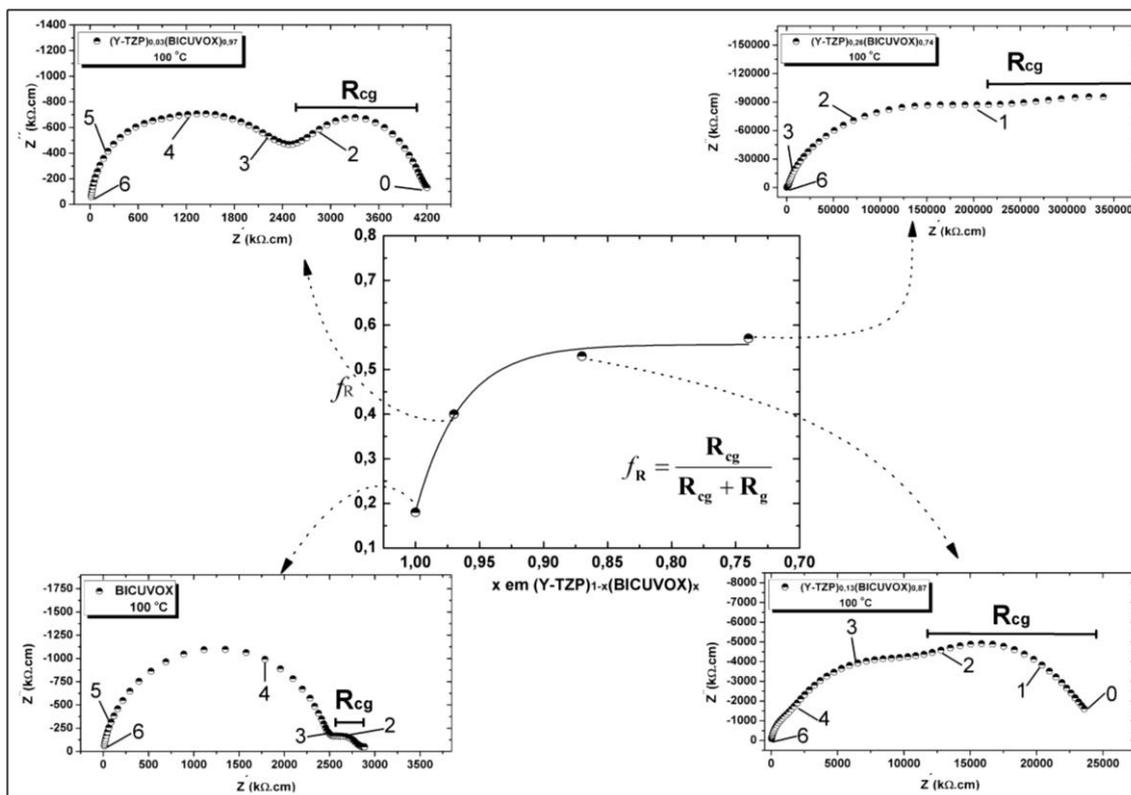


Figura 4.21 Gráfico do fator bloqueante (f_R) em função da concentração de BICUVOX nos compósitos a 100 °C. Para cada ponto no gráfico do fator bloqueante o espectro de impedância usado para aquisição dos dados é exibido, onde os números representam o logaritmo da frequência. Os dados de resistência de grãos estão associados ao semicírculo na região de alta frequência e contornos de grãos (R_{cg}) estão associados ao semicírculo de baixa frequência.

Observando a Figura 4.21, comparativamente entre o BICUVOX e o compósito $(Y-TZP)_{0,03}(BICUVOX)_{0,97}$, o semicírculo associado à resistência de contornos de grão é maior quando há presença de Y-TZP. De modo similar, para os compósitos com 13 e 26% de Y-TZP, o fator bloqueante aumenta para 0,53 e 0,57 respectivamente, também causado pelo aumento da resistência associada aos contornos de grão relativamente à resistência de grão. Outro fato também observado no compósito $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$ é que a resistividade de contornos de grão torna-se tão elevada ($>10^7 \Omega.cm$) que dificulta a discriminação com a resistência associada aos grãos. Também,

para o BICUVOX o centro dos semicírculos são localizados levemente abaixo do eixo horizontal, apresentando um baixo ângulo de descentralização, que indica propriedades uniformes através da amostra. No entanto, uma grande dispersão no tempo de relaxação faz o centro do semicírculo cair abaixo do eixo horizontal para os compósitos.

Melhor entendimento do efeito dos contornos de grão nas propriedades elétricas pode ser encontrado na Figura 4.22, no qual é plotado o logaritmo da condutividade pelo inverso da temperatura absoluta. Na Figura 4.22 (a), a condutividade de contornos de grão é menor à medida que é aumentada a concentração de Y-TZP nos compósitos. Por exemplo, a 150 °C, os compósitos com 3, 13 e 26% de Y-TZP apresentam condutividade associada a contornos de grão igual a $6,5 \cdot 10^{-6}$, $8,4 \cdot 10^{-7}$, $4,3 \cdot 10^{-8}$ S.cm⁻¹ respectivamente, valores de condutividade que reduzem aproximadamente uma ordem de grandeza para cada incremento na concentração de zircônia nos compósitos. Estes valores de condutividade estão proporcionalmente relacionados ao aumento da energia de ativação de contornos de grão, que também aumentam com a adição de Y-TZP, tendo valores de 0,64, 0,71 e 0,84 eV para 3, 13 e 26% de Y-TZP, respectivamente. Embora, quando avaliada as condutividades elétricas totais para os compósitos, Figura 4.22 (b), os valores encontrados são menos sensíveis aos efeitos de resistência elétrica associada a contornos de grão, sendo que a 150 °C, a condutividade elétrica total é de $1,7 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ para o BICUVOX e o compósito com 3% de Y-TZP, $1,1 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ para compósito com 13% de Y-TZP e finalmente $2,3 \cdot 10^{-8}$ S.cm⁻¹ para compósito com 26% de Y-TZP. A condutividade total para o compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} é duas ordens de grandeza menor que a encontrada para o compósito (Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}.

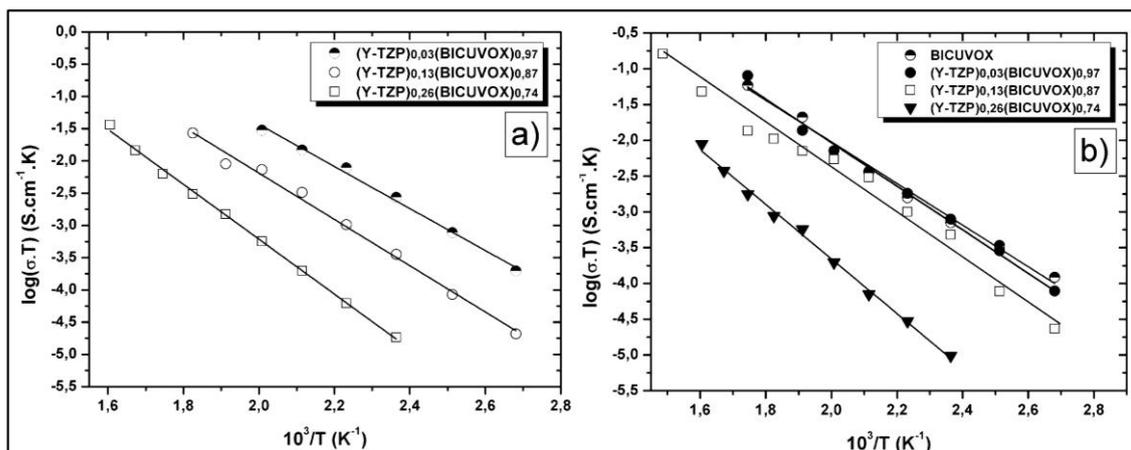


Figura 4.22 Gráficos do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta. Em (a) para a condutividade elétrica associada aos contornos de grão e em (b) a condutividade elétrica total. No gráfico (a) os dados para o BICUVOX não são exibidos devido à impossibilidade de obter valores de resistência dos contornos de grão desta cerâmica nesta faixa de temperatura.

Os valores de condutividade elétrica são dependentes das variáveis microestruturais dos compósitos. Estudos têm demonstrado que o valor da resistividade de contornos de grão é sensível ao tamanho médio de grãos. Na maioria dos casos a resistividade elétrica de contornos será inversamente proporcional ao tamanho médio de grãos [96]. A resistividade de contornos de grão cresceu para os compósitos como aumento da concentração de Y-TZP, fato diretamente associado à redução do tamanho médio de grãos. O fator bloqueante foi de 0,18 para o BICUVOX com tamanho médio de grãos de 8 μm e chegou a 0,53 quando o tamanho de grão é reduzido para 2,3 μm no compósito com 13% de Y-TZP. Como também observado em outras propriedades avaliadas, após 13% de Y-TZP, o fator bloqueante não é modificado acentuadamente, pois a redução do tamanho médio de grãos está quase no limite da distribuição de tamanho de partículas do pó inicial e a cinética de crescimento nas cerâmicas BICUVOX.

Definitivamente, a elevada resistividade de contornos de grão está relacionada ao aumento da densidade de contornos de grão nos compósitos. É

conhecido que cargas espaciais normalmente estão presentes nos contornos de grão materiais cerâmicos. Se um campo elétrico é aplicado, estas cargas espaciais são induzidas nos contornos de grão devido à diferença de condutividade elétrica do grão para o contorno de grão. Para que os íons de oxigênio ultrapassem esta barreira potencial dos contornos é requerida uma a energia adicional para transferir as espécies móveis do volume através desta região de polarização elétrica [97,98].

Embora a redução do tamanho médio de grãos esteja atuando no aumento da resistividade total, o efeito desta característica microestrutural não é isolada nas propriedades elétricas. A microestrutura dos compósitos no qual não é observado reações, consiste de uma matriz de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e partículas de $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ localizadas nos contornos de grão. A Y-TZP apresenta condutividade iônica inferior ao BICUVOX e, portanto, torna-se um impedimento ao fluxo de íons de oxigênio adicional aos contornos de grão durante a condução. Assim, a explanação mais plausível para o aumento da energia de ativação nos contornos de grão à medida que é aumentado o teor de Y-TZP, Figura 4.22 (a), é que os íons de oxigênio são parcialmente bloqueados por esta fase. Nos compósitos, a zircônia está presente em tal quantidade que é possível a formação de uma segunda fase isoladora que recobre parcialmente os contornos de grão, apresentando efeito negativo na condutividade de contornos de grão.

Um modelo conhecido como efeito paralelo pode ser usado para representar a influência da Y-TZP na matriz de BICUVOX, Figura 4.23 [97 - 100]. Neste modelo, os grãos do BICUVOX apresentam uma resistência ao fluxo de íons de oxigênio (R_1), e os contornos de grão são apenas parcialmente recobertos por uma segunda fase. Nos lugares onde a cerâmica Y-TZP não existe, os íons podem fluir e esse grupo de portadores de carga é associado com uma resistência normal de contornos de grão (R_2). Por outro lado, quando a Y-TZP está presente nos contornos, os íons de oxigênio são bloqueados, associando a estes portadores de carga uma resistência adicional (R_3).

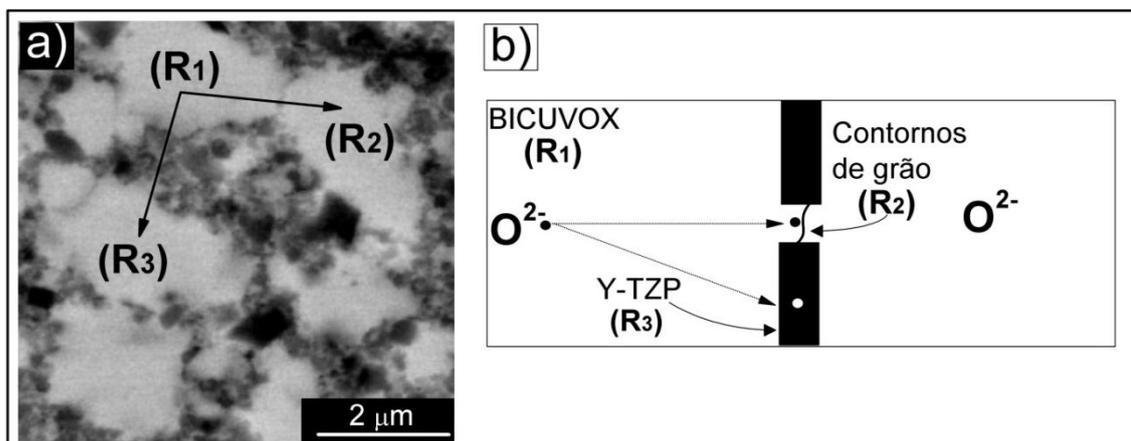


Figura 4.23 Esquema demonstrando a relação entre a microestrutura e as resistências associadas a cada caminho para os íons de oxigênio. Na Figura (a), é exibida uma micrografia (BSE) do compósito com 26% de Y-TZP, com representação esquemática das resistências em (b).

A adição de uma resistência elétrica associada ao composto Y-TZP, não apenas no seu efeito de redução do tamanho médio dos grãos, mas sim na contribuição como uma fase resistiva nos contornos é exibida na Figura 4.24. É possível observar a definição de um semicírculo adicional nos espectros de impedância na região de alta frequência à medida que a concentração de Y-TZP é aumentada nos compósitos. Este semicírculo é mais pronunciado no compósito com 26% de Y-TZP a 175 °C, Figura 4.24 (b), embora, também seja visível no compósito com 13% de Y-TZP a 125 °C, Figura 4.24 (a). Porém, no compósito com 13% de Y-TZP, este semicírculo é apenas visível em temperaturas menores ou iguais a 125 °C. Esta resistência elétrica adicional no compósito com 26% de Y-TZP exibe energia de ativação igual a 0,33 eV. No entanto, o valor de 0,33 eV encontrado para este semicírculo não pode ser diretamente atribuído como uma característica intrínseca da zircônia tetragonal estabilizada com ítria, uma vez que esta fase apresenta energia de ativação em torno de 0,9 a 1,0 eV [61]. A principal consequência desta resistência elétrica (R₃) relacionado com a presença de Y-TZP é que como exibido na Figura 4.22, a condutividade elétrica total do compósito com 26% de Y-TZP é significativamente reduzida em relação aos outros compósitos.

