



**MARCELINA DE
FÁTIMA ÉVORA**

SENSORES DE OXIGÉNIO PARA USO INDUSTRIAL



**MARCELINA DE
FÁTIMA ÉVORA**

SENSORES DE OXIGÉNIO PARA USO INDUSTRIAL

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistemas Energéticos Sustentáveis, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus Avós, João António Évora, Joana Honorata Lima Évora e ao meu pai António João Évora.

o júri
presidente

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho
professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes
professor adjunto do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques
professor catedrático da Universidade de Aveiro (orientador)

agradecimentos

Ao longo da minha vida tenho deparado com certas dificuldades e graças a ajuda de pessoas raras tenho conseguido ultrapassá-las. A minha vida é um aprender constante. O que me leva a encará-la todos os dias é saber que sempre existem novos horizontes a serem explorados e isso dá-me muito gosto.

O desenvolvimento desta dissertação foi um processo muito enriquecedor, mas também de difícil estudo devido às dificuldades que nele foram ocorrendo e cuja ultrapassagem foi essencial para a sua finalização. Neste espaço vou mencionar todas as pessoas que contribuíram para a sua realização.

O trabalho para avançar precisa de uma base constituída por discussões e críticas que ajudam a destacar os problemas, as discordâncias mas também a assegurar os bons resultados, a apoiar e incentivar o trabalho realizado. Gostaria de agradecer ao Professor Fernando Marques e à Mestre Ana Inês Rondão por todo o apoio e orientação na realização do trabalho.

Na realização desta dissertação houve a necessidade de recorrer a técnicas específicas para as quais tive ajuda de diversas pessoas. Aos técnicos responsáveis do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, o meu obrigado.

Uma boa convivência é fundamental para obtenção de bons resultados. Pelo companheirismo e entreaajuda, obrigado a todos no laboratório.

Um grande obrigado à minha família que me apoiou e principalmente por ter entendido o motivo da minha ausência.

Um agradecimento incondicional ao meu pai e principalmente aos meus avós.

palavras-chave

Zircónia parcialmente estabilizada; sensores de oxigénio; espectroscopia de impedância.

resumo

O presente trabalho incidiu sobre uma família de eletrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido de zircónio, incluindo ainda óxido de magnésio como dopante, normalmente designados de Mg-PSZ (zircónia parcialmente estabilizada com magnésia). Dependendo da composição e condições de processamento (perfil de sinterização) estes materiais podem exibir interessantes combinações de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que permitem a sua utilização no fabrico de sensores de oxigénio para metais fundidos. O uso de sensores é hoje essencial numa lógica de controlo de processo e eficiência energética.

No sentido de tentar compreender como influenciar estas propriedades, exploraram-se diversos níveis de dopante (de 2,5 até 10 mol%, com acréscimos de 2,5 mol% de MgO), diversas velocidades de arrefecimento (2, 3 e 5 °C.min⁻¹) a partir de uma condição igual de patamar de sinterização (1700 °C, 3 horas), e ainda alguns ciclos de sinterização mais complexos, com patamares intermédios inseridos no processo de arrefecimento, com o objetivo de tentar alterar os processos de nucleação e crescimento de fases. Na realidade, as transformações de fases a que este tipo de materiais se encontra sujeito (cúbica → tetragonal → monoclinica, para temperaturas decrescentes), possuem diferentes velocidades características (uma é difusiva a outra displaciva), permitindo este tipo de condicionamento.

Os materiais obtidos foram alvo de caracterização estrutural e microestrutural, complementada por um conjunto de outras técnicas de caracterização física como a espectroscopia de impedância, dilatométrica e dureza. Os resultados obtidos confirmam a complexidade das relações entre processamento e comportamento mas permitiram identificar condições de potencial interesse prático para as aplicações em vista.

keywords

Partially stabilized zirconia; oxygen sensors; impedance spectroscopy.

abstract

This work focused on a family of ceramic solid electrolytes based on zirconium oxide, also including magnesium oxide as dopant, typically designated as Mg-PSZ (magnesia partially stabilized zirconia). Depending on the composition and processing conditions (sintering profile) these materials may exhibit interesting combinations of mechanical, thermal and electrical properties that enable their use in the manufacture of oxygen sensors for molten metals. Nowadays the utilization of sensors is essential as part of process control and energy efficiency.

In order to try to understand how to influence these properties, different levels of dopant (2.5 to 10 mol%, in increments of 2.5 mol% MgO) were explored, also various cooling rates (2, 3, and 5 °C.min⁻¹) starting from the same sintering condition (1700 °C, 3 hours). Also exploited some more complex sintering cycles with intermediate plateaus inserted in the cooling process, to try to influence phase nucleation and growth. In reality, the phase transformations faced by this type of materials (cubic → tetragonal → monoclinic, with decreasing temperature), have different characteristic rates (one is diffusive and the other displacive), allowing this type of influence.

The obtained materials were subjected to structural and microstructural characterization, complemented by a set of other physical characterization techniques such as impedance spectroscopy, hardness and dilatometry. The results confirm the complexity of the relationships between processing and performance but also identified interesting conditions to be further considered for potential applications.

Índice

Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	vi
Lista de símbolos	vii
Lista de abreviaturas	ix
Preâmbulo	1
I. Introdução	3
1.1. Eletrólitos de MgO e ZrO ₂	3
1.2. A zircónia e o mecanismo de tenacificação	6
1.3. Propriedades elétricas da zircónia estabilizada com magnésia	8
1.4. Tratamentos térmicos	9
1.5. Sensores de Oxigénio	9
II. Procedimento experimental	13
2.1. Preparação dos materiais.....	13
2.2. Caracterização física, estrutural e microestrutural.....	14
2.2.1. Densidade.....	14
2.2.2. Difração de raios-X	15
2.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento	16
2.2.4. Dilatometria	17
2.2.5. Dureza	17
2.3. Caracterização elétrica	19
2.3.1. Espectroscopia de impedância	19
2.3.2. Metodologia experimental e dispositivos	21
III. Resultados e discussão	25
3.1. Caracterização estrutural	25
3.2. Dilatometria	30
3.3. Dureza	32

3.4. Espectroscopia de Impedância	32
3.5. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	38
IV. Conclusões e propostas de trabalho futuro	46
V. Bibliografia	48

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Fases cristalinas da zircónia pura (em que, os círculos azuis representam os átomos de O, e os círculos verdes os átomos de Zr) [8].

Figura I.2: Diagrama de fases da zircónia com a magnésia em que a linha verde a cheio corresponde à Mg-PSZ com 7,5 mol% [3].

Figura I.3: Esquema do mecanismo de tenacificação da zircónia por transformação de fase: (a) uma fenda antes da propagação; (b) inibição do avanço da fenda devido a transformação de fase. (Modificado da fonte [9]).

Figura I.4: Esquema de um sensor potenciométrico de oxigénio plano. (A) – meio em análise; (B) - camada protetora porosa (facultativa); (C) - elétrodo de deteção; (D) - eletrólito cerâmico; (E) - elétrodo de referência (F) exposto ao ar ambiente [21].

Figura II.1: Aparelho experimental utilizado por Röntgen em 1895 [29].

Figura II.2: Trajeto dos eletrões no microscópio eletrónico de varrimento (MEV) que permite a captação e armazenamento de imagens digitais de alta resolução [32].

Figura II.3: Dilatómetro horizontal que trabalha em ar atmosférico, utilizado neste estudo.

Figura II.4: Durómetro usado neste trabalho.

Figura II.5: Diagrama de impedância esquemático de um cerâmico policristalino e respetivo circuito equivalente: R_g - resistência do interior do grão; R_{fg} - resistência da fronteira de grão; R_{el} - resistência da polarização do elétrodo; C_g - capacidade do interior do grão; C_{fg} - capacidade da fronteira de grão; C_{el} - capacidade do elétrodo [35].

Figura II.6: Imagem dos equipamentos usados nos ensaios de impedância: analisador de impedância (a), forno tubular (b), e porta-amostras (c).

Figura II.7: Resultados da condutividade total em função da temperatura (representação tipo Arrhenius), obtidos por espetroscopia de impedância com diferentes elétrodos em amostras 7,5 Mg-PSZ com arrefecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura II.8: Resultados da condutividade total em função da temperatura (representação tipo Arrhenius), obtidos por espetroscopia de impedância com diferentes elétrodos em amostras 7,5 Mg-PSZ com arrefecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura III.1: DRX das diferentes amostras (densas) após arrefecimento a $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura III.2: DRX do pó das diferentes amostras após arrefecimento a $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura III.3: DRX das amostras densas de 7,5Mg-PSZ obtidas após diferentes velocidades de arrefecimento.

Figura III.4: DRX do pó das amostras 7,5Mg-PSZ após diferentes velocidades de arrefecimento.

Figura III.5: DRX das amostras 7,5Mg-PSZ obtidas com base nos diferentes ciclos MA.

Figura III.6: DRX dos pó das amostras 7,5Mg-PSZ obtidas com base nos diferentes ciclos MA.

Figura III.7: Análise dilatométrica das amostras 7,5Mg-PSZ obtidas com distintas velocidades de arrefecimento.

Figura III.8: Análise dilatométrica das amostras MA.

Figura III.9: Espectros de impedância (corrigidos para as dimensões das amostras) em ar obtidos para as diferentes amostras com arrefecimentos de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura III.10: Espectros de impedância (corrigidos para as dimensões das amostras) em ar obtidos para os diferentes arrefecimentos da amostra de 7,5Mg-PSZ: (a) a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura III.11: Espectros de impedância (corrigidos para as dimensões das amostras) em ar obtidos para os arrefecimentos tipo MA da amostra de 7,5Mg-PSZ: (a) a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura III.12: Representação tipo Arrhenius da condutividade total em ar para as diferentes amostras com arrefecimentos de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura III.13: Representação tipo Arrhenius da condutividade total em ar para as amostras 7,5Mg-PSZ com diferentes velocidades de arrefecimento.

Figura III.14: Representação tipo Arrhenius da condutividade total em ar para as amostras 7,5Mg-PSZ com arrefecimentos tipo MA.

Figura III.15: Micrografias adquiridas por SEM, no bordo das amostras, com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque térmico: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

Figura III.16: Micrografias adquiridas pelo SEM, no interior das amostras, com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque térmico: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

Figura III.17: Micrografias adquiridas por SEM no bordo das amostras com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque ácido: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

Figura III.18: Micrografias adquiridas por SEM no interior das amostras com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque ácido: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

Figura III.19: Micrografias adquiridas por SEM das amostras 7,5Mg-PSZ dos diferentes arrefecimentos, após ataque ácido: arrefecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (A no bordo e B no interior); arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (C no bordo e D no interior); arrefecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (E no bordo e F no interior).

Figura III.20: Análise comparativa de micrografias adquiridas por SEM (Figuras III.16.B em formato expandido e III.19.B em formato reduzido).

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1: Ciclos de sinterização com velocidade de arrefecimento constante.

Tabela II.2: Segunda série de ciclos de sinterização com amostras 7,5Mg-PSZ.

Tabela II.3: Composições, perfis de arrefecimento e densificações das amostras estudadas neste trabalho.

Tabela II.4: Técnicas de ensaios para a medição de dureza

Tabela III.1: Composições molares, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras sinterizadas estudadas neste trabalho.

Tabela III.2: Composições, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras em pó estudadas neste trabalho.

Tabela III.3: Resultados da dureza de Rockwell.

Tabela III.4: Composições molares, perfis de arrefecimento e parâmetros de regressão obtidos a partir dos gráficos tipo-Arrhenius da condutividade.

LISTA DE SÍMBOLOS

A: área dos elétrodos

ac: do inglês "alternating current"

d: distância entre planos cristalográficos

E_a : energia de ativação

e: espessura da amostra

F: constante de Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

I: intensidade de corrente

I_0 : amplitude de corrente alterna

p_{O_2} : pressão parcial do oxigênio

R: constante universal dos gases perfeitos ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

R_t : resistência total do eletrólito sólido

t: tempo

t_i : número de transporte iônico

V: tensão sinusoidal

V_0 : amplitude da tensão alterna

z: número de cargas transportadas pelo eletrólito por mole de oxigênio

Z: impedância

Z' : parte real da impedância

Z'' : parte imaginária da impedância

SÍMBOLOS GREGOS

σ : condutividade elétrica

σ_i : condutividade iônica

σ_t : condutividade total

σ_0 : termo pré-exponencial da condutividade elétrica

ω : frequência angular

Θ : ângulo de incidência (raios-X)

λ : comprimento de onda (raios-X)

ϕ : defasamento entre a corrente e a tensão na espectroscopia de impedância

LISTA DE ABREVIATURAS

C - capacidade/condensador

DRX - difração de raios-X

el - elétrico

EMF - força eletromotriz

fg - fronteira de grão

g - grão

MA1 - ciclo de sinterização envolvendo no arrefecimento uma velocidade de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e um patamar a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h

MA2 - ciclo de sinterização envolvendo no arrefecimento uma velocidade de $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e um patamar a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h

MA3 - ciclo de sinterização envolvendo no arrefecimento uma velocidade de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e um patamar a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h

MEV - microscopia eletrônica de varrimento, também conhecida por SEM, do inglês "*scanning electron microscopy*"

Mg-PSZ - do inglês: "*Magnesium-doped Partially Stabilized Zirconia*"

PSZ - do inglês: "*Partially Stabilized Zirconia*".

R - resistência

RC - circuito elétrico elementar incluindo uma resistência R e um condensador C, em paralelo

rpm - rotações por minuto

TZP - zircônia tetragonal policristalina, do inglês "*tetragonal zirconia polycrystals*".

Preâmbulo

Neste trabalho procedeu-se a um estudo sistemático de diferentes composições e ciclos de sinterização de materiais usualmente identificados como zircónias parcialmente estabilizadas. O dopante usado, o MgO, corresponde à escolha mais usual em termos de aplicações industriais tendo em vista o fabrico de sensores de oxigénio para metais fundidos. Estes sensores são usados como dispositivos descartáveis, tendo uma vida média em serviço inferior a um minuto. Durante este breve intervalo de tempo o sensor é levado desde a temperatura ambiente até temperaturas superiores a 1600 °C, esperando-se que suporte o violento choque térmico a que é sujeito. Este tipo de sensores faz parte de uma vasta família de dispositivos semelhantes que usam a zircónia como material de base e possuem um vasto conjunto de aplicações em processos envolvendo a eficiente utilização de combustíveis. Entre os mais usados e com maior volume de produção a nível mundial encontram-se os chamados sensores λ , incontornáveis em veículos automóveis com motores de combustão e conversores catalíticos para redução de emissões poluentes tipo CO, NO_x e C_nH_m.

O desenvolvimento de materiais à base de zircónia para este tipo de aplicações envolve a otimização da sua composição e do ciclo de sinterização, tendo em vista assegurar que o resultado final é um material com propriedades elétricas compatíveis com a aplicação em vista. Atendendo ao diagrama de fases do sistema ZrO₂-MgO, onde a fase cúbica somente é estável a altas temperaturas e as mudanças de fase no arrefecimento a partir da temperatura de sinterização originam materiais inadequados se numa condição de equilíbrio termodinâmico (com condução predominantemente eletrónica), pretende-se assegurar a preservação de uma percentagem substancial de fase cúbica metastável à temperatura ambiente e de uma distribuição de fases tetragonal e monoclinica que não comprometa o comportamento eletrolítico global do material. Contudo, uma adequada percentagem e distribuição de fases tetragonal e monoclinica são essenciais em termos de resistência ao choque térmico. Num capítulo introdutório procura-se resumir o essencial da informação relativa ao estado do conhecimento sobre este tipo de materiais e dispositivos.

No sentido de identificar pistas de potencial ajustamento de propriedades nesta família de materiais, escolheu-se uma gama inicial alargada de composições. Os materiais escolhidos foram preparados com base num método de processamento cerâmico a partir de óxidos como precursores. As metodologias de preparação e caracterização encontram-se detalhadas num segundo capítulo desta tese. Pelos motivos antes referidos, dedicou-se especial atenção à caracterização estrutural, microestrutural e elétrica, embora se tenham ainda explorado algumas técnicas complementares com potencial utilidade na identificação do comportamento mecânico e térmico dos materiais estudados.

No terceiro capítulo apresentam-se os resultados principais obtidos ao longo deste trabalho. A complexidade do sistema em estudo não permitiu mais do que uma otimização de condições de caracterização e a demonstração da enorme diversidade de propriedades e características dos materiais em estudo. Note-se que a elevada sensibilidade destes materiais ao percurso térmico a que são sujeitos condiciona situações tão vulgares como a preparação de mostras para microscopia eletrónica de varrimento com ataque térmico para melhor definição das fronteiras de grão, ou a deposição de elétrodos por queima de pastas de metais nobres a alta temperatura. Todos estes aspetos tiveram de ser considerados e procuradas soluções alternativas ou validadas as condições de operação. Numa situação destas ficaram naturalmente por concretizar ensaios desejáveis no sentido de confirmar o comportamento eletrolítico de alguns dos materiais preparados e a sua resistência ao choque térmico.

Num capítulo final tentam-se sumariar as principais conclusões deste trabalho e indicar potenciais temas a abordar numa lógica de continuidade do que agora foi feito, no sentido de suprir algumas das limitações antes referidas. É essencial notar que o trabalho agora concluído não conseguiu mais do que definir condições para outros trabalhos sistemáticos sobre este mesmo tema. Uma lista com a principal bibliografia usada complementa este conjunto de capítulos.

I. Introdução

Neste trabalho aborda-se a otimização das propriedades de uma família de materiais cerâmicos usados no fabrico de sensores de oxigénio para aplicação em processos industriais envolvendo metais fundidos. O óxido de base é o ZrO_2 , que convenientemente dopado possui propriedades únicas para este efeito. Para aplicações exigindo elevada resistência ao choque térmico, como as agora analisadas, o dopante escolhido é o MgO. Neste capítulo faz-se uma breve revisão do estado de conhecimento sobre este tipo de materiais e dispositivos.

1.1. Eletrólitos de MgO e ZrO_2

O zircónio (Zr) é um elemento químico descoberto pelo alemão Martin Heinrich Klaproth no ano de 1789 [1], abundante na crosta terrestre, com número atómico 40, uma densidade relativa de $6,49 \text{ g.cm}^{-3}$, com pontos de fusão e ebulição de $1852 \text{ }^\circ\text{C}$ e $3580 \text{ }^\circ\text{C}$ respetivamente. À temperatura ambiente apresenta-se no estado sólido [2].

O óxido de zircónio, zircónia (ZrO_2), é extraído de fontes minerais como o zircão ($ZrSiO_4$). O zircão é um minério abundante na crosta terrestre e contém cerca de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% SiO_2 [3]. A badelite (ZrO_2) é um minério quase puro de ZrO_2 , com aproximadamente 2% de óxido de háfnio (HfO_2). Estes minérios são encontrados principalmente na África do Sul, Austrália, Estados Unidos, Índia e Brasil [3], [4].

A zircónia apresenta boas propriedades químicas e físicas, incluindo dureza, módulo elástico, inércia química, e elevada condutividade iónica a alta temperatura quando devidamente dopada. As aplicações incluem as áreas biomédica e de energia, devido à sua resistência à fratura, condutividade iónica, baixa condutividade térmica, e alta temperatura de fusão. Estas características estão em grande parte associadas à estabilização da fase tetragonal e cúbica por meio de soluções sólidas com iões aliovalentes [5].

À pressão ambiente o óxido de zircónio puro é polimórfico, exibindo estrutura cúbica (fluorite) a elevadas temperaturas ($>2370 \text{ }^\circ\text{C}$), estrutura tetragonal a temperaturas intermédias ($1170 \text{ }^\circ\text{C} - 2370 \text{ }^\circ\text{C}$), e estrutura monoclinica a baixas temperaturas ($1170 \text{ }^\circ\text{C}$) (Figura 1). As fases tetragonal e cúbica são as mais importantes para aplicações tecnológicas, sendo a respetiva transformação de tipo difusivo [6].

A transformação displaciva da fase tetragonal (t) para monoclinica (m), que ocorre a $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ por arrefecimento da ZrO_2 pura, é acompanhada por uma substancial expansão de volume (4 a 5%). Esta transformação de tipo martensítica pode ser usada para aumentar a resistência e tenacidade dos materiais de composição adequada por meio de microestruturas cuidadosamente controladas [7].

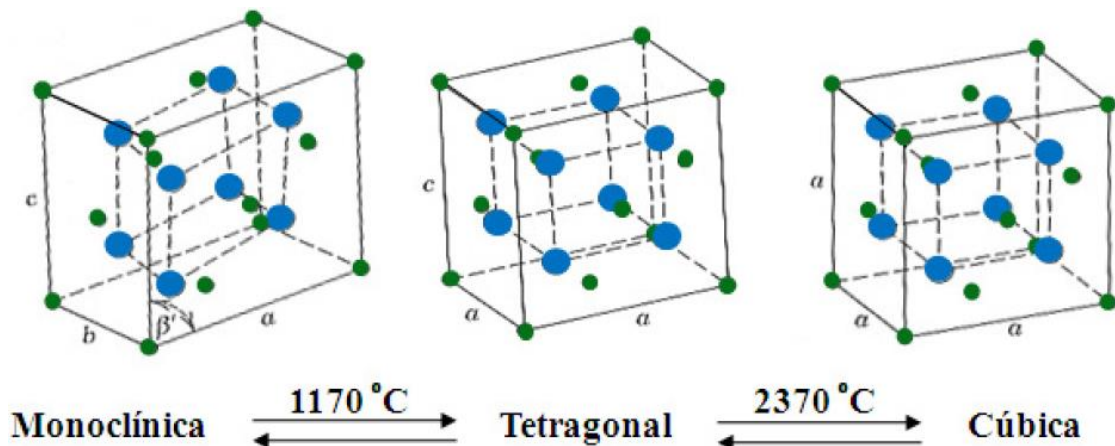


Figura I.1: Fases cristalinas da zircónia pura (em que, os círculos azuis representam os átomos de O, e os círculos verdes os átomos de Zr) [8] .

A transformação difusiva é um fenómeno cuja velocidade depende do tempo e da temperatura, onde se origina numa nova fase através da migração atómica, envolvendo distâncias relativamente grandes. Esta transformação envolve a nucleação que consiste na formação de partículas ou núcleos muito pequenos (com dimensões nanométricas) da nova fase, os quais são capazes de crescer. Frequentemente as novas fases formam-se principalmente nas zonas com imperfeições e nas fronteiras de grão.

Na transformação displaciva (martensítica) verifica-se a ausência de difusão (não há alteração da composição química inicial) e a mesma é quase instantânea (não depende do tempo). A nova fase forma-se a uma velocidade muito rápida, tendo como limite a velocidade do som. A formação de uma nova fase, estável, envolve migração atómica a distâncias curtas [9].

A Figura I.2 inclui um dos múltiplos diagramas de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, informação central para este trabalho, onde se apresentam as condições de estabilidade das diferentes fases em função da composição e temperatura. Note-se que a existência de múltiplos diagramas de fases significa somente que é difícil atingir condições de equilíbrio em virtude da relativa lentidão dos processos difusivos envolvidos nas transformações verificadas com a temperatura. Do mesmo modo, a existência de equipamentos e técnicas com progressivamente maior resolução conduz a esta necessidade de regular revisão dos diagramas disponíveis. No diagrama aqui usado, no material puro a transformação de fase tetragonal para monoclinica acontece a uma temperatura próxima de $1240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa transformação é acompanhada por uma alteração de volume relativamente grande, o que resulta na formação de fissuras causadoras de problemas nos cerâmicos. Esse problema pode ser superado pela "estabilização" da zircónia, através da adição de pequenas quantidades de óxidos como o de magnésio [10].

As zircónias dopadas podem ser classificadas em três categorias principais: zircónia tetragonal policristalina (TZP), zircónia parcialmente estabilizada (PSZ) e zircónia totalmente estabilizada, em que as duas últimas designações referem-se à estabilização da fase cúbica.

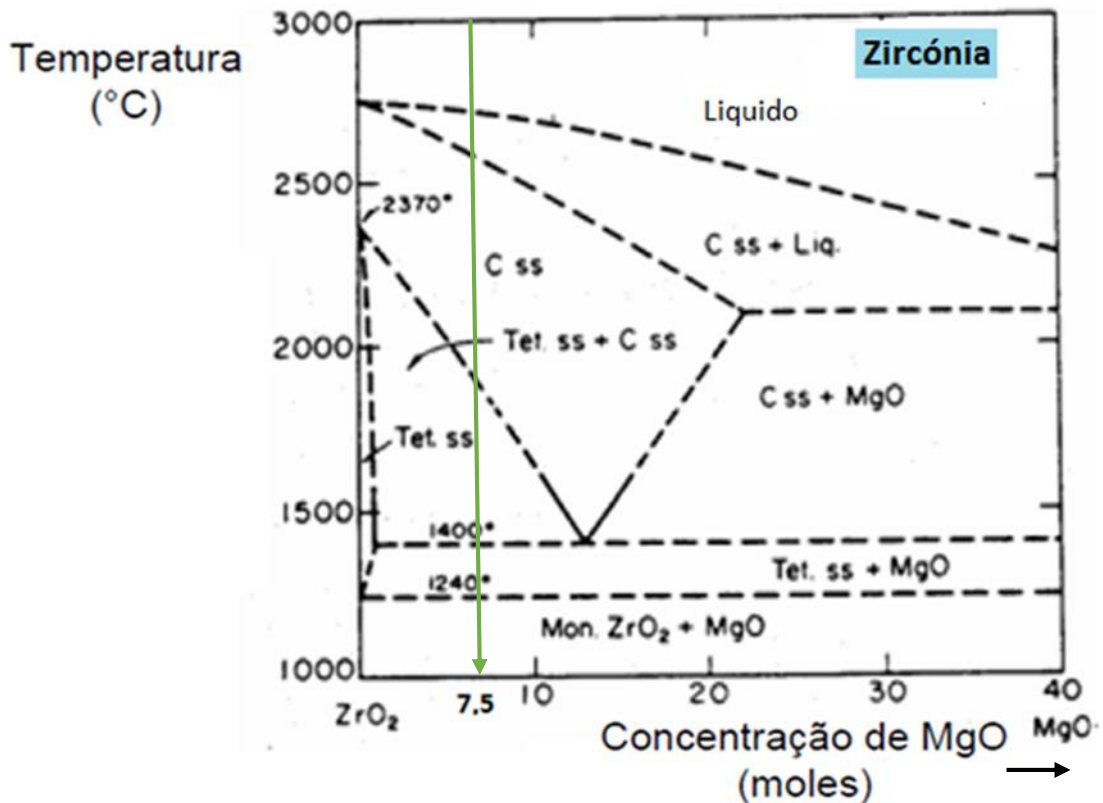


Figura I.2: Diagrama de fases da zircónia com a magnésia em que a linha verde a cheio corresponde à Mg-PSZ com 7,5 mol% [3].