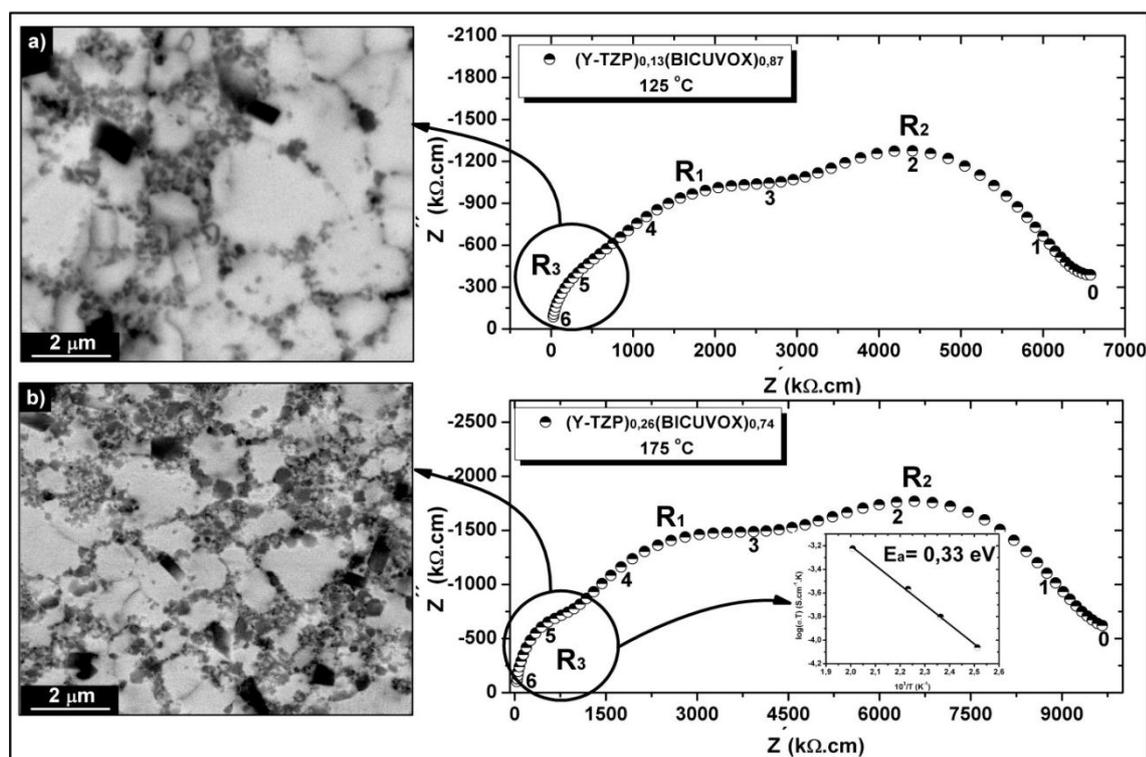


Figura 4.24 | Imagens de MEV (BSE) dos compósitos $(\text{Y-TZP})_{0,13}(\text{BICUVOX})_{0,87}$ (a) e $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$ (b), com os respectivos espectros de impedância, em que a descrição de cada semicírculo significa; R_1 - resistência de grão, R_2 - resistência de contornos de grão e R_3 - resistência relacionada ao componente Y-TZP. Os números representam o logaritmo da frequência.

As resistências induzidas pela redução do tamanho médio de grão e devido à presença da Y-TZP podem ser consideravelmente problemáticas na aplicação dos compósitos $(\text{Y-TZP})_{1-x}(\text{BICUVOX})_x$ em dispositivos que operem em baixas temperaturas. No entanto, na Figura 4.25 é exibido o fator bloqueante em função da temperatura para o compósito $(\text{Y-TZP})_{0,13}(\text{BICUVOX})_{0,87}$. Duas importantes observações podem ser retiradas desta figura; primeiro que o efeito da resistência relacionada à fase Y-TZP não é observado em temperaturas acima de 125 °C (considerando os espectros de impedância) e, segundo, o fator bloqueante reduz com o aumento da temperatura, reduzindo de aproximadamente 0,49 a 125 °C para 0,28 a 275 °C, fatos também observados no compósito $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$.

Avaliando os espectros de impedância da Figura 4.25, com o aumento da temperatura, ambas as resistências de grão e fronteira de grão diminuem, fato atribuído à propriedade de condução termicamente ativada [98]. Porém, com a elevação da temperatura, a resistência de contornos de grão diminui mais rapidamente que a resistência de grão. As implicações destes fenômenos podem ser positivas no uso do compósito $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$ em temperaturas intermediárias, uma vez que a redução das resistências relacionadas aos contornos de grão e a atribuída a fase Y-TZP podem fazer a condutividade convergir para valores próximos ao da matriz de $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ em maiores temperaturas do que as avaliadas neste trabalho.

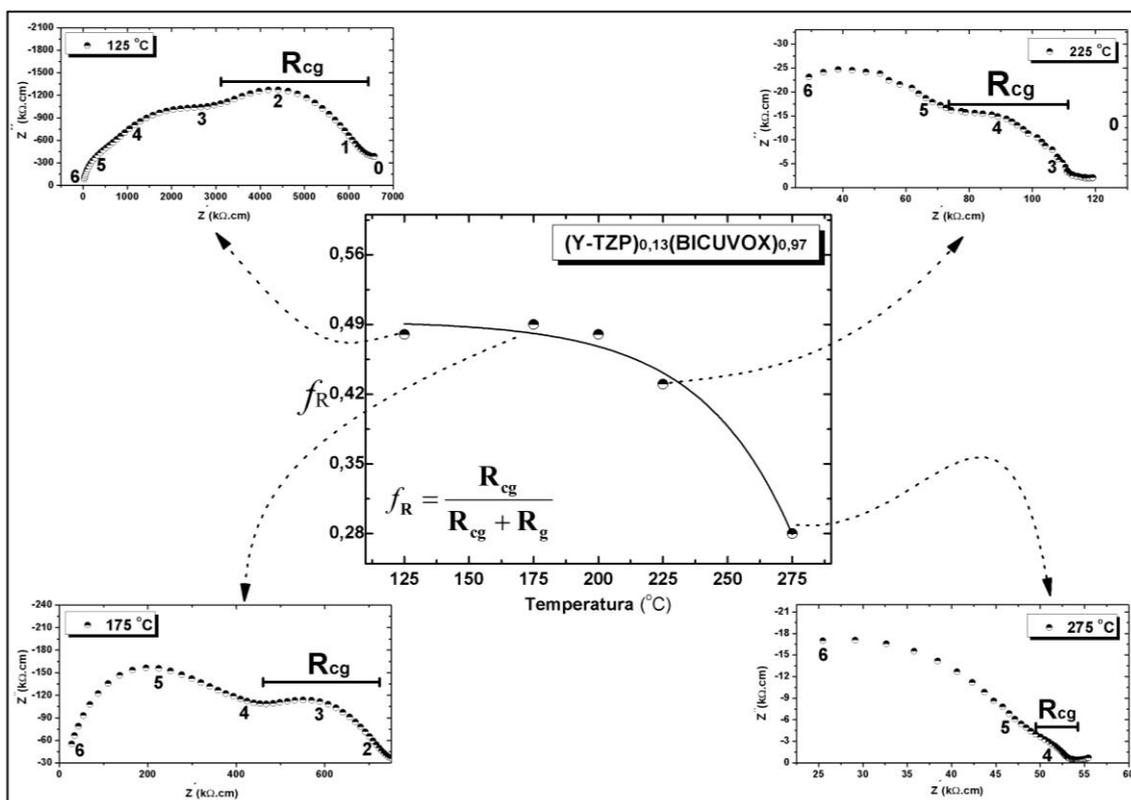


Figura 4.25 Gráfico do fator bloqueante em função da temperatura para o compósito $(Y-TZP)_{0,13}(BICUVOX)_{0,87}$. Alguns pontos no gráfico do fator bloqueante são direcionados aos espectros de impedância usados para aquisição dos dados, onde os números representam o logaritmo da frequência. No espectro de impedância a 125 °C, a resistência R_3 de alta frequência não é considerada no cálculo de f_R .

4.4 Estabilidade termodinâmica

4.4.1 Decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em atmosfera de H_2

As modificações microestruturais associadas à decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ por exposição em atmosfera redutora foram comparativamente avaliadas para o BICUVOX e para o compósito $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$. Imagens do BICUVOX e do compósito expostos em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 225 °C por 12 horas são exibidas na Figura 4.26. Para o BICUVOX, Figura 4.26 (a), não é observado contraste químico nas imagens obtidas com sinal de elétrons retroespalhados, indicando que não ocorreu segregação de fases, e, portanto, não exibiu decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. A não decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ é comprovada no compósito, Figura 4.26 (b), devido a similaridade entre as microestruturas antes e após exposição em H_2 neste material.

O aumento na temperatura durante o tratamento em atmosfera de hidrogênio trouxe consideráveis modificações microestruturais, tanto no BICUVOX como no compósito. Na Figura 4.27 são exibidas micrografias do BICUVOX exposto em atmosfera de H_2 a 300 °C. A principal característica desta estrutura é a formação de esferas com diâmetro médio que variam entre 10 a mais de 100 μm , Figura 4.27 (a). Análises químicas por EDS sobre as esferas indicam que elas são praticamente apenas formadas por bismuto, EDS 1, 2 e 3 na Figura 4.27. Ampliando a imagem de uma destas esferas Figura 4.27 (b) é possível observar que o crescimento desta esfera deixa uma região vizinha com contornos de grão destruídos, fazendo com que os grãos sejam separados por uma grande região vazia. Também, a microestrutura na vizinhança das esferas é acentuadamente mais escura que a esfera, fato que proveniente do sinal de elétrons retroespalhados, tem direta relação com difusão do elemento de maior peso molecular da estrutura para formação das esferas, neste caso bismuto.

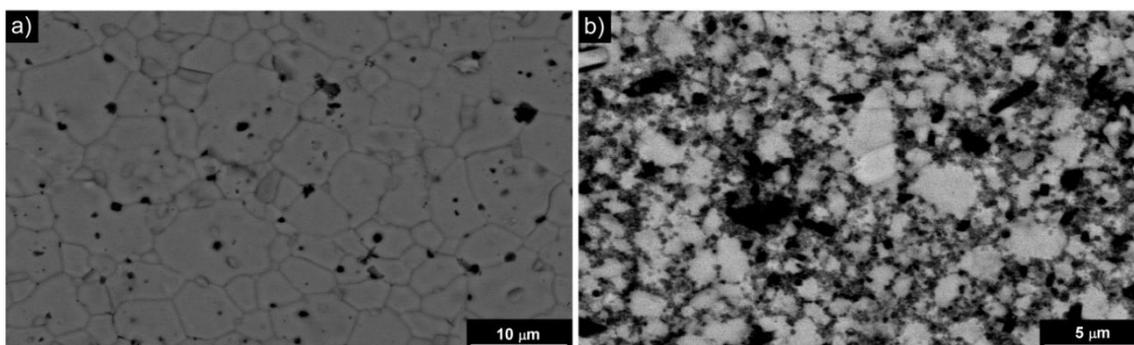


Figura 4.26 Micrografias (BSE) após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 225 °C por 12 horas. Em (a) é exibido a imagem do BICUVOX. Na imagem (b) é exibida a micrografia do composto $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$. Para comparação da microestrutura do composto antes da exposição em H_2 , deve ser observada as Figuras 4.23 (a) e 4.24 (b).

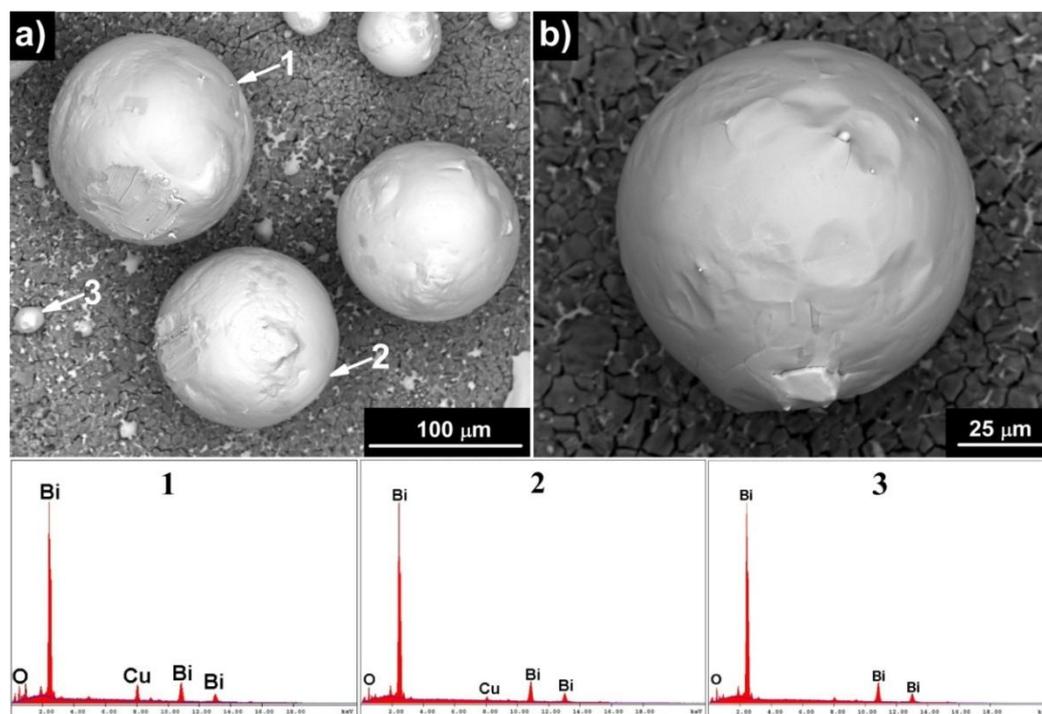


Figura 4.27 Micrografias (BSE) do BICUVOX após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Em (a) é exibido às esferas de bismuto metálico com análises químicas por EDS. Na imagem (b) é mostrada uma micrografia ampliada da esfera. As regiões de contraste claro na imagem representam regiões de elevado teor de bismuto.

Melhor interpretação da microestrutura do BICUVOX após exposição em atmosfera de H_2 pode ser feita por meio da Figura 4.28. Em alguns casos, o desaparecimento dos contornos de grão é elevado suficiente para dar lugar a uma extensa região vazia de separação entre os grãos, resultando em grãos deslocados e soltos. Por meio de análise química por EDS, três regiões com distintas composições químicas são encontradas. No interior dos grãos foi encontrado elevada concentração dos elementos Bi, V e Cu, EDS A na Figura 4.28, além de que a levada concentração de oxigênio (39 %p.) detectado sugere que estes elementos estejam em um estado oxidado nestas regiões.

Outra região observada na Figura 4.28 é uma região de contraste claro, EDS B, a qual está localizada entre os grãos, sendo que a avaliação por EDS mostrou elevada concentração do elemento Bi nesta região. A composição desta região clara é similar à encontrada para as esferas na Figura 4.27. Por fim, a última região na microestrutura da Figura 4.28 é exibida em uma ampliação. Esta região é caracterizada por deslocamentos lamelares e a análise elementar, EDS C, mostrou elevada concentração de vanádio, aproximadamente 17% em massa.

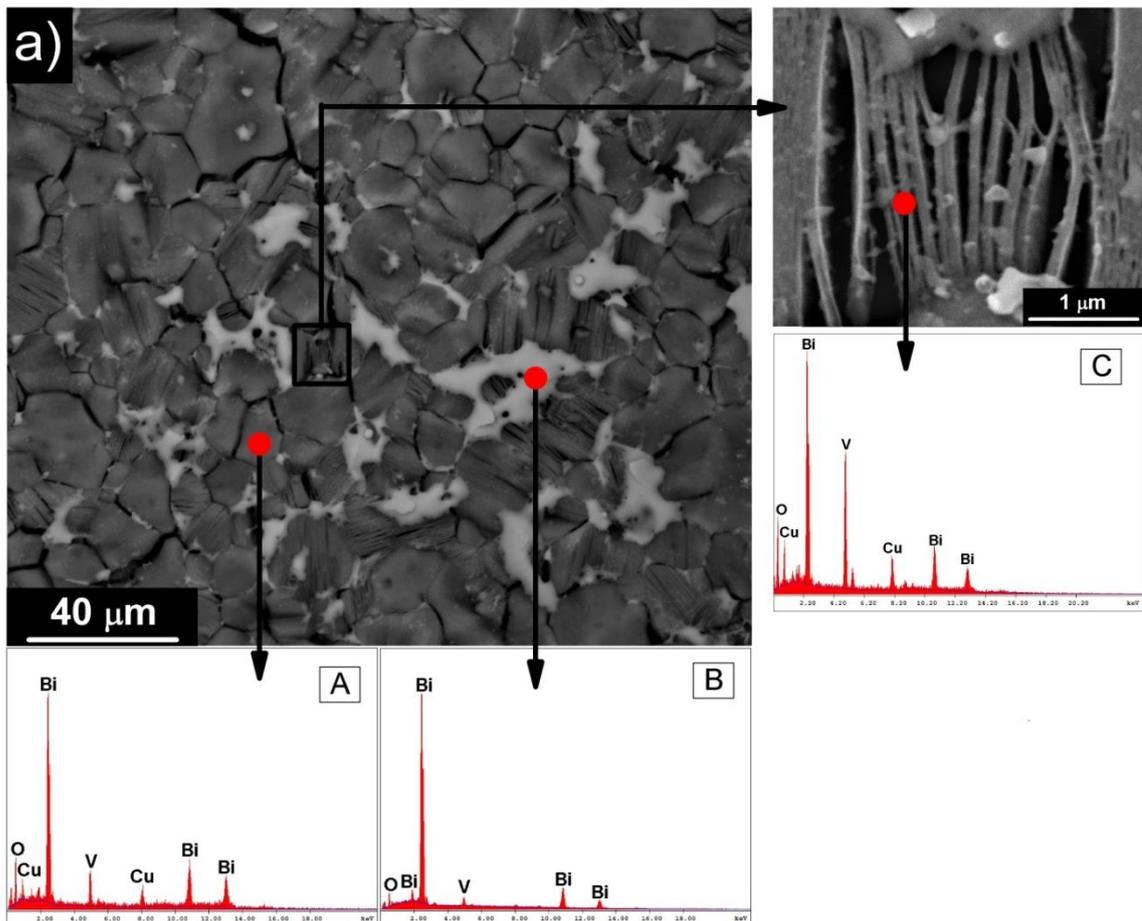


Figura 4.28 Micrografia do BICUVOX (BSE) após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. São exibidos os pontos referentes às análises por EDS.

No caso do compósito $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$, a microestrutura resultante após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas é exibida nas imagens da Figura 4.29. Existe a formação de esferas similares às encontradas no BICUVOX, majoritariamente formadas por bismuto, Figura 4.29 (a) e (b). No entanto, a região vizinha as esferas de bismuto é marcadamente diferente à encontrada no BICUVOX. Considerando as imagens (c) e (d) na Figura 4.29, ao lado das esferas é encontrada uma região com um crescimento de fibras a partir da estrutura. Algumas destas fibras apresentaram um diâmetro médio $<1 \mu m$. Por EDS foi encontrado que estas fibras são constituídas apenas de bismuto, Figura 4.30.

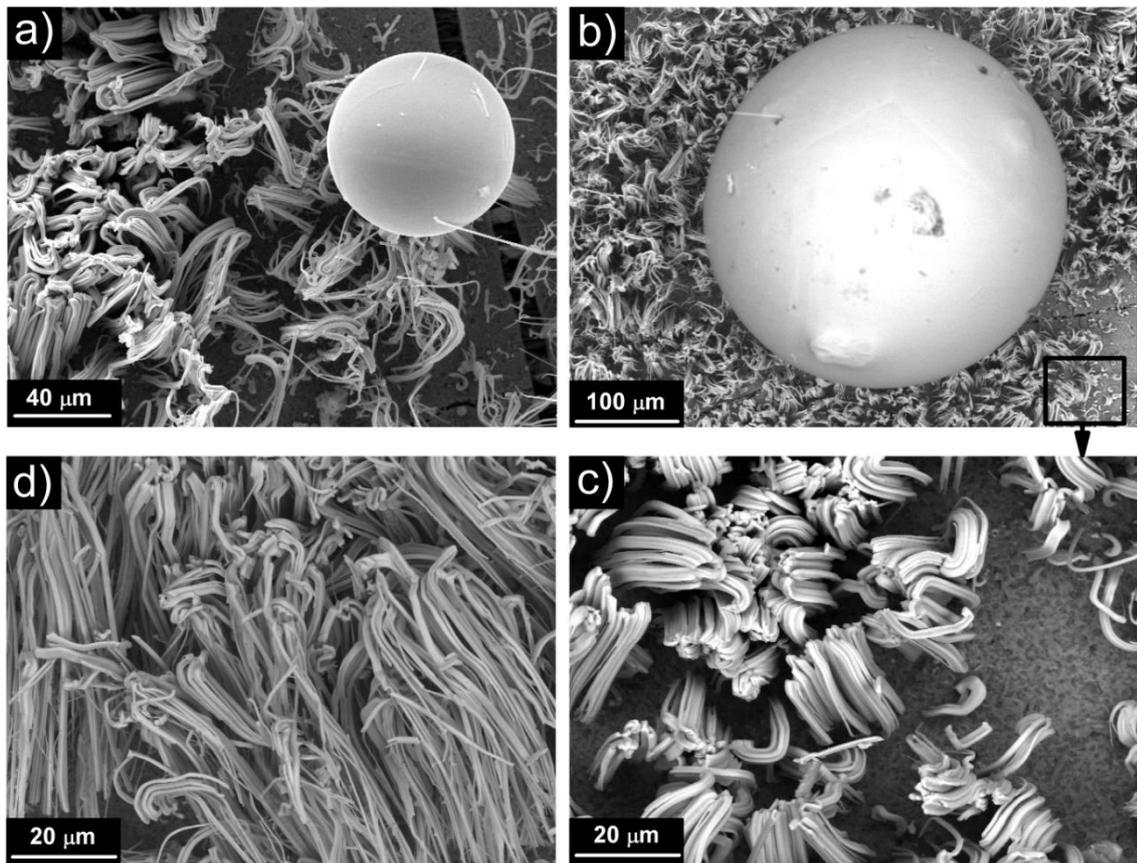


Figura 4.29 Micrografias do composto $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$ após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Em (a) e (b) são exibidas às esferas de bismuto metálico com sinal de SE e BSE, respectivamente. Na imagem (c) é mostrada uma micrografia ampliada (BSE) da região vizinha à esfera em (b), no qual é possível observar a existência de um crescimento de fibras de bismuto metálico a partir da estrutura. Estas fibras são exibidas (BSE) na imagem (d).

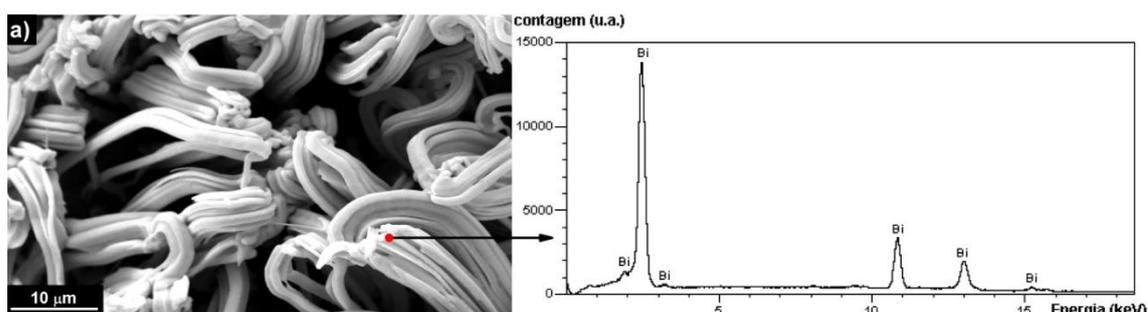


Figura 4.30 Micrografia (SE) do compósito $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$ após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas, mostrando a estrutura fibrilar (a) e respectiva análise por EDS.

A decomposição da fase $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ no BICUVOX e no compósito $(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$ pode ser avaliado por meio da Figura 4.31. No difratograma de raios X, antes da exposição em atmosfera de H_2 , a fase $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ é identificada em ambos os materiais. No entanto, após exposição à atmosfera de H_2 a 300 °C, foi identificada a formação de bismuto metálico, Bi_2O_3 e óxidos de vanádio (V_3O_7 / VO_2) tanto no BICUVOX como no compósito, além de ZrO_2 apenas no compósito. Algumas pesquisas têm estudado a cinética de decomposição do $Bi_4V_2O_{11}$ sobre atmosfera de hidrogênio [103-105]. Foi estabelecido, que inicialmente o composto $Bi_4V_2O_{11}$ sofre redução de V^{5+} para V^{4+} , levando à formação de $Bi_3V_6O_{16}$ ($Bi_4V_2O_{10,66}$), fase que contém um V^{4+} para cada dois V^{5+} . Depois a fase $Bi_3V_6O_{16}$ progressivamente e não reversivelmente se transforma em Bi metálico e no sesquióxido V_2O_3 se a redução continuar [103-105].

Antes que o processo de decomposição citado anteriormente ocorra, existe a progressiva formação de uma solução sólida $Bi_3V^{5+}_{1-x}V^{4+}_xO_z$ que é estável com aumento de x até 0,33, levando a uma fase tetragonal com distribuição randômica dos íons V^{5+} / V^{4+} . Durante estas reações, 0,33 cátions de V^{5+} são reduzidos para V^{4+} [103-105]. Considerando estas pesquisas [103-105] e a DRX da Figura 4.31, as reações de decomposição do $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ ocorrem em três passos. Primeiro, a fase $\gamma-Bi_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7}$ em contato com H_2 se transforma em $\gamma-Bi_4V^{5+}_{1,21}V^{4+}_{0,59}Cu_{0,2}O_{10,40}$, onde ocorre

redução do vanádio existente devido remoção de oxigênio da estrutura para formação de H₂O, Reação 4.12.

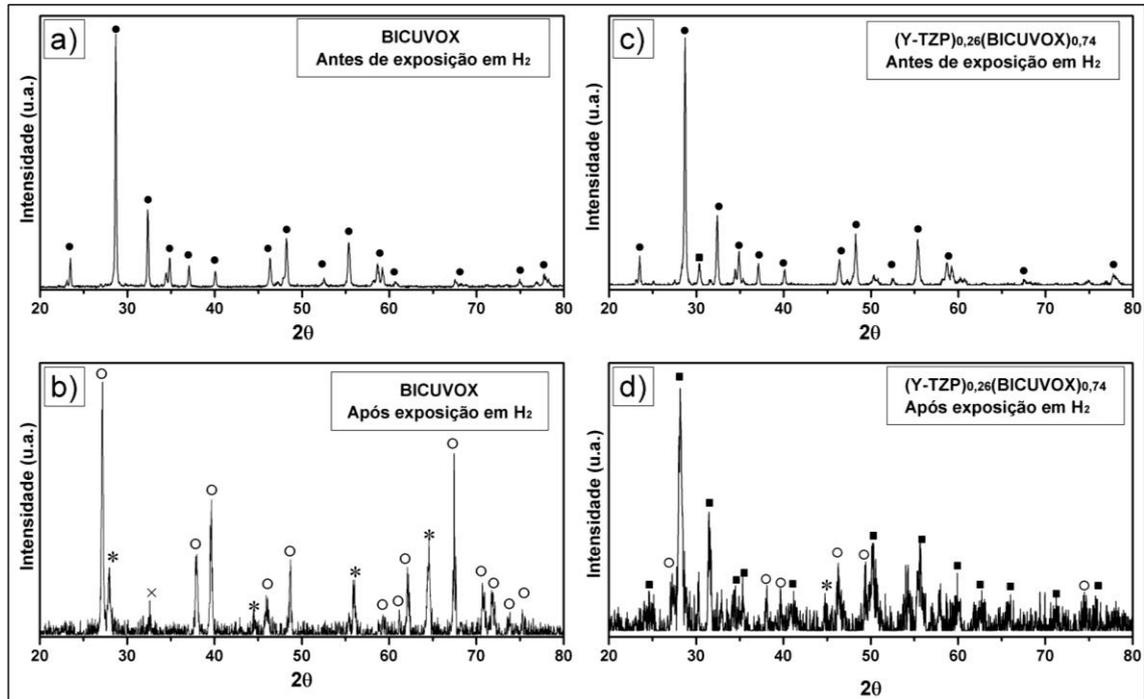
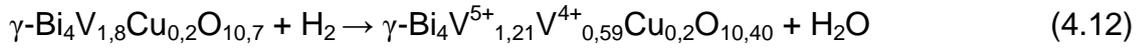
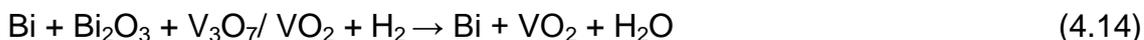
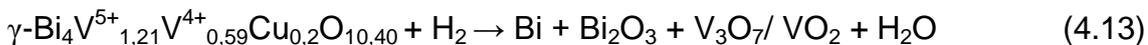


Figura 4.31 Difractogramas de raios X para o BICUVOX antes (a) e após (b); o compósito antes (c) e após (d), exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Os símbolos significam; (●) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, (○)-Bi metálico, (x)-Bi₂O₃, (*)-V₃O₇ / VO₂ e (■) ZrO₂.

No domínio da Reação 4.12, ainda não haverá decomposição de fase. No entanto, o prosseguimento da exposição à atmosfera de H₂ leva à decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}^{5+}_{1,21}\text{V}^{4+}_{0,59}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,40}$ nas fases encontradas na DRX da Figura 4.31, como visto na Reação 4.13. A existência de Bi₂O₃ e V₃O₇, sendo este último uma fase intermediária em composição entre o V₂O₅ e VO₂ [106], demonstra que não houve completas condições termodinâmicas ou cinéticas para a total decomposição (tanto no BICUVOX como no compósito) da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, como poderia ser esperado com o prosseguimento

da Reação 4.13, desenvolvendo-se conforme Reação 4.14, restando apenas Bi metálico e óxido de vanádio.



Embora nas Reações 4.12 a 4.14 não seja considerado a decomposição do óxido de cobre, nas análises químicas por EDS da Figura 4.27, foi encontrado presença de até 10%p. de Cu em algumas esferas de bismuto, EDS 1. Também, na Figura 4.28 pode ser observado que existe alta concentração de cobre na mesma região onde foi detectado elevada concentração de vanádio, EDS C. Estas duas observações indicam duas vias para o cobre no processo de decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$; uma na qual o óxido de cobre é completamente reduzido à cobre metálico e forma uma liga com o bismuto, ou então, o óxido de cobre fique ainda como um cátion substitucional no óxido de vanádio resultante da decomposição. Baseado nestas considerações, a Equação 4.13 pode ser mais bem descrita por meio da Equação 4.15.



A formação das esferas tanto no BICUVOX como no compósito $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$ é, portanto, resultado da produção de bismuto metálico na decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em H_2 . A 300 °C, o bismuto metálico formado está acima de sua temperatura de fusão, que é 271 °C [107], assim, a existência das esferas é claramente relacionada à tensão superficial do bismuto fundido exposto a atmosfera de H_2 . Para reduzir a contribuição da interface Bi/ H_2 na energia total do sistema, o Bi metálico adquiriu uma forma que minimize esta contribuição, obtida no formato esférico, onde a área interfacial do Bi/ H_2 é reduzida.

Outra característica do Bi metálico foi à formação de uma estrutura fibrilar no compósito $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$ que não foi observada no BICUVOX após exposição em H_2 . No compósito, a constrição (a mesma que inibiu a transformação $\gamma' \leftrightarrow \gamma$) causada pela localização das partículas de Y-TZP nos

contornos de grão da matriz de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ é a provável causa de formação destas fibras. No estado líquido, a elevada pressão externa de 24,7 atm sobre o bismuto metálico faz com que o Bi fundido seja expelido da estrutura em forma de fibras, sendo que a formação de fibras não ocorre no BICUVOX, pois não existe constrição e o bismuto metálico pode ser expelido da estrutura pelos grandes espaços vazios intergranulares, como observado na Figura 4.28.