Para materiais com níveis substanciais de dopante, a temperaturas acima de 1400 °C tanto a fase cúbica como a fase tetragonal estarão presentes. Ao arrefecer até à temperatura ambiente sob condições normais obtemos a fase monoclinica [7]. Note-se que em condições de equilíbrio a fase tetragonal tenderá a perder todo o MgO durante o processo de arrefecimento. Isto significa que contrariamente ao verificado com zircónias tetragonais noutros sistemas (por exemplo $ZrO_2-Y_2O_3$), neste caso não se prevê a existência significativa de lacunas de oxigénio formadas para compensação da diferença de cargas entre dopante e catião hospedeiro. Este resultado tem consequências em termos de propriedades elétricas já que as lacunas de oxigénio são o defeito essencial em termos de transporte elétrico nos materiais estudados neste trabalho.

Como resulta do diagrama, neste sistema à temperatura ambiente a única fase termodinamicamente estável é a fase monoclinica. A presença das restantes fases à

temperatura ambiente indicia uma condição de não equilíbrio, normalmente devida a ciclos térmicos envolvendo arrefecimentos relativamente rápidos. Observou-se que ao adicionar óxidos de terras raras e óxidos contendo catiões aliovalentes como o Ca^{2+} , Mg^{2+} e Y^{3+} , há uma redução significativa da temperatura de transição da fase tetragonal para cúbica [11-12].

As composições com uso mais frequente no fabrico de sensores para metais fundidos andam à volta dos 7,5 mol% de MgO, correspondendo a uma Mg-PSZ. Esta composição encontra-se assinalada na Figura 1.2 para melhor entendimento das condições observadas durante o processamento térmico destes materiais. Como se pode concluir do diagrama apresentado, é necessário atingir temperaturas de sinterização próximas dos 1700 °C para conseguir uma formação substancial de fase cúbica. Na realidade somente perto dos 1900 °C se entra dentro do campo cúbico. Atendendo à importância das propriedades elétricas da fase cúbica na operação dos sensores, as temperaturas usuais de sinterização não podem ser reduzidas abaixo dos 1700 °C ainda que o cerâmico obtido possa estar convenientemente densificado.

As condições de endurecimento destes materiais e o desenvolvimento de microestruturas adequadas são conseguidos através de taxas de arrefecimento muito lentas. A razão para tal é que as alterações na temperatura devem permitir reajustes nas composições das fases, de acordo com o diagrama de fases. Esses reajustes são conseguidos nomeadamente mediante processos de difusão. Uma vez que a difusão é um fenómeno dependente do tempo e temperatura, para se manter o equilíbrio durante o arrefecimento deve-se permitir que o sistema fique tempo suficiente a cada temperatura para que os reajustes apropriados de composição de fases tenham lugar [9].

Usualmente as microestruturas mudam devido ao tratamento térmico dos cerâmicos, envolvendo crescimento e mudanças na distribuição do tamanho dos grãos, mudança na composição química dos grãos e na composição de fases nos materiais multifásicos. O tratamento térmico de materiais de PSZ e TZP leva frequentes vezes à formação de fase monoclinica, quando os grãos tetragonais excedem uma dimensão crítica. Já os materiais de zircónia totalmente estabilizada, nomeadamente com ítria, são bastante estáveis, já que o campo cúbico do correspondente diagrama de fases se estende até à temperatura ambiente. Contudo, o custo da ítria relativamente ao da magnésia não permite que este tipo de materiais seja usado para o fabrico de sensores descartáveis, como os usados na fundição de aço [13].

1.2. A zircónia e o mecanismo de tenacificação

Quando um sensor de oxigénio é rapidamente inserido em aço fundido à temperatura de 1600-1700 °C, é essencial obter um sinal estável durante 5-10 s, a partir do qual se pode calcular a atividade química do oxigénio. Nestas condições de trabalho muito duras, o

tubo de Mg-PSZ sofre uma mudança brusca de temperatura. O sucesso dos sensores de oxigénio depende do comportamento ao choque térmico do tubo explorando-se para o efeito a eficácia de mecanismos de tenacificação [14].

A tenacidade é uma medida da capacidade de um material para absorver energia até à sua fratura. Tanto a geometria do corpo de prova como a forma de aplicação da carga, são fatores importantes na sua determinação [15].

O aumento da tenacidade da zircónia deve-se a uma transformação de fase para obstruir a propagação de fissuras. A estabilização parcial da zircónia através de óxidos como o óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y_2O_3) e óxido de cério (CeO_2) permite que em condições ambientais permaneça fase tetragonal metaestável. Se durante um processo de aquecimento rápido se formar uma fissura como resultado de gradientes excessivos de temperatura, a fase tetragonal deixará de estar estrangida pela matriz envolvente. A propagação do campo de tensões à volta de uma fissura faz então com que a partícula tetragonal metaestável sofra transformação para a fase monoclinica estável. Esta transformação vem acompanhada de um aumento do volume da partícula. Como resultado estabelecem-se tensões compressivas sobre as superfícies da fissura impedindo assim o seu desenvolvimento [9]. Na Figura I.3 este mecanismo é apresentado de forma esquemática.

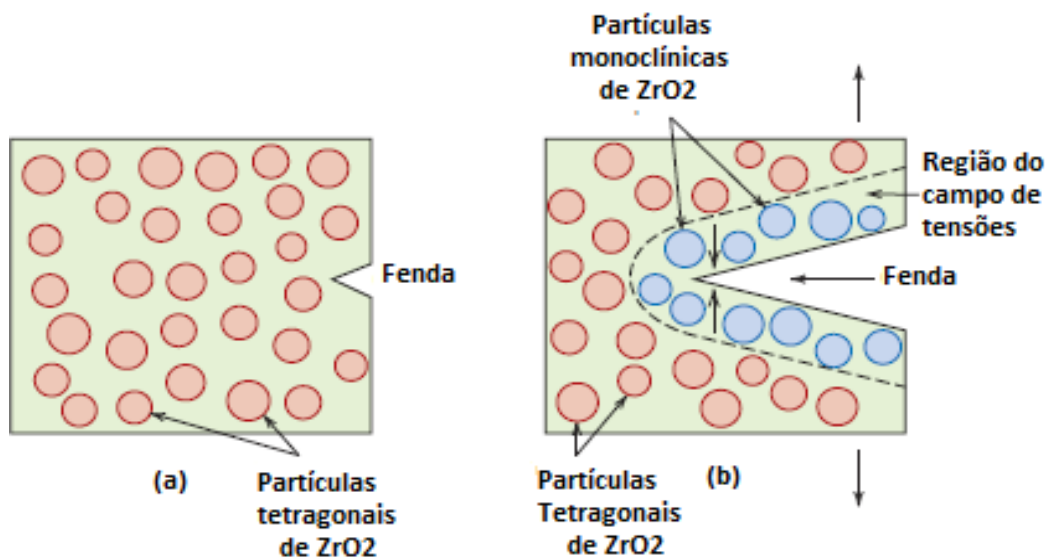


Figura I.3: Esquema do mecanismo de tenacificação da zircónia por transformação de fase: (a) uma fenda antes da propagação; (b) inibição do avanço da fenda devido a transformação de fase. (Modificado da fonte [9]).

Como resultado do mecanismo de tenacificação antes descrito, o sucesso da resistência de um tubo de Mg-PSZ ao choque térmico está intimamente ligado à percentagem relativa de fases, em particular a tetragonal, e à dimensão e localização das partículas desta fase no corpo cerâmico. A adequação de um material a estas condições passa pela escolha de uma gama de composições compatível com a formação da Mg-PSZ e ainda do estabelecimento de um ciclo de sinterização que assegure o referido desenvolvimento microestrutural [14]-[15].

1.3. Propriedades elétricas da zircónia estabilizada com magnésia

Os materiais baseados na estabilização da zircónia são largamente aplicados em células de combustível de óxido sólido (SOFC, de *Solid Oxide Fuel Cells*) e sondas ou sensores de oxigénio. Nestas aplicações os materiais são expostos a ciclos térmicos e também gradientes de atividade química de oxigénio.

Em geral, o comportamento dos óxidos envolve interação entre o oxigénio ambiente e os defeitos originados na rede. Em materiais com características semelhantes à zircónia o equilíbrio entre defeitos no sólido e a atmosfera envolvente pode ser descrito pela reação:



em que os defeitos e posições de rede se encontram escritos de acordo com a notação de *Kroger-Vink* [22].

Além do papel da atmosfera envolvente nos processos de oxidação-redução, esquematicamente descritos pela reação (1), a geração de defeitos pontuais num sólido pode ser devida ao equilíbrio termodinâmico à temperatura considerada (defeitos tipo Schottky e Frenkel), ou a substituição química por dopagem. Na prática o comportamento real dos óxidos é influenciado por todos estes mecanismos de formação de defeitos, sendo que em diferentes condições de operação uns dominarão sobre os outros.

Defeitos do tipo Schottky e Frenkel podem ser classificados como defeitos intrínsecos e estão sempre presentes num sólido iónico a qualquer temperatura acima do zero absoluto. Contudo, a concentração destes defeitos é normalmente modesta. As lacunas de oxigénio $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$, presentes em materiais como os usados nas mencionadas aplicações são essencialmente o resultado da adição de um dopante (Mg^{2+} no caso do Mg-PSZ) com valência inferior ao Zr^{4+} [23]. A concentração deste dopante na rede vai determinar a concentração de lacunas de oxigénio. Estes defeitos tornam-se assim os mais importantes em termos de transporte de carga elétrica, sendo responsáveis pela quase totalidade do transporte elétrico.

A correlação entre propriedades elétricas, composição química e microestrutura dos materiais compostos pelas fases tetragonal, monoclinica e cúbica não é óbvia. A fase

cúbica é o melhor meio para o transporte de lacunas de oxigênio, superando mesmo a tetragonal em diversas situações. A composição química do material determina largamente a composição de fases, mas este efeito pode ser largamente alterado pelo tipo de percurso térmico a que estes materiais são sujeitos. Finalmente, a condutividade iônica do material também depende da densidade e natureza das fronteiras de grão e da distribuição do tamanho de grão, o que aumenta a complexidade da análise do comportamento elétrico destes materiais [16].

1.4. Tratamentos térmicos

Em tecnologia de materiais os tratamentos térmicos mais simples envolvem diferentes velocidades de aquecimento e arrefecimento dos materiais, de forma a modificar as suas propriedades. Os tratamentos térmicos mais complexos podem ainda incluir patamares intermédios entre a temperatura máxima e a temperatura ambiente. Este tipo de perfil térmico é essencial para favorecer ou inibir mecanismos de nucleação e crescimento de fases, podendo originar microestruturas ideais em termos de propriedades mecânicas [17].

Os trabalhos realizados envolvendo tratamentos térmicos de Mg-PSZ recorrem frequentes vezes à análise da expansão térmica por dilatométrica para avaliar a eficácia do tratamento em termos de coeficientes médios de expansão e efeito nas bruscas mudanças de volume quando das transições de fases. Estas variações de volume associadas a transformações de fase desempenham um papel importante na resistência ao choque térmico. Em geral reconhece-se que a resistência pode ser extremamente melhorada com um tratamento térmico longo a temperaturas moderadas (por exemplo, 1300 °C durante 2 horas e a 1000 °C durante 6 a 8 horas) [18].

1.5. Sensores de Oxigênio

Atualmente os sensores são indispensáveis às necessidades humanas, uma vez que permitem automatizar processos, uma melhor eficiência de produção, sem esquecer a comodidade, segurança e rapidez [19].

Os sensores químicos são utilizados por várias indústrias, incluindo a fundição de metais, indústrias cerâmica, do vidro, do papel, automóvel e aeroespacial, e têm como prioridade o controlo das condições do processo (influentes nas propriedades de muitos materiais) ou o monitoramento e controlo de emissões relacionadas com a combustão [20]. Os sensores mais utilizados para este efeito são os sensores potenciométricos eletroquímicos de estado sólido. Eles operam numa ampla gama de pressões parciais de oxigênio e temperaturas.

Um sensor de oxigénio potenciométrico típico consiste num eletrólito sólido e dois eléctrodos depositados sobre os dois lados do eletrólito, em que um é um eléctrodo de referência e o outro é um eléctrodo de deteção da pressão parcial de oxigénio (concentração), exposto ao ambiente a ser medido (Figura 1.5). O potencial químico de oxigénio na interface eléctrodo/eletrólito é determinado pelo equilíbrio nos pontos de contacto triplo entre gás, eléctrodo e eletrólito [21].

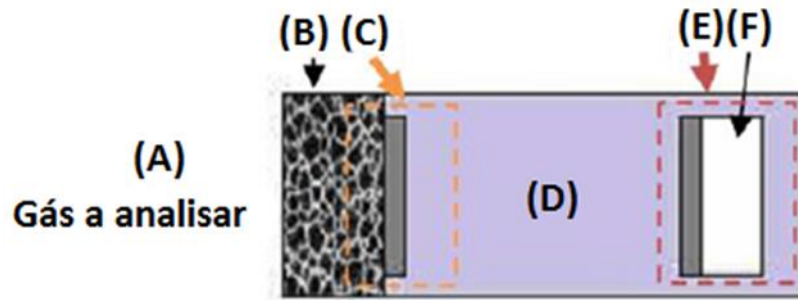


Figura 1.4: Esquema de um sensor potenciométrico de oxigénio plano. (A) – meio em análise; (B) - camada protetora porosa (facultativa); (C) - eléctrodo de deteção; (D) - eletrólito cerâmico; (E) - eléctrodo de referência (F) exposto ao ar ambiente [21].

A força eletromotriz EMF para um sensor com um eléctrodo de referência sólido (tipo M/M_xO_y) é dada por:

$$EMF = \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_2}{pO_{2,ref}} \quad (2)$$

onde F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura absoluta, pO_2 a pressão parcial do oxigénio a medir, e $pO_{2,ref}$ a pressão parcial de oxigénio no eléctrodo de referência, função da variação de energia livre associada à reacção no eléctrodo de referência (assumindo uma mole de oxigénio, tipo $2x/y M + O_2 = 2/y M_xO_y$) [21].

Assim, além dos requisitos de elevada resistência ao choque térmico e de alta densificação para evitar a penetração do gás molecular durante a introdução súbita em aço fundido a temperaturas geralmente mais elevados do que $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, são igualmente importantes os requisitos eléctricos, sendo o principal o número de transferência iónica do eletrólito (t_i). Assim, os principais critérios podem ser resumidos da seguinte forma:

- Alta condutividade iónica relativamente à total, o que se pode exprimir dizendo que $t_i \sim 1$ numa ampla gama de temperaturas e pressão parcial de oxigénio. O número de transporte iónico t_i aqui introduzido é por definição:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \sim 1 \quad (3)$$

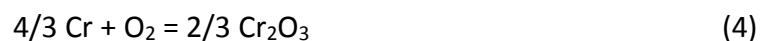
sendo σ_i a condutividade iónica e σ_t a condutividade total (iónica e eletrónica).

- Elevada densidade (maior que 92% da densidade teórica) para evitar a passagem de gases pelos poros;
- Resistência ao choque térmico, a fim de não fissurar;
- Inércia química relativamente aos gases analisados e aos restantes componentes do sistema em contacto com o eletrólito;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os outros materiais envolvidos [24], [25].

Sendo o elétrodo de referência essencial na operação dos sensores de oxigénio, são diferentes as situações encontradas em distintas aplicações. Pela simplicidade envolvida, sempre que possível usa-se o ar para fixar o potencial químico do oxigénio e um metal nobre (normalmente a Pt) para assegurar as funções elétrica e catalítica. Nos casos em que se usam os chamados elétrodos de coexistência metal/óxido metálico é igualmente necessário garantir para este constituinte:

- Ser quimicamente estável nas condições de operação;
- Ter um potencial químico de oxigénio conhecido (determinado pelo ΔG da reação) e fixo (poder tampão);
- Poder estar selado na célula eletroquímica para evitar a exposição ao gás sob investigação, o que poderia influenciar o resultado da medição [26];

No caso particular dos sensores usados na fundição de aço, é muito limitado o número de metais compatíveis com a temperatura de operação, o que leva à escolha quase unânime do par crómio/óxido de crómio para fixar o potencial químico de oxigénio com base no equilíbrio:



Finalmente importa ainda referir o elétrodo de medida. Para este componente os principais requisitos são:

- Ser um bom condutor eletrónico;
- Ser inerte em relação ao eletrólito sólido e ao meio sob investigação.

São praticamente inexistentes os metais que podem assegurar a condição de estabilidade/inércia no caso da imersão no aço fundido. Assim, procura-se somente assegurar que o metal utilizado resista ao curto espaço de tempo necessário para fazer uma medição.

Várias razões fizeram com que os sensores eletroquímicos ficassem populares [27]:

- As altas temperaturas de operação permitem que as concentrações de gás de equilíbrio possam ser facilmente medidas;

- Os sensores apresentam rápido tempo de resposta após mudança de concentração de gás (exemplo: aproximadamente 50 ms para um sensor de oxigênio em mais de 1000 ppm de O₂ a 700 °C);
- O sensor pode ser altamente seletivo, com pouca interferência da presença de outros gases;
- Os sensores têm uma resposta logarítmica e podem medir concentrações de gás numa gama extremamente ampla (1-10⁻³⁰ atm de O₂ com um eletrólito à base de zircônia, em condições adequadas).

II. Procedimento experimental

Neste capítulo são descritas as principais fases da atividade experimental organizadas nos seguintes tópicos:

Preparação dos materiais, com descrição dos reagentes de partida, composições testadas e via de processamento das amostras;

Caracterização física, incluindo medidas de densidade, dilatométrica, caracterização estrutural, e, por último, a caracterização microestrutural, através da microscopia eletrônica de varrimento (SEM, de *Scanning Electron Microscopy*);

Caracterização elétrica, aqui destacada por ter sido uma das técnicas mais usadas, em que se descrevem as medidas de condutividade por espectroscopia de impedância.

2.1. Preparação dos materiais

Os reagentes de partida usados neste trabalho foram o óxido de zircônio (ZrO_2 , 99% Aldrich, $<5 \mu m$) e o óxido de magnésio (MgO , 99% Aldrich). Foram utilizadas as seguintes proporções para a preparação das pastilhas cerâmicas: 2,5 mol% MgO ; 5 mol% MgO ; 7,5 mol% MgO e 10 mol% MgO . Estas amostras serão aqui designadas de 2,5Mg-PSZ, 5Mg-PSZ, 7,5Mg-PSZ e 10Mg-PSZ. Atendendo à natureza higroscópica do MgO procedeu-se a uma calcinação do mesmo num forno com controlador Shimaden SR53, durante 240 min a $500 \text{ }^\circ C$, com velocidades de aquecimento/arrefecimento de $5 \text{ }^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$.

A homogeneização/mistura das composições foi feita num moinho de bolas Retsch de PM100, à velocidade de 250 rpm, usando um recipiente de *nylon* com cerca de 100 cm^3 de volume interno, bolas de zircónia tetragonal com 3% molar de Y_2O_3 (Tosoh Co), numa razão em massa de bolas/reagentes de 10:1. Procedeu-se à moagem durante 45 min, com pausa de 5 em 5 min durante 3 min para permitir o arrefecimento da cuba, o que resulta em 30 min de moagem efetiva.

Para cada uma das composições foram feitas 5 pastilhas de 0.5 g cada com cerca de 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. A conformação foi feita por prensagem uniaxial aplicando uma pressão de cerca de 130 MPa. Foi utilizado um lubrificante nas paredes laterais da matriz e nas superfícies dos punções para diminuição do atrito. A temperatura de sinterização foi sempre de $1700 \text{ }^\circ C$, mas os perfis de temperatura usados variaram com o objetivo de avaliar a influência deste parâmetro na composição em fases e desenvolvimento microestrutural.

Foram feitos seis ciclos de sinterização usando a composição 7,5Mg-PSZ (Tabela II.1 e II.2). As restantes composições foram somente sujeitas a um ciclo, indicado a sombreado na Tabela II.1.

Tabela II.1: Ciclos de sinterização com arrefecimento a velocidade constante.

Amostras	Aquecimento e sinterização	Arrefecimento
7,5Mg-PSZ	3 °C.min ⁻¹ 3 h a	2 °C.min ⁻¹
2,5Mg-PSZ, 5Mg-PSZ, 7,5Mg-PSZ e 10Mg-PSZ		3 °C.min ⁻¹
7,5Mg-PSZ	1700 °C	5 °C.min ⁻¹

Além dos ciclos com arrefecimento a velocidade constante antes indicados, a amostra com 7,5 mol% MgO foi ainda sujeita aos ciclos de sinterização descritos na Tabela II.2.

Tabela II.2: Segunda série de ciclos de sinterização com amostras 7,5Mg-PSZ

Ciclo	Aquecimento e sinterização	1° Arrefecimento	Patamar	2° Arrefecimento
MA1	3 °C.min ⁻¹ 3 h a 1700 °C	2 °C.min ⁻¹	1400 °C, 1 h	3 °C.min ⁻¹
MA2		4 °C.min ⁻¹	1400 °C, 1 h	
MA3		2 °C.min ⁻¹	1400 °C, 2 h	

2.2. Caracterização física, estrutural e microestrutural

2.2.1. Densidade

A densificação relativa das pastilhas sinterizadas foi calculada a partir da massa e das dimensões (espessura e diâmetro) das amostras relativamente à densidade teórica do composto, obtida a partir de uma regra de mistura simples das densidades teóricas dos óxidos componentes. Note-se que a maioria das composições ensaiadas envolve a coexistência de diferentes fases em diferentes proporções, tornando-se por isso difícil estabelecer um valor preciso para as densidades teóricas. Com a solução adoptada consegue-se somente uma indicação de tipo semi-quantitativo da eficácia do processo de densificação. Os valores obtidos deste modo para a densificação das amostras (%D) situam-se na gama dos 76 a 90% dos calculados para as misturas dos óxidos puros. Na Tabela II.3 apresenta-se um sumário das características de todas as amostras preparadas neste trabalho.

2.2.2. Difração de raios-X

Em 1895 o físico Wilhelm Conrad Röntgen descobriu uma radiação (raios-X) produzida pela passagem de corrente elétrica por um tubo de vidro sob vácuo, e que possuía uma qualidade particular. Embora não sendo possível ser vista a olho nu, produzia fluorescência ao incidir sobre um papel impregnado por cianeto de bário e platina. O que o impressionou foi a capacidade que estes raios tinham de atravessar corpos sólidos das mais variadas naturezas [28].

Tabela II.3: Composições, perfis de arrefecimento e densificações relativas das amostras estudadas neste trabalho

Amostra	Arrefecimento	Densificação (%)
7,5 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	79.3
2,5 Mg-PSZ	3 °C.min ⁻¹	80.6
5 Mg-PSZ		78.0
7,5 Mg-PSZ		88.0
10 Mg-PSZ		89.2
7,5 Mg-PSZ		5 °C.min ⁻¹
7,5 Mg-PSZ	MA1	76.4
7,5 Mg-PSZ	MA2	76.5
7,5 Mg-PSZ	MA3	76.0

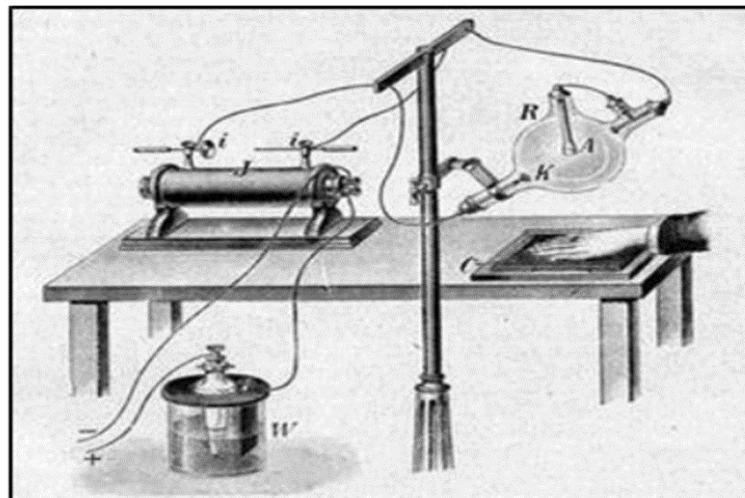


Figura II.1: Aparelho experimental utilizado por Röntgen em 1895 [29].

A difração de raios-X é largamente utilizada na caracterização de materiais. Os comprimentos de onda dos raios-X são semelhantes às distâncias interatômicas ($\approx 1 \text{ \AA}$), interferindo de forma destrutiva ou construtiva quando incidem sobre átomos da rede cristalina. A lei de Bragg consiste numa relação entre o comprimento de onda dos raios-X, λ , a distância interplanar para um determinado conjunto de planos, d , e o ângulo de incidência, θ :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

Esta lei permite determinar a distância d entre planos afins num cristal e a partir daí determinar a estrutura cristalina[30].

Na análise de um difractograma é necessário ter em conta três fatores: o número de picos, a intensidade e respetiva posição, que em conjunto correspondem a características únicas de cada substância cristalina. A identificação das fases cristalinas neste trabalho foi realizada por difração de raios-X (DRX). Os padrões foram obtidos à temperatura ambiente em amostras sob a forma de pastilhas e também a partir de pós usando um difratómetro Panalytical XPERT-PRO. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) monocromática, tendo o sistema efetuado um varrimento contínuo entre $2\theta = 20$ a 80° , com intervalo de $2\theta = 0,02^\circ$. A quantificação de fases cristalinas foi realizada a partir dos padrões de difração assim obtidos, utilizando o método de refinamento de Rietveld, com o apoio do software *FullProf*.