Tanto o BICUVOX como o compósito $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$ foram comparativamente avaliados por espectroscopia de impedância antes e após exposição em atmosfera de H_2 , Figura 4.32.

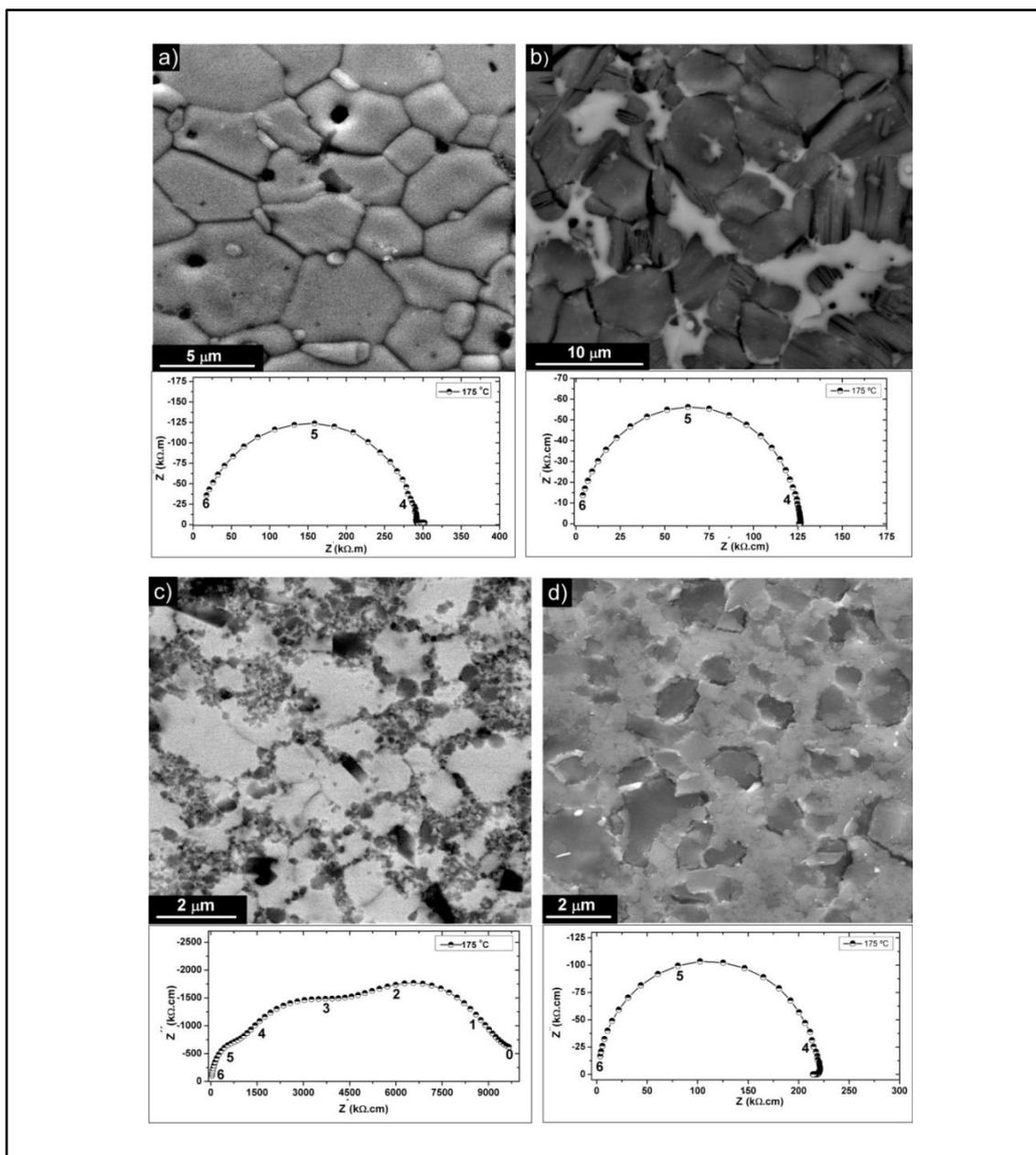


Figura 4.32 Micrografia com sinal SE do BICUVOX antes da exposição em atmosfera de H_2 (a) e imagem com sinal BSE do BICUVOX após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas (b). Micrografia com sinal BSE do composto (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} antes da exposição em atmosfera de H_2 (c), e imagem com sinal BSE do composto (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} após exposição em atmosfera de H_2 (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas (d). Os respectivos espectros de impedância a 175 °C são exibidos abaixo de cada imagem.

Em ambos os casos, como visto na Figura 4.32, houve uma redução da resistividade elétrica total após tratamento em atmosfera de H₂. Para o BICUVOX a condutividade elétrica total a 175 °C é aumentada de $3,5 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ antes (a) para $7,9 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ (b) após exposição em H₂. No mais, os espectros de impedância do (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} exibiram diferenças significativas antes (c) e após (d) exposição, marcadamente na ausência dos semicírculos relativos às resistências de grão, contornos de grão e fase Y-TZP, exibindo no compósito após exposição em atmosfera de H₂ um único semicírculo. A 175 °C a condutividade total do compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} foi aumentada de $6,6 \cdot 10^{-8}$ S.cm⁻¹ antes para $4,5 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ após exposição em H₂.

O entendimento do fenômeno envolvendo a redução da resistividade elétrica total após exposição em atmosfera de H₂ pode ser feito por meio da Figura 4.33. Os espectros de impedância demonstram um comportamento similar, sem influência da Y-TZP na formação de semicírculos quando comparado o BICUVOX, Figura 4.33 (a), com o compósito, Figura 4.33 (b). A energia de ativação para a condução elétrica total que era de 0,57 eV para o BICUVOX e 0,76 eV para o compósito com 26% de Y-TZP (Figura 4.22), respectivamente reduziu a 0,26 e 0,24 eV. Esta redução e proximidade de valores na energia de ativação após exposição em H₂ implica que os portadores de carga e o mecanismo de condução tornam-se praticamente idêntico nos dois materiais. É fácil designar este efeito as fases formadas pela decomposição do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em atmosfera de H₂, sendo bastante provável que o Bi metálico e/ou V₃O₇/VO₂ são os responsáveis por esta redução na energia de ativação e semelhança nos valores de condutividade iônica para ambos os materiais após tratamento em H₂ e decomposição.

Como os efeitos do Bi metálico e V₃O₇/VO₂ tornam-se majoritários nas propriedades elétricas após decomposição $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, no compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} a presença de Y-TZP não demonstrou efeito nas propriedades elétricas após exposição em atmosferas de H₂, bem como nenhuma estabilidade adicional a decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em relação ao BICUVOX.

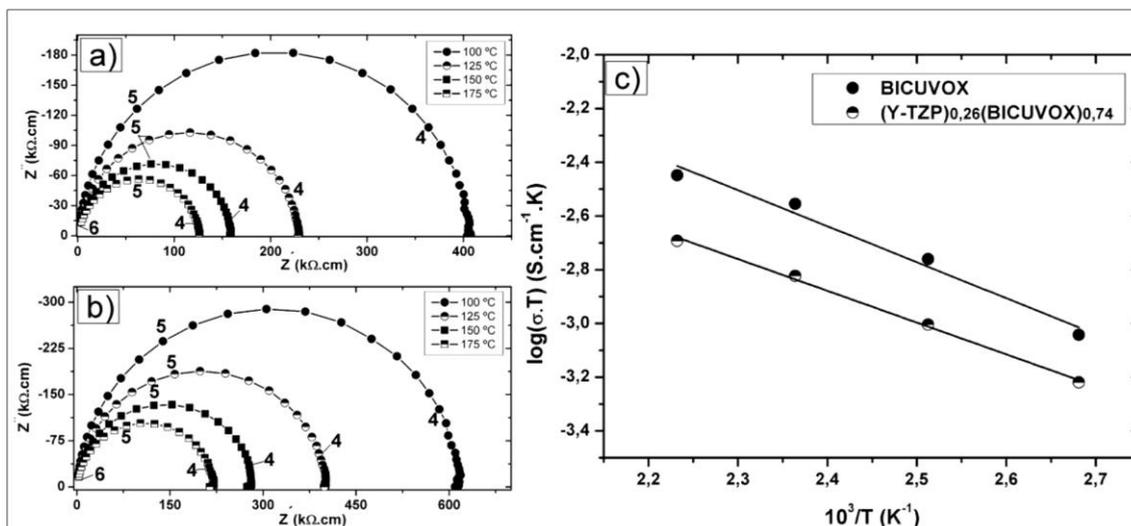


Figura 4.33 Espectro de impedância (a) BICUVOX e (b) compósito com 26% de Y-TZP após exposição em atmosfera de H₂ (24,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Os números no espectro indicam o logaritmo da frequência. O gráfico de Arrhenius para condutividade das amostras em função do inverso da temperatura é exibido em (c).

4.4.2 Diagrama de defeitos teórico para a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$

O compósito (Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74} não apresentou maior estabilidade na decomposição da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em uma severa atmosfera redutora. No entanto, antes que a decomposição ocorra, a formação de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}^{5+}_{1,21}\text{V}^{4+}_{0,59}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,40}$ nos compósitos pode ser retardada se for considerado que a Y-TZP atue como uma fase protetiva de maior estabilidade a redução. Qualquer aumento do domínio eletrolítico da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, ou seja, ampliação da região de pressões parciais de oxigênio onde a condução é puramente iônica, estaria diretamente associada a estrutura dos compósitos, no qual os grãos de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ estão de certa forma envoltos por Y-TZP.

O efeito no aumento da estabilidade da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ contra redução devido a proteção por Y-TZP é mais bem visualizada com o

modelamento de um diagrama de defeitos separadamente para os dois materiais, o qual traz os defeitos iônicos e eletrônicos em equilíbrio com cada região particular de pressão parcial de oxigênio. Para este modelo, na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, existem primeiramente duas definições que devem ser levadas em consideração no equacionamento. O principal fato é que a condutividade da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ tem-se mostrado apenas dependente dos fenômenos relacionados às camadas de vanadato $[\text{VO}_{3,5-\delta}(\text{Vo})_{0,5+\delta}]_n^{n2-}$ (seção 2.2.2). Portanto, os defeitos serão associados apenas aos íons presentes nestas camadas. Outra consideração é que uma camada de vanadato dopada com cobre $\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{2,35-\delta}$, apresenta grau de não estequiometria (δ) dependente da condição ambiental no qual está exposto. Embora esta estrutura seja marcadamente deficiente em oxigênio, sendo que vacâncias de oxigênio, $[\text{V}\ddot{\text{O}}]$, serão geralmente os defeitos majoritários, a estrutura destas camadas de vanadato geralmente é tratada com um tipo de coordenação entre íons semelhante ao encontrado em perovskitas [108]. Em perovskitas, os defeitos de vacâncias aniônicas normalmente são acompanhados por vacâncias catiônicas [109]. Assim, na camada de $\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{2,35-\delta}$, os defeitos iônicos intrínsecos predominantes serão governados pela relação de Schottky, Equação 4.16, no qual vacâncias de oxigênio e vacâncias de vanádio, $[\text{V}'''''']$, são os defeitos iônicos elementares de compensação. Na Equação 4.17 é exibida a constante de equilíbrio para a reação tipo Schottky (K_{Sh}).

$$0 = 5[\text{V}\ddot{\text{O}}] + 2[\text{V}''''''] \quad (4.16)$$

$$K_{\text{Sh}} = [\text{V}\ddot{\text{O}}]^5 \cdot [\text{V}'''''']^2 \quad (4.17)$$

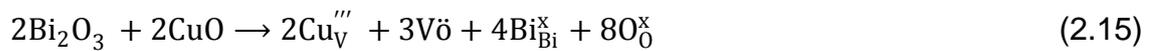
Por simplicidade, não serão consideradas interações entre defeitos para formação de clusters, além de que, todos os defeitos serão tratados como completamente ionizados em seu máximo estado.

Nas seções 2.2.4 e 2.3.3, foram introduzidas as pesquisas que reforçam as reações de defeitos que serão usadas nas fases $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ e na zircônia estabilizada com ítria, respectivamente. Para a fase

$\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, quatro equações estão em equilíbrio para específicas condições ambientais. A Equação 2.14, ilustra a redução do vanádio em baixas pressões parciais de oxigênio, $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+} = [\text{V}'_V]$. Na Equação 2.15 é exibida a compensação por vacâncias de oxigênio na substituição de V^{5+} por Cu^{2+} . A Equação 2.16 ilustra o comportamento da camada de vanadato em elevadas pressões parciais de oxigênio. Por fim, a Equação 4.21 representa a reação interna de equilíbrio para as espécies eletrônicas. Nesta Equação, a nomenclatura para o elétron (e') e o buraco (h^\bullet) foi alterada para (n) e (p) respectivamente, conforme a constante de equilíbrio desta reação.



$$K_{\text{Re}} = [\text{V}\ddot{\text{o}}] \cdot [\text{V}'_V]^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$



$$2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = 3[\text{Cu}_V'''] \quad (4.19)$$



$$K_{\text{Ox}} = [\text{V}_V'''']^2 \cdot p^{10} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{5}{2}} \quad (4.20)$$



$$K_{\text{Io}} = n \cdot p \quad (4.22)$$

Independente da condição na qual esteja exposta a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, a somatória de todas as cargas geradas deve ser igual a zero, e a condição de eletroneutralidade é exibida na Equação 4.23.

$$2[\text{V}\ddot{\text{o}}] + p - 5[\text{V}_V''''] - 3[\text{Cu}_V'''] - n - [\text{V}'_V] = 0 \quad (4.23)$$

A resolução das constantes de equilíbrio nas Equações 4.17 a 4.22 pode ser feita por meio do tratamento algébrico simultâneo com as simplificações aplicadas à Equação 4.23. Para simplificar a Equação 4.23, a região total de

pressões parciais de oxigênio pode ser dividida em três sub-regiões. Na região de baixa pressão parcial de oxigênio (I), a redução dos íons de V^{5+} irá prevalecer, sendo que a eletroneutralidade para esta região ocorre se a condição $2[V\ddot{o}] = [V'_V]$ for garantida. Outra região é aquela onde a pressão parcial de oxigênio é intermediária (II), nesta região, devido às vacâncias de oxigênio geradas pela dopagem com Cu^{2+} , é possível à aplicação da condição de eletroneutralidade, $2[V\ddot{o}] = 3[Cu''_V]$. Por último, na região de elevada pressão parcial de oxigênio (III) é esperado que a fase $\gamma\text{-Bi}_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7-\delta}$ exiba condutividade tipo-p, então a nova condição de neutralidade elétrica para esta região é $p = 5[V_V'''']$. Com estas simplificações na condição de eletroneutralidade, as equações para concentração de cada defeito nas três condições de pressão parcial de oxigênio para fase $\gamma\text{-Bi}_4V_{1,8}Cu_{0,2}O_{10,7-\delta}$, são exibidas na Tabela 4.3. O desenvolvimento detalhado das equações da Tabela 4.3 é exposto no Apêndice C.

No caso da Y-TZP, a única reação de equilíbrio de interesse é a de substituição dos íons Zr^{4+} por Y^{3+} na estrutura da zircônia, Equação 2.22.



$$K_{Zr} = [Y'_{Zr}]^2 \cdot [V\ddot{o}] \quad (4.24)$$

Para resolver a constante de equilíbrio para reação de substituição (K_{Zr}) é necessário estabelecer a condição de eletroneutralidade, que para este caso é $[Y'_{Zr}] = 2[V\ddot{o}]$ [61]. Aplicando a condição de eletroneutralidade na constante de equilíbrio para Reação 4.24, pode ser observado que a concentração de vacâncias de oxigênio não depende da pressão parcial de oxigênio. Enquanto estiver na região onde o principal portador de carga é apenas função da concentração de Y^{3+} , Equação 4.25, a Y-TZP se comportará apenas como um condutor iônico [61].

$$[V\ddot{o}] = 4^{-\frac{1}{3}} \cdot K_{Zr}^{\frac{1}{3}} \quad (4.25)$$

Tabela 4.3 | Equações da concentração de defeitos na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ para cada domínio de pressão parcial de oxigênio.

Baixa pressão parcial de oxigênio, região (I), $2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = [\text{V}'_{\text{V}}]$
$[\text{V}\ddot{\text{o}}] = 4^{-\frac{1}{3}} \cdot K_{\text{Re}}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$ $[\text{V}'_{\text{V}}] = 2 \cdot \left(4^{-\frac{1}{3}} \cdot K_{\text{Re}}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \right)$ $[\text{V}''''_{\text{V}}] = 4^{\frac{5}{6}} \cdot K_{\text{Re}}^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{\text{Sh}}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{12}}$ $p = 4^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{\text{Re}}^{\frac{1}{6}} \cdot K_{\text{Sh}}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{\text{Ox}}^{\frac{1}{10}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{12}}$ $n = 4^{\frac{1}{6}} \cdot K_{\text{Re}}^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{\text{Sh}}^{\frac{1}{10}} \cdot K_{\text{Ox}}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{\text{Io}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{12}}$
Pressão parcial de oxigênio intermediária, região (II), $2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = 3[\text{Cu}''']$
$[\text{V}\ddot{\text{o}}] = \frac{3}{2} [\text{Cu}''']$ $[\text{V}'_{\text{V}}] = \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{\text{Re}}^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{Cu}''']^{-\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}}$ $[\text{V}''''_{\text{V}}] = \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot K_{\text{Sh}}^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{Cu}''']^{-\frac{5}{2}}$ $p = \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{\text{Sh}}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{\text{Ox}}^{\frac{1}{10}} \cdot [\text{Cu}''']^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}}$ $n = \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{\text{Sh}}^{\frac{1}{10}} \cdot K_{\text{Ox}}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{\text{Io}} \cdot [\text{Cu}''']^{-\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}}$
Alta pressão parcial de oxigênio, região (III), $p = 5[\text{V}''''_{\text{V}}]$

$$\begin{aligned}
 [V\ddot{o}] &= 5^{\frac{1}{3}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{5}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{30}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{12}} \\
 [V'_V] &= 5^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{Sh}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{60}} \cdot K_{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{24}} \\
 [V_V'''''] &= 5^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{12}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{24}} \\
 p &= 5 \cdot \left(5^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{12}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{24}} \right) \\
 n &= 5^{\frac{5}{6}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{12}} \cdot K_{I_0} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{24}}
 \end{aligned}$$

O diagrama de defeitos apenas para a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ é exibido na Figura 4.34. Este diagrama mostra o logaritmo da concentração de defeitos em função do logaritmo da pressão parcial de oxigênio. Este gráfico é apenas uma indicação de tendência comportamental da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, uma vez que K_{Re} , K_{Ox} e K_{I_0} são grandezas desconhecidas.

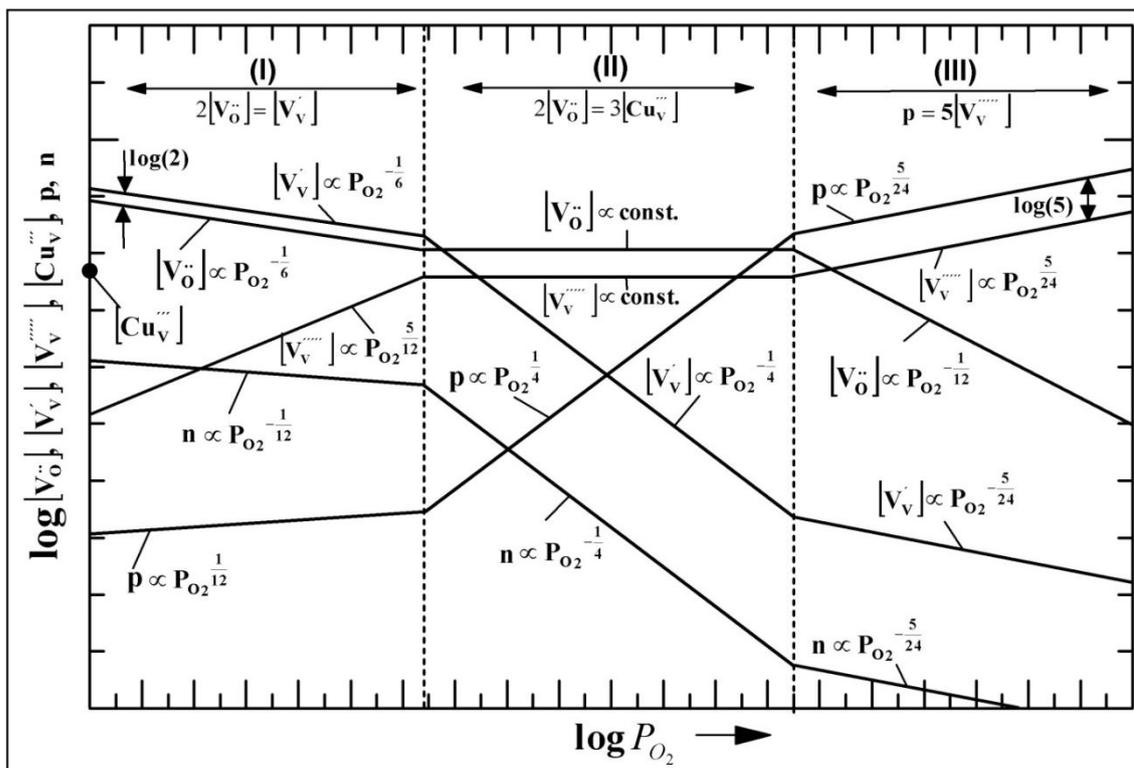


Figura 4.34 Diagrama de defeitos teórico para fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, em uma temperatura arbitrária, onde é demonstrado o tendencial comportamento da concentração de defeitos pontuais ou eletrônicos em cada domínio específico de pressão parcial de oxigênio. Para construção deste diagrama, foram aplicadas as equações da Tabela 4.3, em regimes de pressão parcial de oxigênio; baixa (I), intermediária (II) e alta (III). A seta na abscissa indica a direção de aumento da pressão parcial de oxigênio. Na ordenada um ponto marca a concentração de $[Cu_V^{\bullet\bullet}]$.

Algumas importantes características do comportamento da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ podem ser retiradas da Figura 4.34. É importante salientar que a inclinação das retas dá um indicativo da taxa que um defeito é gerado ou extinto em função de uma variação de pressão parcial, ΔP_{O_2} . Em baixas pressões parciais de oxigênio, (I), o portador de carga majoritário é o produto da redução do vanádio, $[V_V^{\bullet}]$, com inclinação de $-1/6$. Com o aumento da P_{O_2} (II), a inclinação na concentração de $[V_V^{\bullet}]$ torna-se $-1/4$, descrevendo um

regime de elevada taxa de extinção deste tipo de defeito na estrutura. O posterior aumento da pressão parcial de oxigênio (III) ainda leva a redução de $[V'_V]$, porém a uma taxa menor de $-5/24$, demonstrando que em elevadas pressões parciais de oxigênio o defeito $[V'_V]$, juntamente com n , não é significativo nas propriedades elétricas da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$. Em uma pesquisa recente [110], foi relacionado, que na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, o aumento da não estequiometria de oxigênio (δ) é seguida de um aumento da condutividade total, o que no diagrama de defeitos é representado como domínio do defeito $[V'_V]$, na região (I). Por outro lado, o buraco (p) é o principal portador de carga em elevadas pressões parciais de oxigênio (III), aumentando sua concentração nesta condição a uma taxa de $5/24$. Foi identificado [111] que nenhum aumento significativo na condutividade tipo- p é observado em uma atmosfera de O_2 com pressão de 12 MPa, indicando que a transição da região (II) \leftrightarrow (III) deve ocorrer em elevada P_{O_2} . Na região intermediária (II), com o aumento de P_{O_2} (I), a taxa na qual p é gerada é a mesma taxa no qual o defeito $[V'_V]$ é extinto. Os buracos, em baixas P_{O_2} , são os defeitos menos expressivos, com uma baixa taxa de formação, $1/12$.

Outro comportamento importante é o evidenciado para as vacâncias de oxigênio. Em baixas pressões parciais de oxigênio (I), a vacância de oxigênio é o segundo defeito em maior proporção no material, tendo sua concentração deslocada $\log(2)$ abaixo do defeito $[V'_V]$. Na região de P_{O_2} intermediária, as $[V\ddot{o}]$ são os principais defeitos, e governam o comportamento, quanto à condutividade elétrica, na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$. Esta região é o domínio eletrolítico, e a concentração de vacâncias de oxigênio é constante e fixada pelo teor de Cu^{2+} adicionado na dopagem. Quando P_{O_2} é estendida para região (III), oxigênio gasoso é incorporado na estrutura. Esta incorporação de oxigênios extras consome as vacâncias de oxigênio. A inclinação na qual as vacâncias de oxigênio são consumidas é de $-1/12$.

A importância da construção do diagrama de defeitos para fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ pode ser vista na Figura 4.35. Neste esquema, direcionado a cada fase no composto $(\text{Y-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$, está o respectivo diagrama de defeitos.

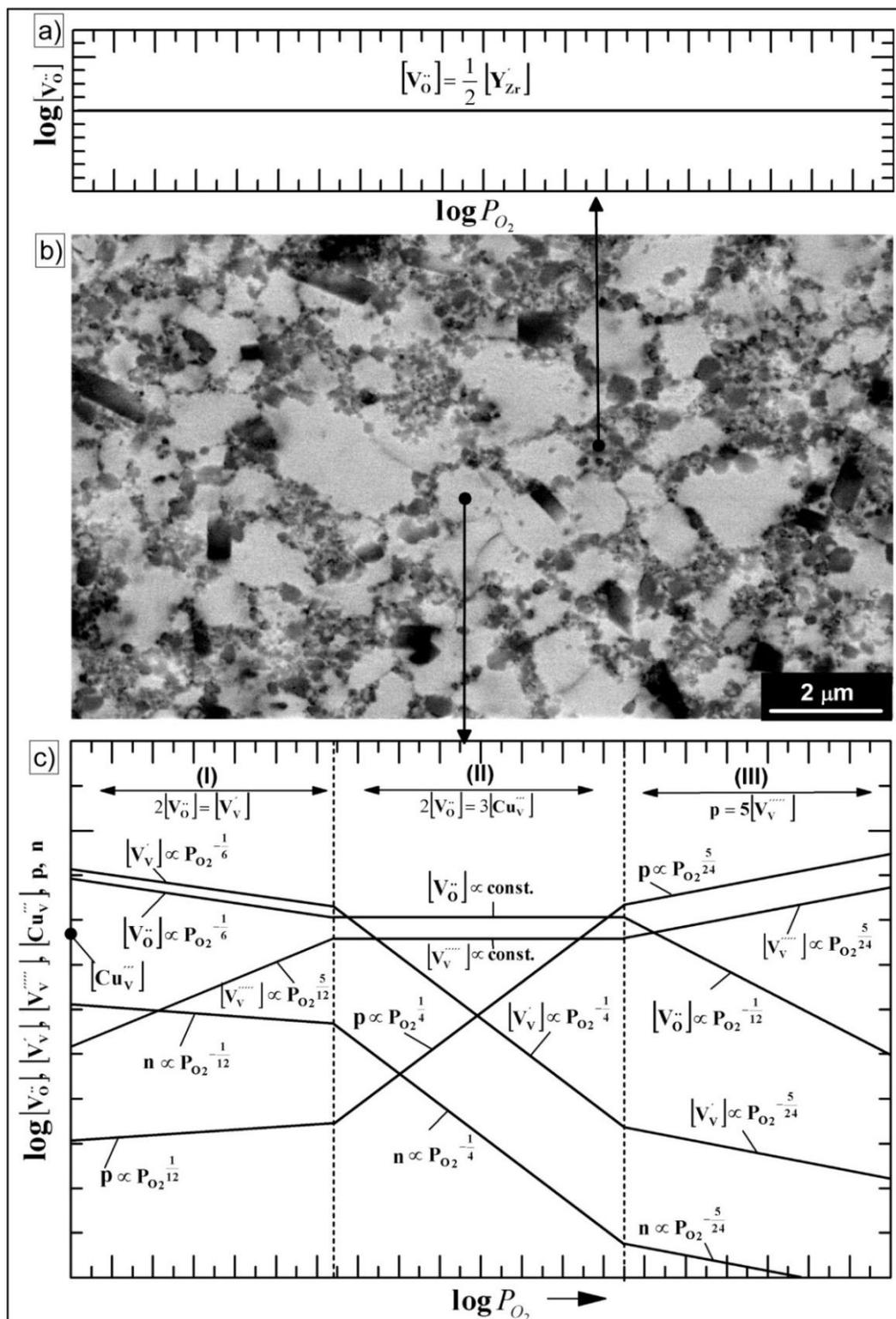


Figura 4.35 Esquema que atribui a cada fase no compósito $(Y\text{-TZP})_{0,26}(\text{BICUVOX})_{0,74}$ (b), o respectivo diagrama de defeitos. Em (a) é exibido o diagrama para zircônia [112] e em (c) o diagrama de defeitos para fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$.

A sobreposição do diagrama de defeitos para zircônia, Figura 4.35 (a) [112], com o diagrama de defeitos da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ desenvolvido neste trabalho, Figura 4.34, exibe uma das principais diferenças para estes dois materiais, que é a região de pressões parciais no qual as [Vö] são os defeitos majoritários. Baseado nas Equações 4.24 e 4.25, a concentração de vacâncias de oxigênio na zircônia é apenas afetada pelo teor de Y^{3+} , sendo que o domínio eletrolítico da zircônia estabilizada pode compreender pressões de O_2 numa faixa de 200 MPa a 10^{-25} MPa [113], amplitude que é bastante superior ao encontrado para o BICUVOX [110, 111]. Se a zircônia está em concentração no compósito suficiente para formar uma camada ao redor dos grãos da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, quando este compósito for exposto em pressões parciais de oxigênio fora do domínio eletrolítico da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$, um aumento da estabilidade pode ser previamente esperado. Além do mais, o aumento na estabilidade da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-\delta}$ contra a formação de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}^{5+}_{1,21}\text{V}^{4+}_{0,59}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,40}$ em atmosferas redutoras nos compósitos $(\text{Y-TZP})_{1-x}(\text{BICUVOX})_x$, poderia, neste caso, ser simplesmente interpretado como o efeito da Y-TZP como uma barreira protetiva que apresenta um maior domínio eletrolítico. No entanto, a validade desta hipótese necessita de posterior investigação experimental.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudadas as interações entre o vanadato de bismuto dopado com cobre e a zircônia tetragonal estabilizada com ítria no desenvolvimento de compósitos condutores de íons de oxigênio para operação em temperaturas intermediárias. Considerando os resultados obtidos para as condições experimentais que foram utilizadas, pode ser concluído que:

- Embora o BICUVOX apresente ângulo de contato igual à zero a 955 °C, o uso deste material como um aditivo formador de fase líquida para a sinterização da Y-TZP resulta em desestabilização da zircônia tetragonal → monoclínica e formação de YVO_4 .
- Reações podem explicar as causas da desestabilização da zircônia tetragonal e formação de YVO_4 . Ambos os fenômenos são correlatos, e ocorrem devido à remoção do cátion estabilizador (Y^{3+}) da estrutura da zircônia pela interação com o vanádio proveniente da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. Estas reações são acompanhadas de aumento da resistividade elétrica e redução da resistência mecânica dos compósitos. Portanto, indesejáveis no sistema $(Y\text{-TZP})_{1-x}(\text{BICUVOX})_x$.
- O uso da sinterização no estado sólido entre 755 a 780 °C, mostrou-se adequado para o desenvolvimento dos compósitos densos com até 26% de Y-TZP. Neste método de sinterização, as fases iniciais são conservadas sem transformação de fase na zircônia ou formação de YVO_4 .
- A Y-TZP atua de modo eficaz na inibição de crescimento de grão das cerâmicas tipo BICUVOX. Por exemplo, o tamanho médio de grãos igual a 8 μm para o BICUVOX foi reduzido a 2,3 μm no compósito com 13% de Y-TZP.