2.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento consiste num processo de varrimento da superfície da amostra por um feixe de eletrões com elevada energia cinética, produzindo vários sinais. A partir destes sinais é possível construir imagens com informação da topografia e de composição química (número atómico) desde que estejam associados detetores adequados. A microscopia eletrónica de varrimento permite uma observação da morfologia da superfície ou mesmo de fraturas das amostras, possibilitando a identificação da presença de grãos, da sua forma, tamanho e mesmo orientação [31].

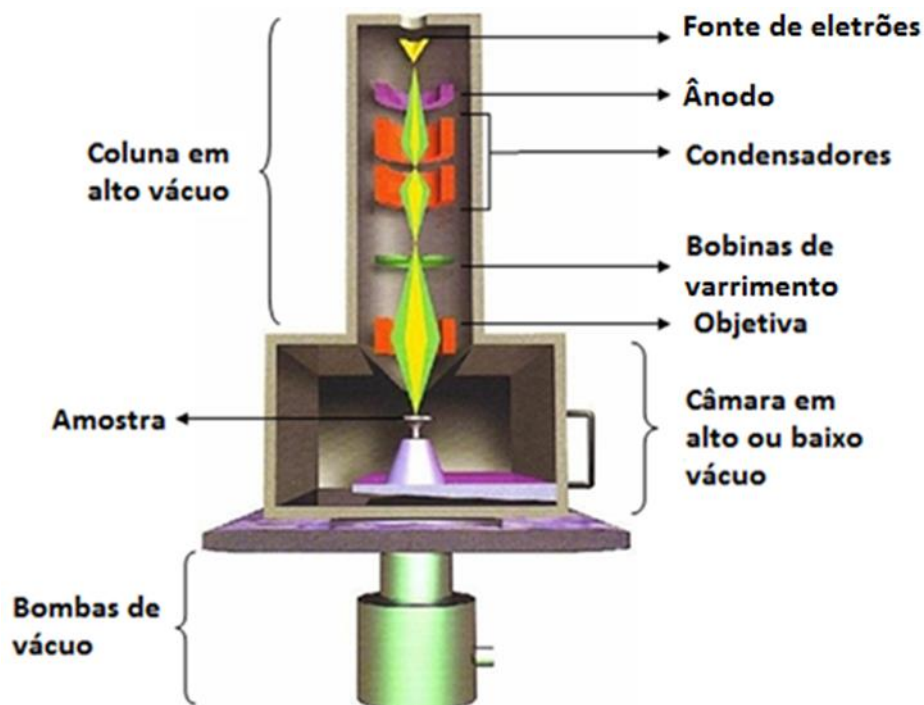


Figura II.2: Trajeto dos eletrões no microscópio eletrónico de varrimento (MEV) que permite a captação e armazenamento de imagens digitais de alta resolução [32].

As microestruturas das amostras cerâmicas foram observadas por microscopia eletrónica de varrimento, num microscópio Hitachi SU-70, equipado com um detetor de espalhamento de energia Rontec, para auxiliar na identificação das fases. A preparação das amostras foi feita envolvendo metade da amostra, montagem em resina epoxídica, polimento com lixas (referência, P120, P400, P600, P800, P1200, nesta ordem) e com pasta de diamante de granulometria progressivamente mais fina (15, 9, 6, 1 μm). O polimento foi feito no equipamento Buehler Metaserv 2000 com velocidade de rotação entre 100 e 350 rpm. As amostras suportadas em resina epoxídica foram colocadas num suporte de alumínio sendo o contacto eléctrico entre ambos melhorado por uma ponte de fita de carbono. De seguida, as amostras foram cobertas com filme de ouro para garantir que a superfície da amostra seja condutora.

2.2.4. Dilatometria

A dilatometria é uma técnica que estuda a evolução dimensional dos materiais em função da temperatura. Com as variações da temperatura surgem alterações de amplitude das vibrações atómicas e da distância média entre os átomos e iões que constituem o material, e por isso ocorre a dilatação. Esta situação é de algum modo diferente nas transições de fase, que envolvem mudanças estruturais e dimensionais por vezes substanciais à temperatura de mudança de fase [33]. Entre outros exemplos passíveis de estudo por dilatometria, para além da simples expansão térmica associada às mudanças de distância de equilíbrio entre átomos ou iões, podemos considerar a retração de um material cerâmico durante a sinterização devido a densificação, e ainda as transformações de fases ou alterações composicionais associadas a mudanças de estado de oxidação de iões de valência mista. Num dilatómetro podemos alterar as taxas de aquecimento e arrefecimento mas também trabalhar em atmosferas diferentes (vácuo, hidrogénio, ar, atmosfera inerte, etc.) com o objetivo de evidenciar qualquer um destes fenómenos [34].

No presente trabalho o dilatómetro utilizado foi o Bahr horizontal, Dil 801L com limite de 1600 $^{\circ}\text{C}$, taxa máxima de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa mínima de arrefecimento de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo o comprimento da amostra entre 5 e 20 mm (Figura II.3). As condições utilizadas para a realização deste estudo incluem uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1550 $^{\circ}\text{C}$, com registo das variações dimensionais das amostras durante o aquecimento e o arrefecimento do provete.

2.2.5. Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica característica de um material sólido, que mede a resistência à deformação do mesmo, e está diretamente relacionada com a força de ligação entre átomos. Foram desenvolvidas técnicas quantitativas (Rockwell, Brinell,

Vickers e Knoop) para a obtenção da dureza. Essas técnicas são baseadas na resistência que um material fornece ao ser penetrado sob circunstâncias controladas de carga [9]. As diferentes escalas de dureza baseiam-se em configurações distintas de indentadores. Na tabela III.4 está uma descrição sumária de cada uma das técnicas utilizadas para determinar dureza.



Figura II.3: Dilatômetro horizontal que trabalha em ar atmosférico, utilizado neste estudo.

Tabela II.4: Técnicas de medição de dureza [9].

Teste	Indentador	Contorno do Indentador		Carga	Fórmula Para o Número de Dureza
		Visão Lateral	Vista Superior		
Brinell	Esferas de Aço ou de Carboneto de Tungstênio de 10 mm			P	$HB = \frac{2P}{\pi D[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Microdureza de Vickers	Pirâmide de Diamante			P	$HV = 1.854P/d_1^2$
Microdureza de Knoop	Pirâmide de Diamante			P	$HK = 14.2P/l^2$
Rockwell e Rockwell Superficial	Esferas de Aço com 1/8, 1/6, 1/4 e 1/2 Polegadas de Diâmetro e Cone de Diamante			$\left. \begin{matrix} 60 \text{ kg} \\ 100 \text{ kg} \\ 150 \text{ kg} \end{matrix} \right\} \text{Rockwell}$ $\left. \begin{matrix} 15 \text{ kg} \\ 30 \text{ kg} \\ 45 \text{ kg} \end{matrix} \right\} \text{Rockwell Superficial}$	

Para o estudo efetuado foi utilizado o ensaio Rockwell. Nesta técnica a dureza é determinada pela profundidade que o penetrador (cone de diamante) alcança, resultante da aplicação de uma carga inicial menor (10 kg, melhor precisão) e uma segunda carga

principal maior (20 kg), perfazendo uma carga total de 30 kg. O equipamento usado foi o Durômetro ESEWAY OVRB-M (Figura II.4).



Figura II.4: Durômetro usado neste trabalho.

2.3. Caracterização elétrica

2.3.1. Espectroscopia de impedância

A condutividade elétrica (σ) das amostras estudadas foi avaliada pela técnica conhecida por espectroscopia de impedância. Esta técnica consiste na aplicação de uma tensão sinusoidal a uma amostra, e na anotação da sua resposta, analisando-se a amplitude e a alteração da fase da resposta relativamente ao sinal imposto [35], [36]. Em condições particulares esta técnica possibilita a separação dos contributos dos diferentes componentes microestruturais do material (fronteira de grão, poros, grãos, segundas fases) [21].

A aplicação de um estímulo alternado, em vez de se usar um campo elétrico constante, pode evitar a aglomeração de iões móveis presentes no material (por exemplo, o O^{2-}) e, como consequência, a importância da polarização dos elétrodos resultante da cinética de interação desses iões com o ambiente envolvente da amostra [35].

A tensão sinusoidal aplicada pode ser expressa como:

$$V=V_0e^{i\omega t}, \quad i = \sqrt{-1} \quad (6)$$

em que V_0 representa a amplitude do sinal, ω é a frequência angular, e t é o tempo.

A intensidade da corrente resultante da aplicação desta tensão é:

$$I = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad (7)$$

onde I_0 é a amplitude de corrente e ϕ a diferença de fase comparativamente à tensão.

A impedância Z é então dada por

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega t)}{I(\omega t)} \quad (8)$$

Habitualmente a impedância é representada num plano de Argand através de um número complexo com componente real (Z') e imaginária (Z'') [37].

$$Z(\omega, t) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (9)$$

O resultado de um varrimento de frequências neste tipo de representação origina a definição de um registo gráfico vulgarmente designado por espectro de impedância. Num cerâmico policristalino podem-se distinguir três regiões diferentes nesses espectros: o interior de grão, a fronteira de grão e a interface material eléctrodo. Em termos de circuito equivalente, estes processos podem ser expressos por uma sequência de elementos RC como os representados na Figura II.6. Bauerle em 1969 usou este circuito para descrever o comportamento de eletrólitos sólidos, envolvendo uma série de elementos RC com tempos de relaxação distintos determinados por fenómenos de polarização diferentes [35].

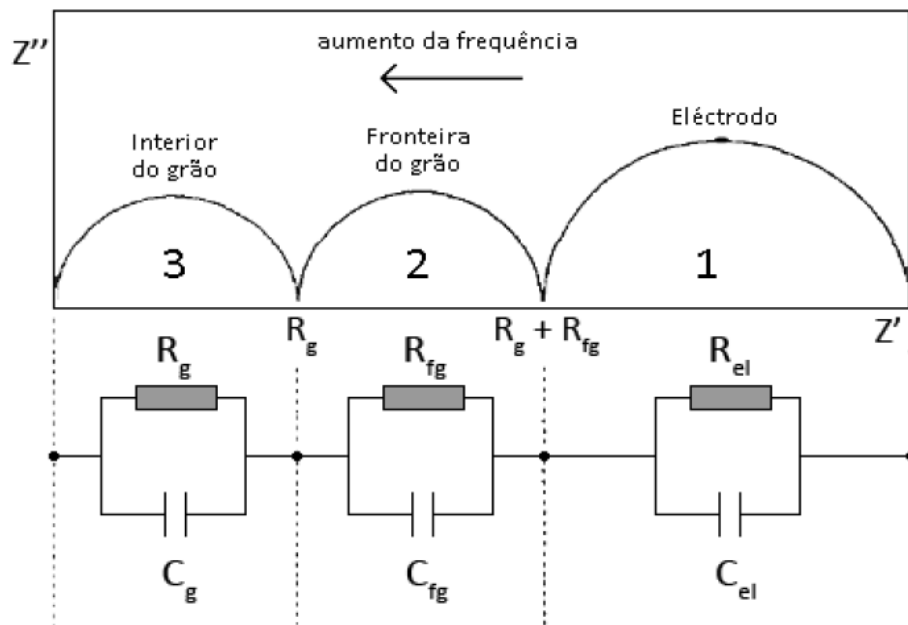


Figura II.5: Diagrama de impedância esquemático de um cerâmico policristalino e respetivo circuito equivalente: R_g - resistência do interior do grão; R_{fg} - resistência da fronteira de grão; R_{el} - resistência da polarização do eléctrodo; C_g - capacidade do interior do grão; C_{fg} - capacidade da fronteira de grão; C_{el} - capacidade do eléctrodo [35].

O semicírculo presente a frequências mais altas corresponde aos fenômenos que ocorrem no interior do grão. Este arco deve passar pela origem. O comportamento das fronteiras de grão pode ser identificado a frequências intermédias e a baixas frequências o comportamento observado resulta do processo de elétrodo. Estes arcos raramente são ideais aproximando-se antes de semicírculos deformados com o centro abaixo do eixo Z' .

Num comportamento ideal o tempo de relaxação, τ , pode ser calculado pela equação:

$$\tau = 1/\omega_m = RC, \quad (10)$$

em que $\omega_m = 2.\pi.f (s^{-1})$ é o valor de frequência angular no máximo do arco [38].

2.3.2. Metodologia experimental e dispositivos

As condutividades foram medidas em amostras cilíndricas sinterizadas, com elétrodos de platina, prata e ouro (depositados por *sputtering* e pintados) para assegurar o contacto elétrico necessário. Foram aplicados elétrodos nas duas faces paralelas da amostra. Para os elétrodos de platina a queima foi a 950 °C, com patamar de 20 min e com aquecimento/arrefecimento de 5 °C min⁻¹. As condições de deposição foram ajustadas de modo a obter elétrodos mecanicamente resistentes e com uma resistência média entre vários pontos da superfície de cada elétrodo inferior a 1 Ω .