- Houve redução no coeficiente de expansão térmica linear, de $12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o BICUVOX a $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o compósito com 13% de Y-TZP. No entanto, o melhoramento mais significativo dos compósitos em relação ao BICUVOX foi observado na resistência mecânica. A resistência à tração por compressão diametral média do compósito com 26% de Y-TZP é 144% maior que o valor encontrado para o BICUVOX. Tanto o coeficiente de expansão como a resistência mecânica foram afetadas pela dualidade entre a presença de Y-TZP como uma segunda fase e seu efeito na redução do tamanho médio de grãos.
- Pela primeira vez a transformação de ordem-desordem, $\gamma' \leftrightarrow \gamma$, na fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ foi inibida. Este fato demonstra que a constrição que uma segunda fase exerce, neste caso zircônia, sobre os grãos de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ é uma forma eficaz de evitar esta transformação.
- A resistividade elétrica de contornos de grão aumenta nos compósitos com o aumento da concentração de Y-TZP. À medida que é elevada a concentração de Y-TZP, a contribuição da resistência associada aos contornos de grão na resistência total torna-se mais pronunciada. Este fato está diretamente envolvido com a redução do tamanho médio dos grãos e conseqüentemente maior densidade de contornos de grão quando Y-TZP é adicionado nos compósitos.
- Para o compósito com 26% de Y-TZP, a presença de Y-TZP é elevada o suficiente para introduzir uma nova resistência na região de alta frequência nos espectros de impedância do compósito, com energia de ativação de 0,33 eV. No entanto, esta resistência desaparece com o aumento da temperatura.

- No compósito com 26% de Y-TZP, não houve aumento na estabilidade da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em atmosfera de H_2 , quando comparado ao BICUVOX. Fato que restringe a aplicação como eletrólito em células a combustível que operem com hidrogênio. Porém, teoricamente, a interpretação do diagrama de defeitos construído neste trabalho para a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ em conjunto com o diagrama de defeitos já existente para a zircônia, indica que uma camada protetiva de Y-TZP expandiria o domínio eletrolítico do compósito, fato que resultaria em uma maior estabilidade termodinâmica do que a encontrada para o BICUVOX.

Os tópicos listados acima indicam que no sistema $(\text{Y-TZP})_{1-x}(\text{BICUVOX})_x$, as melhores propriedades para aplicação como condutor de íons de oxigênio são encontradas do domínio de composição; $0,87 \geq x \geq 0,74$. Dentro desta faixa, condutores de íons de oxigênio compósitos entre o BICUVOX e a Y-TZP podem ser interessantes para dispositivos que operem em temperaturas intermediárias.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar outros materiais em substituição à Y-TZP para o desenvolvimento de compósitos com o BICUVOX. Se o material substituto a Y-TZP não reagir com o BICUVOX, a sinterização por formação de fase líquida pode se tornar um importante método no processamento destes compósitos.

- Analisar a resposta dos compósitos com 13 e 26% de Y-TZP quando aplicados em dispositivos reais em temperaturas intermediárias. Caso apresentem desempenho adequado, a otimização nas propriedades desse sistema pode ser feita por meio da variação da concentração de Y-TZP em torno desta faixa.

- A investigação experimental do diagrama de defeitos construído para a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ pode ser importante para determinar o domínio eletrolítico desta fase e, portanto, em quais pressões parciais apresenta condutividade puramente iônica. Além disso, seria interessante avaliar se realmente é possível uma ampliação no domínio eletrolítico dos compósitos pela presença de Y-TZP.

- Utilizar outras técnicas para avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos, visto que, a resistência à tração por compressão diametral apresentou elevado desvio padrão.

- A desestabilização da zircônia tetragonal para monoclínica derivada da reação com óxido de vanádio observada neste estudo não é um problema singular no desenvolvimento de compósitos entre Y-TZP e BICUVOX. No campo do conhecimento sobre revestimentos cerâmicos como barreiras térmicas aplicados em turbinas a gás, o vanádio proveniente dos gases de combustão têm-se mostrado como um dos principais fatores relacionados a corrosão e falha dos revestimentos de zircônia. Portanto, estudos sobre o mecanismo de desestabilização da zircônia tetragonal e utilização de cátions

estabilizadores menos suscetíveis a reação com vanádio se fazem necessários.

7 REFERÊNCIAS

- [1] OBAL, K. PEDZICH, Z. BRYLEWSKI, REKAS, T. M. Modification of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics. **International Journal of electrochemical science**, v. 7, p. 6831 – 6845, 2012.
- [2] NIMAT, R. K. JOSHI, R. S. PAWAR, S. H. Substrate dependent structural and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$ solid electrolyte thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 341 – 351, 2008.
- [3] PAYDAR, M. H. HADIAN, A. M. SHIMANOE, K. YAMAZOE, N. Microstructure, mechanical properties and ionic conductivity of BICUVOX - ZrO_2 composite solid electrolytes. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 2273 – 2278, 2002.
- [4] GONZÁLEZ, E. G. ARRIBAS, M. CALBET, J. M. G. Short-range-long-range order transformation in the $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-y}$ series. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 5, p. 96 – 102, 2001.
- [5] MAESTRELLI, S. C. **Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas do tipo BIMEVOX**. 2000. 122 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [6] SABOLSKY, E. M. RAZMYAR, S. SABOLSKY, K. Nano-ceria enhancement of $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$ (BICUVOX) ceramic electrolytes. **Materials Letters**, v. 76, p. 47 –50, 2012.
- [7] YAREMCHENKO, A. A. KHARTON, V. V. NAUMOVICH, E. N. MARQUES, F. M. B. Physicochemical and transport properties of BICUVOX-Based ceramics. **Journal of Electroceraamics**, v. 4, n. 1, p. 233 – 242, 2000.
- [8] PAYDAR, M. H. HADIAN, A. M. SHIMANOE, K. YAMAZOE, N. The effects of zirconia addition on sintering behavior, mechanical properties and ion

conductivity of BICUVOX.1 material. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n.10 – 11, p. 1825 – 1829, 2001.

[9] WATANABE, A. DAS, K. Time-dependent degradation due to the gradual phase change in BICUVOX and BICOVOX oxide-ion conductors at temperatures below about 500 °C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, p. 224 – 230, 2002.

[10] SOMIYA, S. YAMAMOTO, N. YANAGIDA, H. Science and technology of zirconia III, (eds.), **American Ceramic Society**, Westerville, OH, 1988, p. 837.

[11] BADWAL, S. P. S. DRENNAN, J. Grain boundary resistivity in Y-TZP materials as a function of thermal history. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 88 – 96, 1989.

[12] BADWAL, S. P. S. SWAIN, M. V. ZrO_2 - Y_2O_3 : electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. **Journal of Materials Science Letters**, v. 4, p. 487 – 489, 1985.

[13] INABA, H. TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 83, p. 1 – 16, 1996.

[14] KILNER, J. A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 13 – 23, 2000.

[15] KNAUTH, P. TULLER, H. L. Solid-state ionics: roots, status, and future prospects. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 7, p. 1654 – 1680, 2002,

[16] LAMBDA, Disponível em: <<http://www.lambdasensor.cn/ProductView.Asp?ID=783>>Acesso em: 07 de julho de 2013.

[17] PCI, Disponível em: <<http://www.pcimembranes.pl/A5.html>>Acesso em: 07 de julho de 2013.

[18] FUEL CELLS, Disponível em: <http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=fuel_cells_and_hydrogen> Acesso em: 07 de julho de 2013.

[19] BIZ, H. **Processamento e caracterização de condutores de íons de O²⁻ a partir de cerâmicas BIMEVOX**. 2005. 185 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

[20] MAIRESSE, G. Advances in oxygen pumping concept with BIMEVOX. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry**, v. 2, p. 651 – 660, 1999.

[21] ABRAHAMS, I. KROK, F. A model for the mechanism of low temperature ionic conduction in divalent-substituted γ -BIMEVOXes. **Solid State Ionics**, v. 157, p. 139 – 145, 2003.

[22] TANINOUCI, Y. UDA, T. ICHITSUBO, T. AWAKURA, Y. MATSUBARA, E. Phase classification, electrical conductivity, and thermal stability of $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.95}\text{TM}_{0.05})\text{O}_{5.5+\delta}$ (TM: transition metal). **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1279 – 1286, 2010.

[23] ABRAHAMSA, I. KROKB, F. MALYSB, M. WROBELB, W. Phase transition studies in BIMEVOX solid electrolytes using AC impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 2053 – 2058, 2005.

[24] HARDCASTLE, F.D. WACHS, I. E. ECKERT, H. JEFFERSON, D. A. Vanadium (V) environments in bismuth vanadates: a structural investigation using Raman spectroscopy and solid state ⁵¹V NMR. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 90, p. 194 – 210. 1991.

[25] ZAINULLINA, V. M. ZHUKOVSKII, V. M. BUYANOVA, E. S. EMELYANOVA, Y. V. Electronic structure and chemical bonding in oxygen conductors β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 225 – 232, 2007.

- [26] KUREK, P. DYGAS, J. R. BREITER, M. W. Impedance measurements on single crystals of the oxygen ion conductor BICUVOX. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 378, p. 77 – 83, 1994.
- [27] ABRAHAMS, I. KROK, F. NELSTROP, J. A. G. Defect structure of quenched γ -BICOVOX by combined X-ray and neutron powder diffraction. **Solid State Ionics**, v. 90, p. 57 – 65, 1996.
- [28] SIMNER, S. P. SANDOVAL, D. S. MACKENZIE, J. D. DUNN, B. Synthesis, densification, and conductivity characteristics of BICUVOX oxygen-ion-conducting ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p. 2563 – 2568, 1997.
- [29] KROK, F. ABRAHAMS, I. MALYS, M. BOGUSZ, W. DYGAS, J. R. NELSTROP, J. A. G. BUSH, A. J. Structural and electrical consequences of high dopant levels in the BIMGVOX system. **Solid State Ionics**, v. 136 – 137, p. 119 – 125, 2000.
- [30] KROK, F. ABRAHAMS, I. BANGOBANGO, D. G. BOGUSZ, W. NELSTROP, J. A. G. Electrical and structural study of BICOVOX. **Solid State Ionics**, v. 86 - 88, p. 261 – 266, 1996.
- [31] KROK, F. ABRAHAMS, I. BANGOBANGO, D. BOGUSZ, W. NELSTROP, J. A. G. Structural and electrical characterisation of BINIVOX. **Solid State Ionics**, v. 111, p. 37 – 43, 1998.
- [32] KROK, F. ABRAHAMS, I. ZADROZNA, A. MALYS, M. BOGUSZ, W. NELSTROP, J. A. G. Electrical conductivity and structure correlation in BIZNVOX. **Solid State Ionics**, v. 119, p. 139 – 144, 1999.
- [33] ABRAHAM, F. BOIVIN, J. C. MAIRESSE, G. NOWOGROCKI, G. The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors. **Solid State Ionics**, v. 40-41, p. 934 – 937, 1990.

- [34] ANNE, M. BACMANNA, M. PERNOTA, E. ABRAHAMB, F. MAIRESSEB, G. STROBEL, P. Structure of new anionic conductors $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-3x}$; M = Cu, Ni. **Physica B**, v. 180 - 181, p. 621 – 623, 1992.
- [35] PERNOT, E. ANNE, M. BACMANN, STROBE, M. P. FOULETIER, J. VANNIER, R. N. MAIRESSE, G. ABRAHAM, F. NOWOGROCKI, G. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ compounds. **Solid State Ionics**, v. 70 – 71, p. 259 – 263, 1994.
- [36] VANNIER, R. N. MAIRESSE, G. ABRAHAM, F. NOWOGROCKI, G. PERNOT, E. ANNE, M. BACMANN, M. STROBE, P. FOULETIER, J. Thermal behaviour of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies. **Solid State Ionics**, v. 78, p. 183 – 189, 1995.
- [37] MURASHEVA, V. V. POLETAEVA, N. A. FORTALNOVA, E. A. SAFRONENKO, M. G. POLITOVA, E. D. KURILKIN, V. V. VENS KOVISKII, N. U. Phase formation of BICUVOX solid solution. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 12, p. 1867 – 1873, 2010.
- [38] GUILLODO, M. FOULETIER, J. DESSEMOND, L. GALLO, P. D. Redox stability of BIMEVOX.10 materials (ME = Co, Cu). **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2809 – 2815, 2002.
- [39] KUANG, X. PAYNE, J. L. JOHNSON, M. R. EVANS, I. R. Remarkably high oxide ion conductivity at low temperature in an ordered fluorite-type superstructure. **Angewandte Znschriften**, v. 124, p. 714 – 718, 2012.
- [40] TANINOUCI, Y. UDA, T. ICHITSUBO, T. AWAKURA, Y. MATSUBARA, E. High oxide-ion conductivity of monovalent-metal-doped bismuth vanadate at intermediate temperatures. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 719 – 723, 2010.
- [41] GUILLODO, M. FOULETIER, J. DESSEMOND, L. GALLO, P. D. Electrical properties of dense Me-doped bismuth vanadate (Me = Cu, Co) pO_2 -dependent conductivity determined by impedance spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2331 – 2344, 2001.

[42] MOROZOVA, M. V. BUYANOVA, E. S. EMELYANOVA, J. V. ZHUKOVSKIY, V. M. PETROVA, S. A. Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: synthesis, structure, and properties. **Solid State Ionics**, v. 192, p. 153 – 157, 2011.

[43] IHARADA, T. HAMMOUCHE, A. FOULETIER, J. KLEITZ, M. BOIVIN, J. C. MAIRESSE. G. Electrochemical characterization of BIMEVOX oxide-ion conductors. **Solid State Ionics**, v. 48, p. 257 – 265, 1991.

[44] ABRAHAMS, I. BUSH, A. J. KROK, F. HAWKES, G. E. SALES, K. D. THORNTONA, P. BOGUSZB, W. Effects of preparation parameters on oxygen stoichiometry in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8 n. 5, 1998, p. 1213 – 1217.

[45] HUVC, M. VANNIER, R. N. NOWOGROCKI, G. MAIRESSE, G. TENDELOO, G. V. From $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ to $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$: the $\text{V}^{\text{V}}\text{-V}^{\text{IV}}$ transformation in the Aurivillius - type framework. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 1339 – 1345, 1996.

[46] ABRAHAMS, I. NELSTROP, J. A. G. KROK, F. BOGUSZ, W. Defect structure of quenched γ -BINIVOX. **Solid State Ionics**, v. 110, p. 95 – 101, 1998.

[47] JIBO, W, BAOFENG, J. XUEFENG, Z. YOU, C. WEISHEN, Y. Effects of synthesis methods of BICUVOX.10 membranes on oxygen permeation at moderate temperatures. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, n. 9, p. 926 – 932, 2009.

[48] TAK-AHASHI, T. ESAKA, T. IWAHARA, H. Conduction in Bi_2O_3 -based oxide ion conductors under low oxygen pressure. I. current blackening of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 7, p. 299 – 302, 1977.

[49] BUYANOVA, E. S. PETROVA, S. A. EMEL'YANOVA, Y. V. BORODINA, N. A. ZAKHAROV, R. G. ZHUKOVSKII, V. M. Crystal structure and conduction of

BICUTIVOX. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 864 – 872, 2009.

[50] KELLY, J. R. DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, v. 24, p. 289 – 298, 2008.

[51] KISI, E. H. HOWARD, C. J. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. **Key Engineering Materials**, v. 153 – 154, p. 1 – 36, 1998.

[52] HANNINK, R. H. J. KELLY, P. M. MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461 – 487, 2000.

[53] KISI, E. Zirconia engineering ceramics – old challenges - new ideas. Trans Tech Publications Ltd, 1998, Switzerland, p. 3 – 5.

[54] HOWARD, C. J. HILL, R. J. REICHERT, B. E. Structures of the ZrO_2 polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. **Acta Crystallographica B**, v. 44, p. 116 – 120, 1988.

[55] TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO_2 . **Acta Crystallographica**, v. 15, p. 1187, 1962.

[56] LANGE, F. F. Transformation toughening - part 3 experimental observations in ultra-fine-grained yttria-stabilized zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 240 – 246, 1982.

[57] RIETH, P. H. REED, J. S. NAUMANN, A. W. Fabrication and flexural strength of ultra-fine-grained yttria-stabilized zirconia. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 55, n. 8, 1976, p. 717 – 721.

[58] FABRIS, E. PAXTON, A. T. PINNIS, M. W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. **Acta Materialia**, v. 50, p. 5171 – 5178, 2002.

[59] BOGICEVIC, A. WOLVERTON, C. CROSBIE, G. M. STECHEL, E. B. Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles. **Physical Review B**, v. 64, p. 1 – 14, 2001.

[60] YAMAMURA, Y. KAWASAKI, S. SAKAI, H. Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 126, p. 181 – 189, 1999.

[61] BROOK, R. T. Science and technology of zirconia, A.H. Heuer and L.W. Hobbs (eds.), **American Ceramic Society**, Columbus, OH, 1981, p. 272.

[62] CASSELTON, R. E. W. Blackening in yttria stabilized zirconia due to cathodic processes at solid platinum electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 4, p. 25 – 48, 1974.

[63] DOUGLASS, D. L. WAGNER, C. The oxidation of oxygen-deficient zirconia and its relationship to the oxidation of zirconium. **Journal of Electrochemical Society**. v. 113, n. 7, p. 671 – 676, 1966.

[64] SAUDÉ, S. GRYSZPAN, R.I. ANWAND, W. BRAUER, G. Defect production in ion-implanted yttria-stabilized zirconia investigated by positron depth profiling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 382, p. 252 – 256, 2004.

[65] LEE, J.-H. YOON, S.M. KIM, B.-K. KIM, J. LEE, H.-W. SONG, H.-S. Electrical conductivity and defect structure of yttria-doped ceria-stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, v. 144, p. 175 – 184, 2001.

[66] JONES, R. L. Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 6, n. 1, p. 77 – 84, 1997.

[67] AFRASIABI, A. SAREMI, M. KOBAYASHI, A. A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+Al₂O₃ and YSZ/ Al₂O₃. **Materials Science and Engineering A**, v. 478, p. 264 – 269, 2008.

- [68] HERTL, W. Vanadia reactions with yttria stabilized zirconia. **Journal of Applied Physics**, v. 63, 1988, p. 5514 – 5520.
- [69] YANG, S.-Y. LEE, J.-H. KIM, J.-J. LEE, J.-S. Sintering behavior of Y-doped ZrO₂ ceramics: the effect of Al₂O₃ and Nb₂O₅ addition. **Solid State Ionics**, v. 172, p. 413 –416, 2004.
- [70] WEPPNER, W. Tetragonal zirconia polycrystals - a high performance solid oxygen ion conductor. **Solid State Ionics**, v. 52, p. 15 – 21, 1992.
- [71] PARK, J. H. BLUMENTHAL, R. N. Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃-ZrO₂. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 10, p. 2867 – 2876, 1989.
- [72] GUO, X. Effect of Nb₂O₅ on the space-charge conduction of Y₂O₃-stabilized ZrO₂. **Solid State Ionics**, v. 99, p. 137 – 142, 1997.
- [73] KROK, F. ABRAHAMS, I. WROBEL, W. CHAN, S. C. M. MALYS, M. BOGUSZ, W. DYGAS, J. R. Phase stability, structure and electrical conductivity in the system Bi₂Zr_xV_{1-x}O_{5.5-(x/2)-δ}. **Solid State Ionics**, v. 154 – 155, p. 511 – 516, 2002.
- [74] AL-AREQI, N. A. S. BEG, S. Phase transition changes in Bi₄Ce_xV_{2-x}O_{11-(x/2)-δ}. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 5 – 8, 2009.
- [75] WROBEL, W. ABRAHAMS, I. KROK, F. KOZANECKA, A. MALYS, M. BOGUSZ, W. DYGAS, J. R. Phase stabilization and electrical characterisation in the pseudo-binary system Bi₂ZrO₅-Bi₂VO_{5.5-δ}. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 425 – 429, 2004.
- [76] WROBEL, W. ABRAHAMS, I. KROK, F. KOZANECKA, A. CHAN, S. C. M. MALYS, M. BOGUSZ, W. DYGAS, J. R. Phase transitions in the BIZRVOX system. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 1731 – 1737, 2005.
- [77] KINGERY, W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. i. theory. **Journal of Applied Physics**, v. 30, p. 301 – 306, 1959.

[78] RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. Marcel Dekker, Inc. 1995, New York – USA, v.1, p. 526 – 528.

[79] STANDARD, O. C. SORELL, C. C. Densification of zirconia – conventional methods in Zirconia engineering ceramics – old challenges - new ideas. Trans Tech Publications Ltd, 1998, Switzerland, v.1, p. 251 – 301.

[80] LUX, F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 285 -301, 1993.

[81] FONSECA, F.C. MUCCILLO, R. Impedance spectroscopy analysis of percolation in (yttria-stabilized zirconia)-yttria ceramic composites. **Solid State Ionics**, v. 166, p. 157 – 165, 2004.

[82] GAVARRI, J. R. TORTET, L. MUSSO, J. Transport properties and percolation in two-phase composites. **Solid State Ionics**, v. 117, p. 75 – 85, 1999.

[83] SHINMI, A. ZHAO, X. XIAO, P. Mechanical and electrical characterisation of a phase transformation in thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 2678 – 2686, 2010.

[84] KIM, B. K. HAHN, J. W. HAN, K. R. Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 8, p. 669 – 671, 1997.

[85] MARCOMINI, R. F. SOUZA, D. M. P. F. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens ImageJ, **Cerâmica**, v. 57, p. 100 – 105, 2011.

[86] DY GAS, J. R. KROK, F. BOGUSZ, W. KUREK, P. Impedance study of BICUVOX ceramics. **Solid State Ionics**, v. 70/71, p. 239 – 247, 1994.

- [87] GUO, X. Effect of DC voltage on the microstructure and electrical properties of stabilized-zirconia. **Solid State Ionics**, v. 99, p. 143 – 151, 1997.
- [88] ROHRER, G. S. Introduction to grains, phases, and interfaces—an interpretation of microstructure,” Trans. AIME, 1948, vol. 175, pp. 15–51, by C.S. Smith. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 41A, p. 1063 – 1100, 2010.
- [89] NES, E. RYUM, N. HUNDERI, O. On the Zener drag. **Acta Metallurgica**, v. 33, n. 1, p. 11 – 22, 1985.
- [90] LOUAT, N. The inhibition of grain-boundary motion by a dispersion of particles. **Philosophical Magazine A**, v. 47, n. 6, p. 903 – 912, 1983.
- [91] SAMOILOV, V. M. SHILO, D. V. Effect of grain size on the thermal expansion of isotropic synthetic graphites. **Inorganic Materials**, v. 41, n. 12, p. 1283 – 1288, 2005.
- [92] HALL, E. O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. **Proceedings of the Physical Society B**, v. 64, p. 747 – 753, 1951.
- [93] TRUNEC, M. Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics. **Ceramics**, v. 52, n. 3, p. 165 – 171, 2008.
- [94] CASELLAS, ALCALÁ, D. J. LLANES, L. ANGLADA, M. Fracture variability and R-curve behavior in yttria-stabilized zirconia ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 3011 – 3025, 2001.
- [95] RICE, R. W. Review: Effects of environment and temperature on ceramic tensile strength—grain size relations. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 3071 – 3087, 1997.
- [96] BONANOS, N. SLOTWINSKI, R. K. STEELE, B. C. H. BUTLER, E. P. High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal Y_2O_3 - ZrO_2 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 3, p. 245 – 248, 1984.

- [97] DIJK, T. V. BURGGRAAF, A. J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic $Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)}$ solid solutions. **Physica Status Solidi (a)**, v. 63, p. 229 – 240 1981.
- [98] BEG, S. AL-ALAS, A. AL-AREQI, N. A. S. Layered Aurivillius compound: synthesis, characterization and electrical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, p. 413 – 419, 2010.
- [99] BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 12, p. 2657 – 2670, 1969.
- [100] VERKERK, M. J. MIDDELHUIS, B. J. BURGGRAAF, A. J. Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity Y_2O_3 - ZrO_2 ceramics. **Solid State Ionics**, v. 6, p. 159 – 170, 1982.
- [101] REISELHUBER, K. DORNER, G. BRJZITER, M. W. Studies of BICUVOX.10 by conductivity measurements and differential thermal analysis. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 7, p. 965 – 973, 1993.
- [102] STEIL, M. C. RATAJCZAK, F. CAPOEN, E. PIROVANO, C. VANNIER, R. N. MAIRESSE, G. Thermal stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 2305 – 2312, 2005.
- [103] PATOUX, S. VANNIER, R. N. MAIRESSE, G. NOWOGROCKI, G. TARASCON, J. M. Lithium- and proton-driven redox reactions in BIMEVOX-type phases. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 500 – 507, 2001.
- [104] JOUBERT, O. JOUANNEAUX, A. GANNE, M. Crystal structure of low temperature form of $Bi_6V_3O_{16}$, determined by Rietveld refinement of synchrotron radiation powder diffraction data: A new mixed valence Aurivillius phase. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 97, p. 119 – 122, 1995.
- [105] PIROVANO, C. VANNIER, R. N. NOWOGROCKI, G. BOIVIN, J. C. MAIRESSE, G. Characterisation of the electrode–electrolyte BIMEVOX system

for oxygen separation: Part II. Thermal studies under controlled atmosphere. **Solid State Ionics**, v. 159, p. 181 – 191, 2003.

[106] WALTERSSON, K. FORSLUND, B. WILHELM, K. A. ANDERSSON, S. GALY, J. The Crystal Structure of V_3O_7 . **Acta Crystallographica B**, v. 30, p. 2644 – 2652, 1974.

[107] OJEBUOBOH, F. K. Bismuth-Production, properties, and applications. **JOM**, v. 44, n. 4, p. 46 – 49, 1992.

[108] ABOUKAIS, A. DELMAIRE, F. RIGOLE, M. HUBAUT, R. MAIRESSE, G. Compressed Cu^{2+} ions in a $Bi_4V_2O_{11}$ oxide matrix. 1. EPR and UV-visible study. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1819 – 1822, 1993.

[109] PROSANDEYEV, S. A. FISENKO, A. V. RIABCHINSKI, A. I. OSIPENKO, I. A. RAEVSKI, I. P. SAFONTSEVA, N. Study of intrinsic point defects in oxides of the perovskite family: I. Theory. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, p. 6705 – 6717, 1996.

[110] TIKHONOVICH, V. N. NAUMOVICH, E. N. KHARTON, V. V. YAREMCHENKO, A. A. KOVALEVSKY, A. V. VECHER, A. A. Oxygen nonstoichiometry of $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.5-\delta}$ solid electrolyte by coulometric titration technique. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3957 – 3964, 2002.

[111] YAREMCHENKO, A. A. AVDEEV, M. KHARTON, V. V. KOVALEVSKY, A. V. NAUMOVICH, E. N. MARQUES, F. M. B. Structure and electronic conductivity of $Bi_{2-x}La_xV_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.5-\delta}$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 552 – 558, 2002.

[112] NOWOTNY, J. REKAS, BAK, M. T. Defect chemistry and defect-dependent properties of undoped and stabilized zirconia. Bulk vs interface in Zirconia engineering ceramics – old challenges - new ideas. Trans Tech Publications Ltd, 1998, Switzerland, v.1, p. 211 – 240.

[113] KHARTON, V. V. MARQUES, F. M. B. ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 135 – 149, 2004.

[114] ADVANCED CERAMICS / ZIRCONIA POWDERS. Disponível em:<
<http://ww.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>>
Acesso em: 10 de novembro de 2012.

APÊNDICE A

Densidades teóricas para os compósitos, Tabela A.1. O cálculo foi feito levando em consideração as densidades das fases $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e $\text{t-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$. Para verossimilidade da densidade calculada com o valor medido experimentalmente, é necessário que; a densidade das fases $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e $\text{t-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ sejam de $7,85 \text{ g.cm}^{-3}$ e $5,90 \text{ g.cm}^{-3}$ [5, 114], respectivamente; as cerâmicas BICUVOX e Y-TZP sejam compostas apenas pelas respectivas fases citadas anteriormente; e não ocorram reações ou transformações entre as fases.

Tabela A.1 | Valores de densidade teórica para cada compósito.