A impedância foi analisada através de dispositivo experimental constituído por porta-amostras, forno tubular e analisador de impedância, conforme a Figura II.6

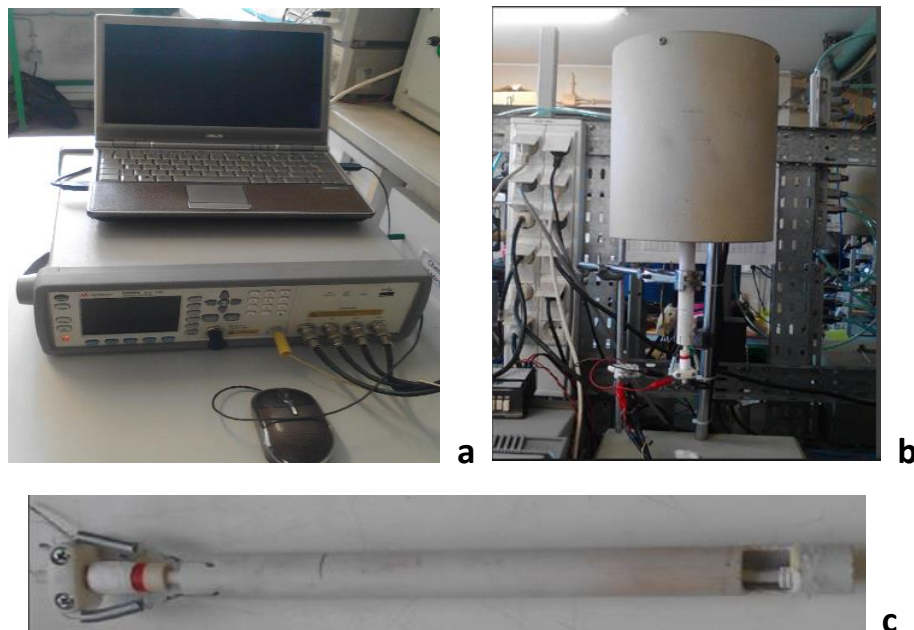


Figura II.6: Imagem dos equipamentos usados nos ensaios de impedância: analisador de impedância (a), forno tubular (b), e porta-amostras (c).

O porta-amostras é composto por um tubo cerâmico principal com possibilidade de medição de duas amostras. Os fios condutores encontram-se em cânulas isoladoras cerâmicas, e permitem estabelecer o contacto elétrico entre a amostra e o analisador de impedância. Um termopar de cromel-alumel mede com precisão as temperaturas das amostras, e uma mola metálica serve para fazer pressão sobre o conjunto, assegurando a estabilidade dos contactos elétricos. Para o aquecimento do porta-amostras foi utilizado um forno tubular.

Os espetros foram adquiridos em condições isotérmicas entre 500 °C e 800 °C de 25 °C em 25 °C, com tempo de estabilização de 20 min, em ar, à pressão ambiente. Da resistência total das amostras (R_t) foram estimados os valores das condutividades (σ) através de:

$$\sigma = \frac{1}{R_t} \times \frac{e}{A} \quad (11)$$

sendo R_t a resistência total do eletrólito sólido, e a espessura da amostra, e A a área dos elétrodos.

A energia de ativação (E_a) foi estimada por regressão linear ajustando os resultados a uma equação tipo Arrhenius:

$$\ln(\sigma T) = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura absoluta e σ_0 é um termo pré-exponencial.

Como se poderá concluir da informação contida no próximo capítulo, a composição de fases dos materiais preparados neste trabalho está fortemente dependente da história térmica da amostra. Na realidade, as amostras ensaiadas encontram-se numa condição metastável, o que implica que ao sofrerem qualquer aquecimento são inevitáveis os processos de conversão de fases e evolução microestrutural. Contudo, para a realização de ensaios por espectroscopia de impedância é essencial proceder à deposição de elétrodos, o que se consegue normalmente por um processo de pintura com uma pasta adequada e posterior queima da mesma. Nas condições em análise este simples processo altera as características do material de partida.

Com o objetivo de validar ou pelo menos estabelecer um padrão fiável de procedimento, ensaiaram-se diferentes tipos de processos de deposição de elétrodos, incluindo um processo físico de deposição de ouro à temperatura ambiente por *sputtering*, o recurso a uma pasta de prata com requisitos menos exigentes de tratamento térmico e ainda o recurso a uma pasta de platina, que exige um tratamento térmico a temperaturas da ordem dos 900-1000 °C. Os resultados de condutividade total das células obtidos com estes ensaios encontram-se na Figura II.7.

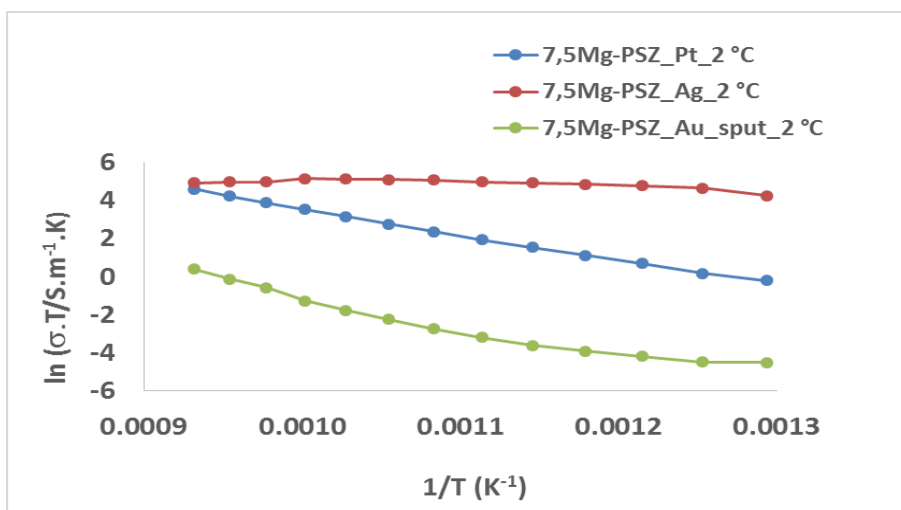


Figura II.7: Resultados da condutividade total em função da temperatura (representação tipo Arrhenius), obtidos por espectroscopia de impedância com diferentes eletrodos em amostras 7,5 Mg-PSZ com arrefecimento de 2 °C.min⁻¹.

Os resultados obtidos nestes ensaios mostram um comportamento totalmente anormal por parte das amostras com eletrodos de prata, já que além de possuírem valores de condutividade extremamente elevados, este se revelaram independentes da temperatura, contrariamente ao comportamento padrão deste tipo de materiais. Presume-se que a queima incompleta do ligante orgânico usado nestas pastas tenha originado um filme (de carbono?) com elevada condutividade elétrica, eventualmente envolvendo a totalidade da amostra por processo de vaporização e deposição. Ficou assim excluída a hipótese de utilização desta solução experimental.

As amostras com eletrodos de platina e de ouro revelaram comportamentos de algum modo paralelos, com valores mais elevados de condutividade no caso dos eletrodos de platina. Presume-se também aqui que a deposição por *sputtering* dê origem a um filme muito fino, com uma resistência superficial considerável.

No sentido de confirmar a hipótese de insuficiente cobertura do eletrólito pelo eletrodo de ouro depositado por *sputtering* procedeu-se ainda a um novo conjunto de ensaios envolvendo amostras de 7,5 Mg-PSZ com arrefecimento de 5 °C.min⁻¹. Neste caso repetiu-se o uso de um eletrodo de ouro depositado por *sputtering* e ainda de dois eletrodos (ouro e platina) baseados na solução convencional de queima de pastas a temperatura elevada. Os resultados de condutividade total das células obtidos com estes ensaios encontram-se na Figura II.8. A semelhança de comportamentos das amostras com eletrodos sujeitos a queima e a existência de semelhantes dependências da condutividade em relação à temperatura para todas as amostras permitiu validar o uso da

pasta de platina com tratamento térmico convencional para os ensaios relatados neste trabalho.

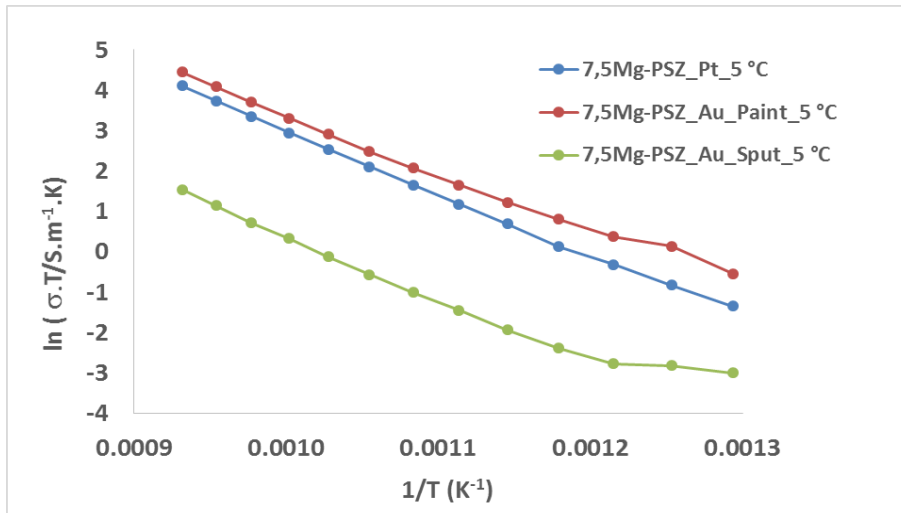


Figura II.8: Resultados da condutividade total em função da temperatura (representação tipo Arrhenius), obtidos por espectroscopia de impedância com diferentes elétrodos em amostras 7,5 Mg-PSZ com arrefecimento de 5 °C.min⁻¹.

Note-se que este procedimento não exclui a hipótese de alterações estruturais e microestruturais nas amostras ensaiadas, mas permite a obtenção de resultados de algum modo comparáveis.

III. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais em termos estruturais e microestruturais. Destaca-se a relação entre ciclos de sinterização, nomeadamente condições de arrefecimento, e composição de fases. Analisam-se ainda os resultados da caracterização elétrica das amostras através da espectroscopia de impedância no intervalo de 500 °C à 800 °C, em ar. Complementarmente apresentam-se alguns resultados do comportamento dilatométrico e dureza.

3.1. Caracterização estrutural

Nas Figuras III.1 e III.2 apresentam-se os resultados obtidos por DRX com amostras sinterizadas e correspondentes pós obtidos por moagem, todas arrefecidas a 3 °C/min. É necessário um primeiro comentário para justificar este duplo procedimento.

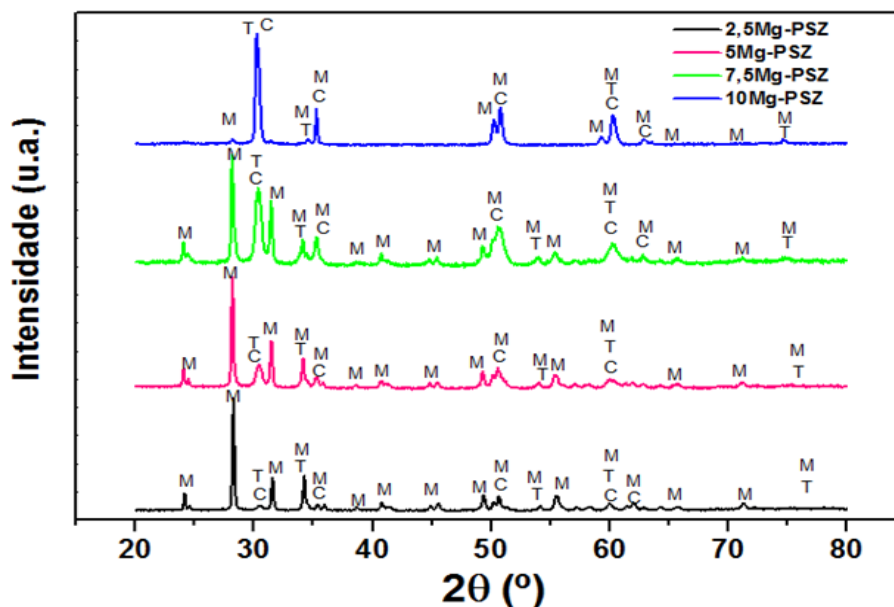


Figura III.1: DRX das diferentes amostras (densas) após arrefecimento a 3 °C.min⁻¹.

A DRX de pós constitui a solução mais usual em termos de caracterização estrutural. Contudo, neste caso a energia envolvida na moagem das amostras é suficiente para promover a conversão da fase tetragonal em monoclinica. Isto significa que a análise dos padrões de pós fica imediatamente condicionada enquanto retrato fiável dos materiais sinterizados. Importa então tentar obter informação direta sobre estas amostras antes da redução a pó.

Para além dos constrangimentos associados a uma análise sobre uma amostra sinterizada, em ensaios preliminares tornou-se evidente a dificuldade em avaliar de forma rigorosa a composição em fases das amostras compactas, já que se verifica uma enorme

sobreposição entre os picos principais das diferentes fases presentes. Trata-se de um problema conhecido da literatura e de difícil resolução. Contudo, como a transformação da fase tetragonal em monoclinica é de tipo martensítica, e a moagem das amostras sinterizadas fornece a energia suficiente para que toda a fase tetragonal se converta em monoclinica, consegue-se por esta uma avaliação rigorosa do conteúdo em fase cúbica. Deste modo, os resultados obtidos com as amostras sinterizadas são de algum modo representativos da interação dos raios-X com uma região limitada da amostra enquanto os resultados obtidos com a análise de pós terão significado estatístico para o conjunto da amostra. Nenhum destes resultados fornece a informação desejável sobre a composição de fases mas em conjunto permitem uma imagem complementar dos materiais obtidos.