$(\text{Y-TZP})_{0,97}(\text{BICUVOX})_{0,03}$
<p>Composição: 3%p. $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ 97%p. $\text{t-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$</p> $V_T = V_{\text{BICUVOX}} + V_{\text{Y-TZP}} = \frac{M_{\text{BICUVOX}}}{\rho_{\text{BICUVOX}}} + \frac{M_{\text{Y-TZP}}}{\rho_{\text{Y-TZP}}}$ <p>Base de cálculo de 100g</p> $V_T = \frac{3\text{g}}{7,85 \text{ g.cm}^{-3}} + \frac{97\text{g}}{5,90 \text{ g.cm}^{-3}} = 16,82 \text{ cm}^3$ $\rho = \frac{100 \text{ g}}{16,82 \text{ cm}^3} \qquad \rho_{\text{compósito}} = 5,94 \text{ g.cm}^{-3}$
$(\text{Y-TZP})_{0,80}(\text{BICUVOX})_{0,20}$
<p>Composição: 20%p. $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ 80%p. $\text{t-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$</p> $V_T = V_{\text{BICUVOX}} + V_{\text{Y-TZP}} = \frac{M_{\text{BICUVOX}}}{\rho_{\text{BICUVOX}}} + \frac{M_{\text{Y-TZP}}}{\rho_{\text{Y-TZP}}}$ <p>Base de cálculo de 100g</p> $V_T = \frac{20\text{g}}{7,85 \text{ g.cm}^{-3}} + \frac{80\text{g}}{5,90 \text{ g.cm}^{-3}} = 16,11 \text{ cm}^3$ $\rho = \frac{100 \text{ g}}{16,11 \text{ cm}^3} \qquad \rho_{\text{compósito}} = 6,21 \text{ g.cm}^{-3}$

$(Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50}$
<p>Composição: 50%p. $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ 50%p. $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$</p> $V_T = V_{BICUVOX} + V_{Y-TZP} = \frac{M_{BICUVOX}}{\rho_{BICUVOX}} + \frac{M_{Y-TZP}}{\rho_{Y-TZP}}$ <p>Base de cálculo de 100g</p> $V_T = \frac{50\text{g}}{7,85 \text{ g. cm}^{-3}} + \frac{50\text{g}}{5,90 \text{ g. cm}^{-3}} = 14,84 \text{ cm}^3$ $\rho = \frac{100 \text{ g}}{14,84 \text{ cm}^3} \qquad \rho_{\text{compósito}} = 6,74 \text{ g. cm}^{-3}$
$(Y-TZP)_{0,26}(BICUVOX)_{0,74}$
<p>Composição: 74%p. $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ 26%p. $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$</p> $V_T = V_{BICUVOX} + V_{Y-TZP} = \frac{M_{BICUVOX}}{\rho_{BICUVOX}} + \frac{M_{Y-TZP}}{\rho_{Y-TZP}}$ <p>Base de cálculo de 100g</p> $V_T = \frac{74 \text{ g}}{7,85 \text{ g. cm}^{-3}} + \frac{26 \text{ g}}{5,90 \text{ g. cm}^{-3}} = 13,84 \text{ cm}^3$ $\rho = \frac{100 \text{ g}}{13,84 \text{ cm}^3} \qquad \rho_{\text{compósito}} = 7,22 \text{ g. cm}^{-3}$
$(Y-TZP)_{0,03}(BICUVOX)_{0,97}$
<p>Composição: 97%p. $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ 3%p. $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$</p> $V_T = V_{BICUVOX} + V_{Y-TZP} = \frac{M_{BICUVOX}}{\rho_{BICUVOX}} + \frac{M_{Y-TZP}}{\rho_{Y-TZP}}$ <p>Base de cálculo de 100g</p> $V_T = \frac{97 \text{ g}}{7,85 \text{ g. cm}^{-3}} + \frac{3 \text{ g}}{5,90 \text{ g. cm}^{-3}} = 12,86 \text{ cm}^3$ $\rho = \frac{100 \text{ g}}{12,86 \text{ cm}^3} \qquad \rho_{\text{compósito}} = 7,77 \text{ g. cm}^{-3}$

APÊNDICE B

Gráficos (Figura B.1) utilizados para aquisição da força máxima suportada nos materiais ensaiados até fratura. Os quatro ensaios para cada material são exibidos nos respectivos gráficos, e são gerados por meio do *software* Bluehill® associado ao equipamento para ensaio mecânico INSTRON modelo 5500R. A força máxima suportada em cada amostra foi aplicada na Equação 3.6 da seção 3.2.7 para obtenção da resistência a tração por compressão diametral.

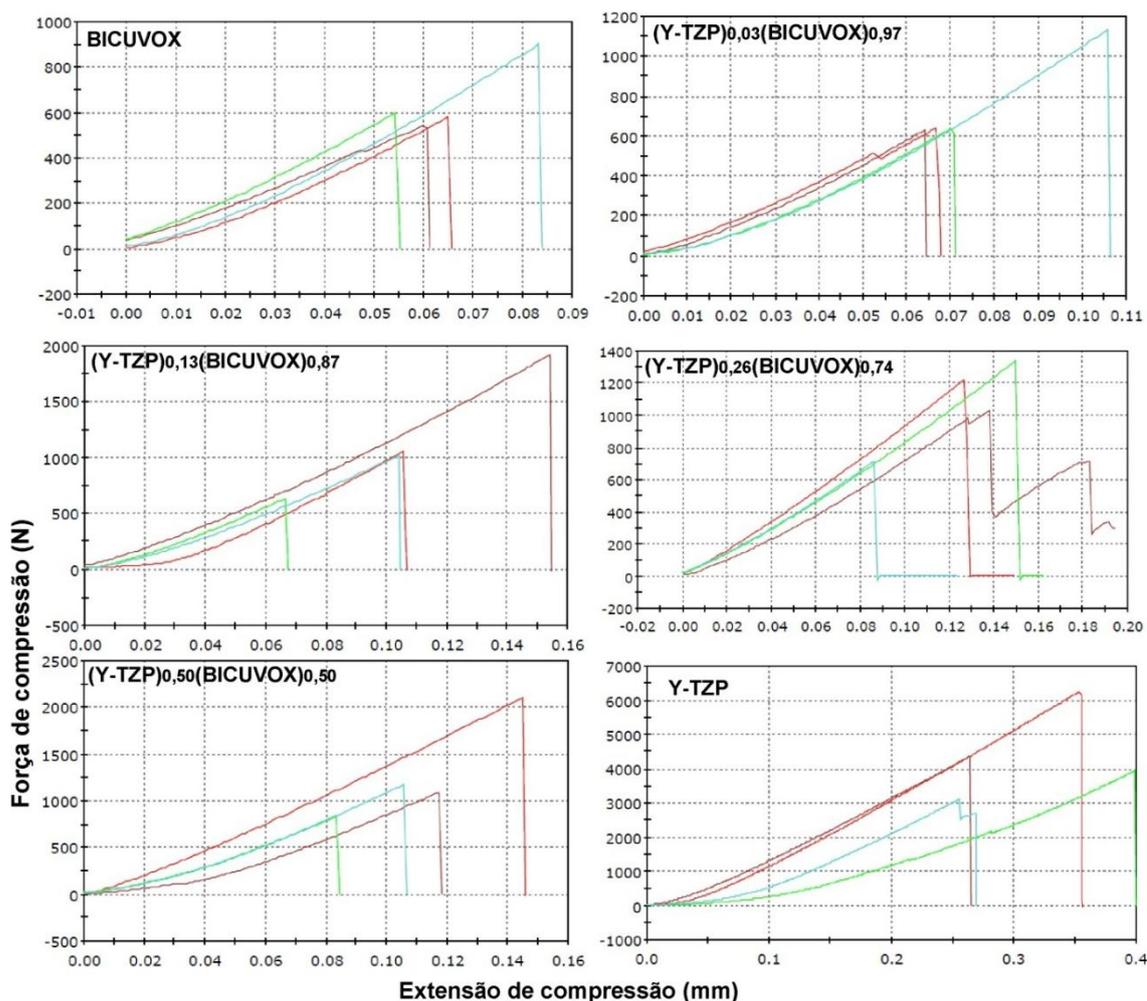


Figura B.1 | Gráficos de força de compressão para cada material, nos ensaios de resistência a tração com compressão diametral.

APÊNDICE C

Descrição detalhada dos cálculos utilizados para o desenvolvimento do diagrama de defeitos da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. A notação de Kröger-Vink para os defeitos; $[\text{V}'_V]$ e $[\text{V}''''_V]$, pode gerar certa confusão, pois o V do elemento vanádio tem a mesma notação aplicada para especificar uma vacância. No entanto, por convenção, neste trabalho, $[\text{V}''''_V]$ significa uma vacância de vanádio pentavalente, e $[\text{V}'_V]$ um vanádio tetravalente ocupando a posição de um vanádio pentavalente.

Tabela C.1 | Equações que simultaneamente resolvidas com as condições de eletroneutralidade foram aplicadas para cada região específica.

Equações elementares	
Redução do vanádio	Reação Schottky
$K_{\text{Re}} = [\text{V}\ddot{\text{o}}] \cdot [\text{V}'_V]^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$	$K_{\text{Sh}} = [\text{V}\ddot{\text{o}}]^5 \cdot [\text{V}''''_V]^2$
Incorporação de oxigênio	Ionização de espécies eletrônicas
$K_{\text{Ox}} = [\text{V}''''_V]^2 \cdot p^{10} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{5}{2}}$	$K_{\text{Io}} = n \cdot p$
Eletroneutralidade do cristal	
$2[\text{V}\ddot{\text{o}}] + p - 5[\text{V}''''_V] - 3[\text{Cu}''_V] - n - [\text{V}'_V] = 0$	

Tabela C.2 | Resolução algébrica das equações da Tabela C.1 nas condições da região (I).

Região (I), condição de eletroneutralidade: $2[\text{V}\ddot{\text{o}}] = [\text{V}'_V]$
Concentração de $[\text{V}\ddot{\text{o}}]$
$K_{\text{Re}} = [\text{V}\ddot{\text{o}}] \cdot [\text{V}'_V]^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$
$K_{\text{Re}} = [\text{V}\ddot{\text{o}}] \cdot (2[\text{V}\ddot{\text{o}}])^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$
$K_{\text{Re}} = 4 \cdot [\text{V}\ddot{\text{o}}]^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$
$[\text{V}\ddot{\text{o}}]^3 = 4^{-1} \cdot K_{\text{Re}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}}$

$$[V\ddot{o}] = 4^{-\frac{1}{3}} \cdot K_{Re}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

Concentração de $[V'_V]$

$$[V'_V] = 2[V\ddot{o}]$$

$$[V'_V] = 2 \cdot \left(4^{-\frac{1}{3}} \cdot K_{Re}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \right)$$

Concentração de $[V_V''''']$

$$K_{Sh} = [V\ddot{o}]^5 \cdot [V_V''''']^2$$

$$K_{Sh} = \left(4^{-\frac{1}{3}} \cdot K_{Re}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \right)^5 \cdot [V_V''''']^2$$

$$K_{Sh} = 4^{-\frac{5}{3}} \cdot K_{Re}^{\frac{5}{3}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{6}} \cdot [V_V''''']^2$$

$$K_{Sh}^{\frac{1}{2}} = 4^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Re}^{\frac{5}{6}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{12}} \cdot [V_V''''']$$

$$[V_V'''''] = 4^{\frac{5}{6}} \cdot K_{Re}^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{12}}$$

Concentração de p

$$K_{Ox} = [V_V''''']^2 \cdot p^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$$

$$K_{Ox} = \left(4^{\frac{5}{6}} \cdot K_{Re}^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{12}} \right)^2 \cdot p^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$$

$$K_{Ox} = 4^{\frac{5}{3}} \cdot K_{Re}^{-\frac{5}{3}} \cdot K_{Sh} \cdot p^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{6}}$$

$$K_{Ox}^{\frac{1}{10}} = 4^{\frac{1}{6}} \cdot K_{Re}^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{10}} \cdot p \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{12}}$$

$$p = 4^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{Re}^{\frac{1}{6}} \cdot K_{Sh}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{10}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{12}}$$

Concentração de n

$$K_{Io} = n \cdot p$$

$$n = 4^{\frac{1}{6}} \cdot K_{Re}^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{10}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{Io} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{12}}$$

Tabela C.3 | Resolução algébrica das equações da Tabela C.1 nas condições da região (II).

Região (II), condição de eletroneutralidade: $2[V\ddot{o}] = 3[Cu_V''']$
<p>Concentração de $[V\ddot{o}]$</p> $2[V\ddot{o}] = 3[Cu_V''']$ $[V\ddot{o}] = \frac{3}{2}[Cu_V''']$
<p>Concentração de $[V_V']$</p> $K_{Re} = [V\ddot{o}] \cdot [V_V']^2 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ $K_{Re} = \frac{3}{2}[Cu_V'''] \cdot [V_V']^2 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ $K_{Re}^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} [Cu_V''']^{\frac{1}{2}} \cdot [V_V'] \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$ $[V_V'] = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot [Cu_V''']^{-\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$
<p>Concentração de $[V_V''''']$</p> $K_{Sh} = [V\ddot{o}]^5 \cdot [V_V''''']^2$ $K_{Sh} = \left(\frac{3}{2}[Cu_V''']\right)^5 \cdot [V_V''''']^2$ $K_{Sh}^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{2}} \cdot [Cu_V''']^{\frac{5}{2}} \cdot [V_V''''']$ $[V_V'''''] = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{2}} \cdot [Cu_V''']^{-\frac{5}{2}}$
<p>Concentração de p</p> $K_{Ox} = [V_V''''']^2 \cdot p^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$ $K_{Ox} = \left[\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{2}} \cdot [Cu_V''']^{-\frac{5}{2}} \right]^2 \cdot p^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$ $K_{Ox} = \left(\frac{2}{3}\right)^5 \cdot K_{Sh} \cdot [Cu_V''']^{-5} \cdot p^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$

$K_{Ox}^{\frac{1}{10}} = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{10}} \cdot [Cu_V''']^{-\frac{1}{2}} \cdot p \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$ $p = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{Sh}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{10}} \cdot [Cu_V''']^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$
<p>Concentração de n</p> $K_{Io} = n \cdot p$ $n = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{10}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{Io} \cdot [Cu_V''']^{-\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$

Tabela C.4 | Resolução algébrica das equações da Tabela C.1 nas condições da região (III).

<p>Região (III), condição de eletroneutralidade; $p = 5[V_V''''']$</p>
<p>Concentração de $[V_V''''']$</p> $K_{Ox} = [V_V''''']^2 \cdot p^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$ $K_{Ox} = [V_V''''']^2 \cdot (5[V_V'''''])^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$ $K_{Ox} = [V_V''''']^{12} \cdot 5^{10} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{2}}$ $K_{Ox}^{\frac{1}{12}} = [V_V'''''] \cdot 5^{\frac{5}{6}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{24}}$ $[V_V'''''] = 5^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{12}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{24}}$
<p>Concentração de p</p> $p = 5[V_V''''']$ $p = 5 \cdot \left(5^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{12}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{24}}\right)$
<p>Concentração de n</p> $K_{Io} = n \cdot p$ $n = 5^{\frac{5}{6}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{12}} \cdot K_{Io} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{24}}$
<p>Concentração de $[V_V]$</p>

$$K_{Sh} = [V\ddot{o}]^5 \cdot [V_V''''']^2$$

$$K_{Sh} = [V\ddot{o}]^5 \cdot \left(5^{-\frac{5}{6}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{12}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{24}} \right)^2$$

$$K_{Sh} = [V\ddot{o}]^5 \cdot 5^{-\frac{5}{3}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{6}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{12}}$$

$$K_{Sh}^{\frac{1}{5}} = [V\ddot{o}] \cdot 5^{-\frac{1}{3}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{30}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{12}}$$

$$[V\ddot{o}] = 5^{\frac{1}{3}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{5}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{30}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{12}}$$

Concentração de $[V_V']$

$$K_{Re} = [V\ddot{o}] \cdot [V_V']^2 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_{Re} = 5^{\frac{1}{3}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{5}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{30}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{12}} \cdot [V_V']^2 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_{Re} = 5^{\frac{1}{3}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{5}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{30}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{12}} \cdot [V_V']^2$$

$$K_{Re}^{\frac{1}{2}} = 5^{\frac{1}{6}} \cdot K_{Sh}^{\frac{1}{10}} \cdot K_{Ox}^{-\frac{1}{60}} \cdot P_{O_2}^{\frac{5}{24}} \cdot [V_V']$$

$$[V_V'] = 5^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{Sh}^{-\frac{1}{10}} \cdot K_{Ox}^{\frac{1}{60}} \cdot K_{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{5}{24}}$$