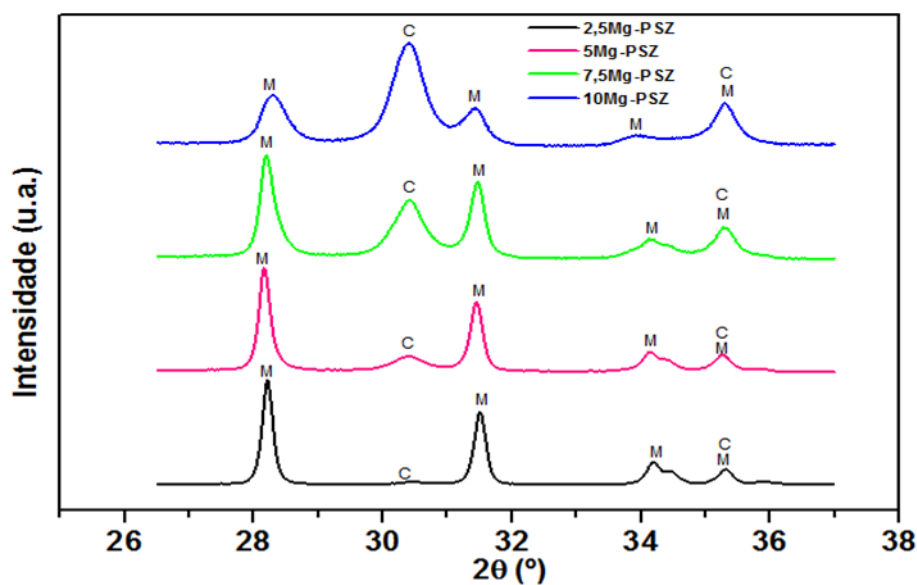


Figura III.2: DRX do pó das diferentes amostras após arrefecimento a $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Figura III.1 é claro que nas amostras com mais baixa quantidade de magnésio (2,5Mg-PSZ; 5Mg-PSZ e 7,5Mg-PSZ) a fase monoclinica domina em relação às outras fases. Por contraste, as fases cúbica e tetragonal dominam na amostra de 10Mg-PSZ que é a que possui mais magnésio. Este resultado é globalmente coerente com o que se poderia prever por análise do diagrama de fases inicialmente apresentado, admitindo uma cinética lenta de conversão da fase cúbica em tetragonal.

Na realidade o aumento do teor em MgO favorece a formação de elevadas concentrações de fase cúbica durante a sinterização, situação que não é completamente revertida por arrefecimento. Note-se que no arrefecimento a partir da temperatura de sinterização a conversão da fase cúbica em tetragonal é acompanhada de substanciais alterações composicionais envolvendo nomeadamente o enriquecimento inicial em MgO da fase cúbica em simultâneo com a diminuição da percentagem relativa desta fase.

Na Figura III.2 confirma-se que nas amostras com mais baixa quantidade de magnésio (2,5Mg-PSZ; 5Mg-PSZ e 7,5Mg-PSZ) a fase monoclinica domina. Por contraste, a fase cúbica domina na amostra de 10Mg-PSZ. Nas Figura III.3 (amostra densa) e III.4 (pó), para amostras de 7,5Mg-PSZ com diferentes velocidades de arrefecimento, verifica-se que o aumento de velocidade de arrefecimento tem as mesmas consequências do aumento do teor em dopante, originando maiores teores das fases de maior simetria.

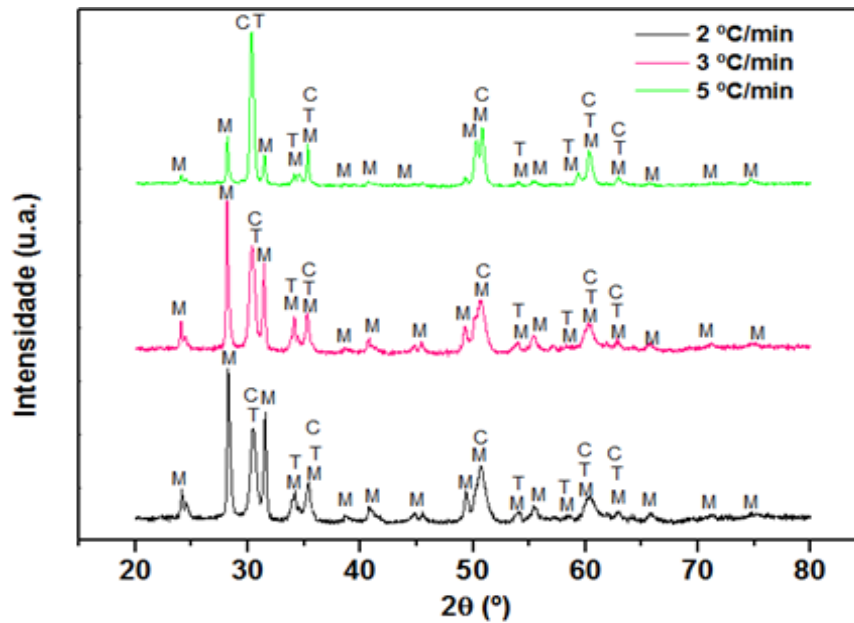


Figura III.3: DRX das amostras densas de 7,5Mg-PSZ obtidas após diferentes velocidades de arrefecimento.

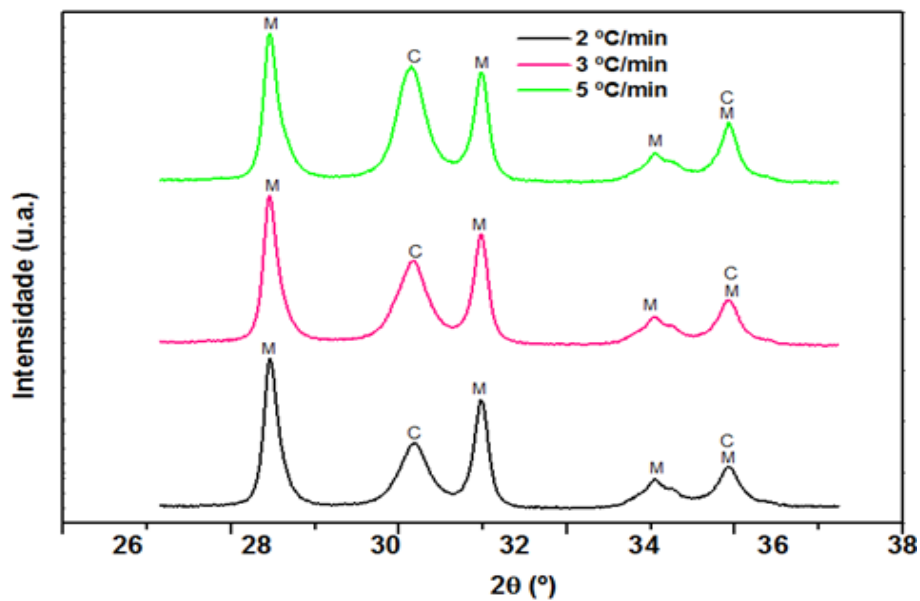


Figura III.4: DRX do pó das amostras 7,5Mg-PSZ após diferentes velocidades de arrefecimento.

Este resultado é mais uma vez coerente com o esperado com base no diagrama de fases e lentidão dos processos de difusão envolvidos na conversão da fase cúbica em tetragonal. Na realidade, quanto maior a velocidade de arrefecimento menor o tempo disponível para os cátions difundirem e ocuparem as novas posições.

Para as Figuras III.5 e III.6 referentes aos ciclos MA, a fase monoclinica apresenta maior intensidade em todas as amostras, aparentando alguma semelhança.

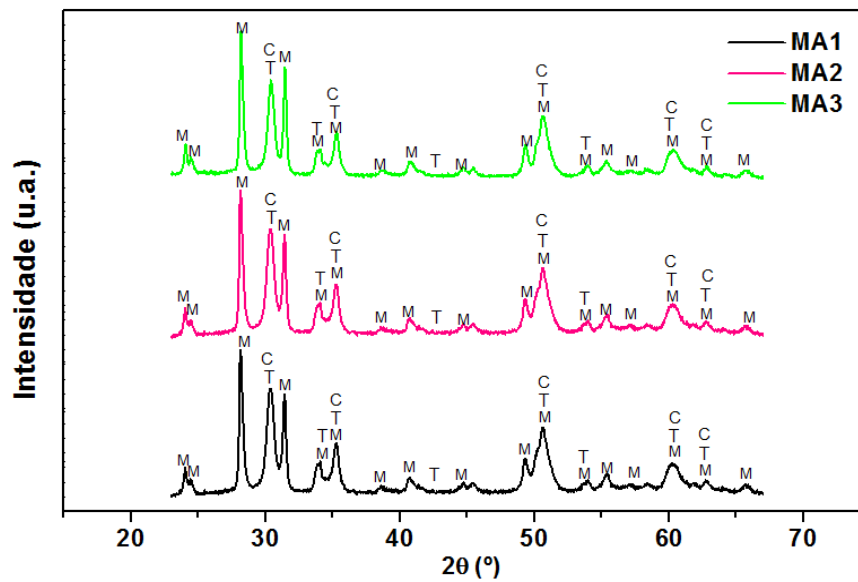


Figura III.5: DRX das amostras 7,5Mg-PSZ obtidas com base nos diferentes ciclos MA.

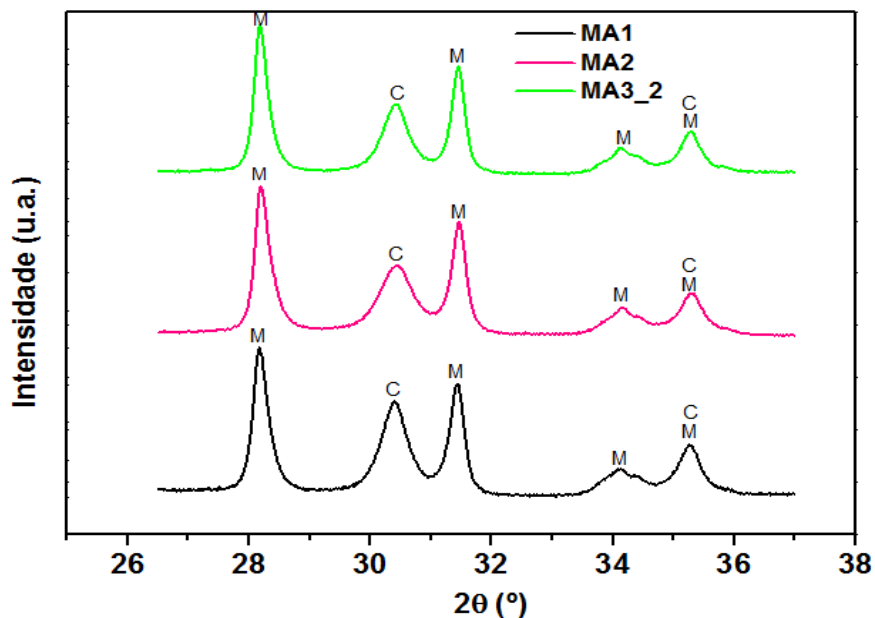


Figura III.6: DRX dos pós das amostras 7,5Mg-PSZ obtidas com base nos diferentes ciclos MA.

No sentido de obviar às limitações de uma análise totalmente qualitativa, nas Tabelas III.1 (relativa a amostras sinterizadas) e III.2 (relativa a pós) apresenta-se um sumário dos resultados quantitativos da análise por DRX todas as amostras preparadas neste trabalho. Diferentes sombreados tentam destacar grupos coerentes de amostras ou perfis de sinterização.

Um primeiro comentário sobre estes resultados envolve a confirmação das dependências já comentadas qualitativamente, correspondendo a um enriquecimento relativo em fase cúbica e tetragonal das amostras com maior teor em MgO e velocidade de arrefecimento constante e ainda, para um mesmo teor em MgO, das amostras sujeitas a maior velocidade de arrefecimento.

Tabela III.1: Composições molares, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras sinterizadas estudadas neste trabalho

Amostra	Arrefecimento	Cúbica	Tetragonal	Monoclínica
7,5 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	17.4	43.9	38.6
2,5 Mg-PSZ	3 °C.min ⁻¹	3.4	42.8	53.8
5 Mg-PSZ		16.8	20.5	62.6
7,5 Mg-PSZ		14.6	55.9	29.5
10 Mg-PSZ		6.3	92.2	1.5
7,5 Mg-PSZ	5 °C.min ⁻¹	8.8	82.8	8.4
7,5 Mg-PSZ	MA1	13.1	10.4	76.5
7,5 Mg-PSZ	MA2	30.8	12.6	57.3
7,5 Mg-PSZ	MA3	31.4	9.6	59.1

Tabela III.2: Composições, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras em pó estudadas neste trabalho

Amostra	Arrefecimento	Cúbica	Monoclínica
7,5 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	29.3	70.7
2,5 Mg-PSZ	3 °C.min ⁻¹	3.4	96.6
5 Mg-PSZ		15.6	84.5
7,5 Mg-PSZ		34.8	65.2
10 Mg-PSZ		55.6	44.4
7,5 Mg-PSZ	5 °C.min ⁻¹	40.2	59.8
7,5 Mg-PSZ	MA1	34.2	65.8
7,5 Mg-PSZ	MA2	32.2	67.8
7,5 Mg-PSZ	MA3	29.0	71.0

É indispensável um segundo comentário para notar as diferenças substanciais de percentagens de fases obtidas nos resultados das análises das amostras sinterizadas e correspondentes pós. Não se trata somente de diferenças entre os valores das fases monoclinica e tetragonal nas duas situações, previsível já que toda a fase tetragonal é convertida em monoclinica, mas também nos valores de fase cúbica, supostamente inalterada no processo de moagem. Ainda de notar que a própria soma das percentagens de fases cúbica e tetragonal não é preservada, o que poderia somente indiciar a dificuldade em separar convenientemente os contributos destas fases.

Importa ainda salientar que alguns resultados parecem indiciar comportamentos opostos do esperado. Como exemplo, a amostra MA1 (pó) possui maior conteúdo em fase cúbica do que a amostra 7,5 Mg-PSZ/2 °C.min⁻¹, situação difícil de entender se considerarmos que a velocidade inicial de arrefecimento é semelhante e somente se incluiu um patamar a 1400 °C que deveria favorecer a conversão de fase cúbica em tetragonal. Importa referir que a determinação quantitativa de fases tem limitações decorrentes do conjunto de condições usadas no processo de ajuste, pelo que será porventura desejável alguma cautela na leitura de tendências entre valores de algum modo próximos.

Finalmente, presume-se ainda que algumas das diferenças encontradas envolvam alterações também no estado de tensão das fases, já que as fases tetragonal e monoclinica se encontram finamente dispersas no seio de grãos maiores de fase cúbica. Esta realidade, que será detalhada mais adiante com apresentação dos resultados de caracterização microestrutural, pode originar alterações nos parâmetros de rede que num processo de ajustamento originam estimativas com validade limitada. Parece assim poder concluir-se da utilidade dos dois tipos de análise, por potencialmente retratarem condições complementares, igualmente relevantes em termos de conhecimento das reais características dos materiais em estudo.

3.2. Dilatometria

Na Figura III.7 estão representados os resultados das dilatometrias das amostras 7,5Mg-PSZ com diferentes arrefecimentos. As amostras com arrefecimentos de 2 °C.min⁻¹ e 3 °C.min⁻¹ apresentam bastante semelhança. Os dois comportamentos são análogos desde os 300 °C até aos 1100 °C com uma pequena variação perto dos 800 °C, com redução do coeficiente de dilatação. Um pouco acima dos 1100 °C verifica-se uma variação brusca acentuada que só pode ser resultado da mudança de fase monoclinica para tetragonal. A dilatação prossegue então de forma regular até aos 1500 °C. No arrefecimento a já referida transição brusca de fases localiza-se perto dos 900 °C. A partir daqui o comportamento mantém-se mais regular até aos 300 °C. A amostra com arrefecimento a 5 °C.min⁻¹ é a que teve maior dilatação global. Contudo as temperaturas das transições de fase no aquecimento e arrefecimento são coerentes com o observado nas restantes

amostras. É também interessante notar que o comportamento da amostra com arrefecimento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ é essencialmente regular, com declive quase constante, salvo quando se verificam as bruscas mudanças de comportamento.

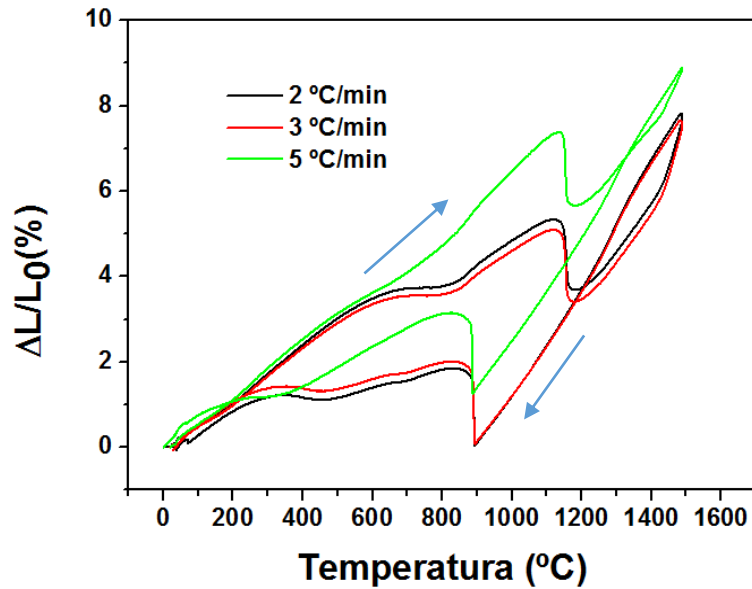


Figura III.7: Análise dilatométrica das amostras 7,5Mg-PSZ obtidas com distintas velocidades de arrefecimento.

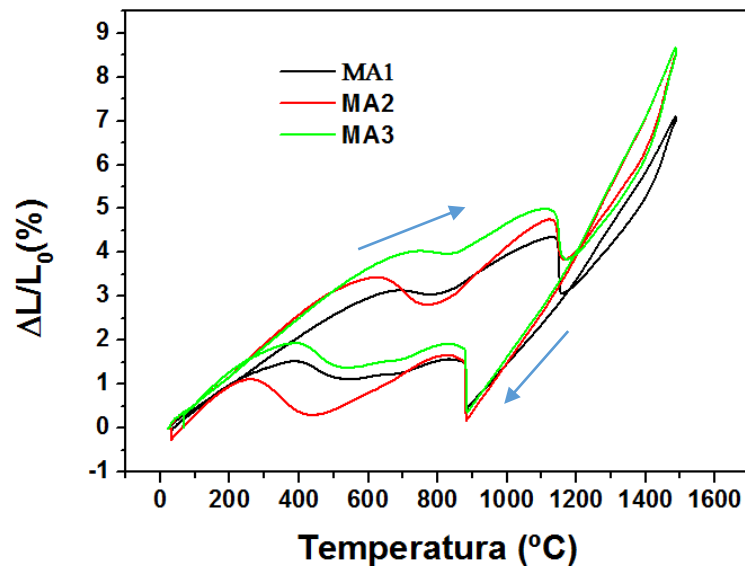


Figura III.8: Análise dilatométrica das amostras MA.

A Figura III.8 apresenta os resultados de dilatometria obtidos com as amostras dos ciclos MA. As amostras MA1 e MA3 apresentam comportamentos tendencialmente semelhantes, com pequenas diferenças em valor absoluto. A amostra MA2 apresenta um

comportamento diferenciado. Em particular verificam-se alterações comportamentais significativas em gamas de temperatura baixas, onde as restantes amostras se comportam de forma mais regular.

3.3. Dureza

A tabela III.3 mostra os resultados obtidos nas medições de dureza pela técnica de Rockwell, com carga de 30 kgf. Para as amostras de 2,5 e 5Mg-PSZ ($3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) assim como para a de 7,5Mg-PSZ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) não foi possível obter informação já que as mesmas fraturaram durante o ensaio.

Tabela III.3: Resultados da dureza de Rockwell

Amostra	Arrefecimento	Dureza
7,5Mg-PSZ	$2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	86.5
2,5Mg-PSZ	$3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	nd
5Mg-PSZ		nd
7,5Mg-PSZ		89.4
10Mg-PSZ		93.9
7,5Mg-PSZ	$5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	nd

Os valores mais altos obtidos para as amostras com maior quantidade de dopante (10Mg-PSZ) poderão indiciar o papel da fase cúbica na dureza destes materiais. Este resultado é ainda coerente com a ligeira melhoria de dureza com o aumento da velocidade de arrefecimento para as amostras 7,5Mg-PSZ. O conjunto globalmente limitado de valores disponíveis não permite retirar conclusões sólidas destes ensaios.

3.4. Espectroscopia de Impedância

Nas Figuras III.9 e III.10 apresentam-se conjuntos representativos dos espetros de impedância das diferentes amostras para duas temperaturas extremas em relação aos ensaios realizados ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nos espetros a baixas temperaturas nota-se um grande arco fortemente abatido, onde é possível inferir a existência de um mínimo de dois contributos nas gamas de frequência mais elevadas. Uma cauda de baixa frequência normalmente estará relacionada com o processo de elétrodo.

No essencial todos os espetros são de difícil resolução em termos de eventuais contributos tipo grão e fronteira de grão. Isto não é de estranhar atendendo a que

estamos na presença de compostos com três fases distintas, sendo que somente a fase cúbica se presume razoavelmente boa condutora. É aliás significativo que a amostra com 10 mol% de MgO (Figura III.9.a) se destaque em termos de condutividade, muito superior às restantes. Esta amostra é a que possui maior teor em fase cúbica para condições comparáveis de velocidade de arrefecimento. Isto significa também que até 7,5 mol% de MgO o comportamento elétrico de mais baixa temperatura de todas as amostras se encontra condicionado pelas fases mais resistivas. Este resultado é especialmente interessante já que a única fase com condução iônica dominante é a fase cúbica, e estes resultados podem indiciar a necessidade de usar ciclos de arrefecimento rápidos no caso da composição 7,5Mg-PSZ para garantir um comportamento eletrolítico eficaz como sensor.

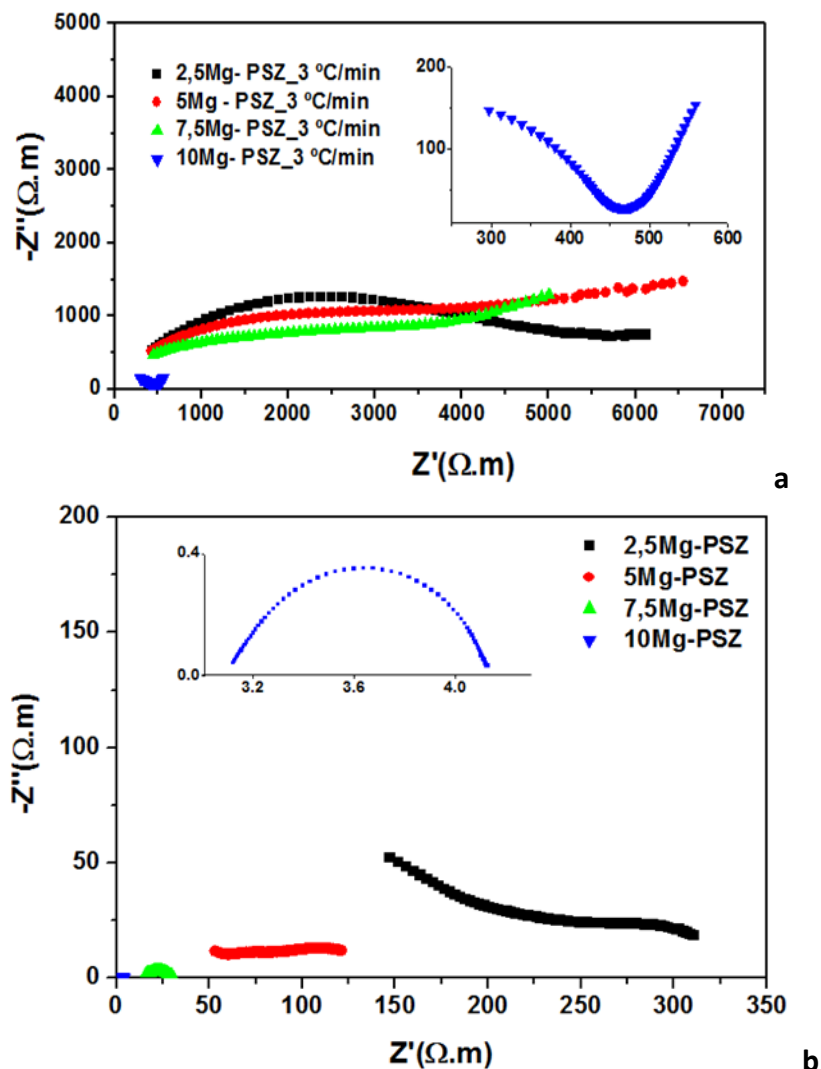


Figura III.9: Espectros de impedância (corrigidos para as dimensões das amostras) em ar obtidos para as diferentes amostras com arrefecimentos de 3 °C.min⁻¹: (a) a 500 °C; (b) a 800 °C.

Outro aspecto a ter em consideração na análise destas figuras é uma evidente diferenciação de comportamentos com o aumento de temperatura. Na realidade, se analisarmos os espectros de 800 °C encontramos uma relação entre comportamentos algo escondida na análise comparativa a 500 °C. Esta diferenciação parece consistente com a evolução das curvas dilatométricas onde se notem evidentes alterações de comportamento antes de chegar a 800 °C, o que pode indicar alguma conversão da fase monoclinica em tetragonal nesta gama de temperaturas relativamente baixas.

Os espectros de impedância de baixa temperatura das amostras 7,5Mg-PSZ sujeitas a diferentes velocidades de arrefecimento (Figura III.10.a) revelam a ausência de um comportamento monótono, de difícil interpretação face aos resultados de composição de fases antes relatados.

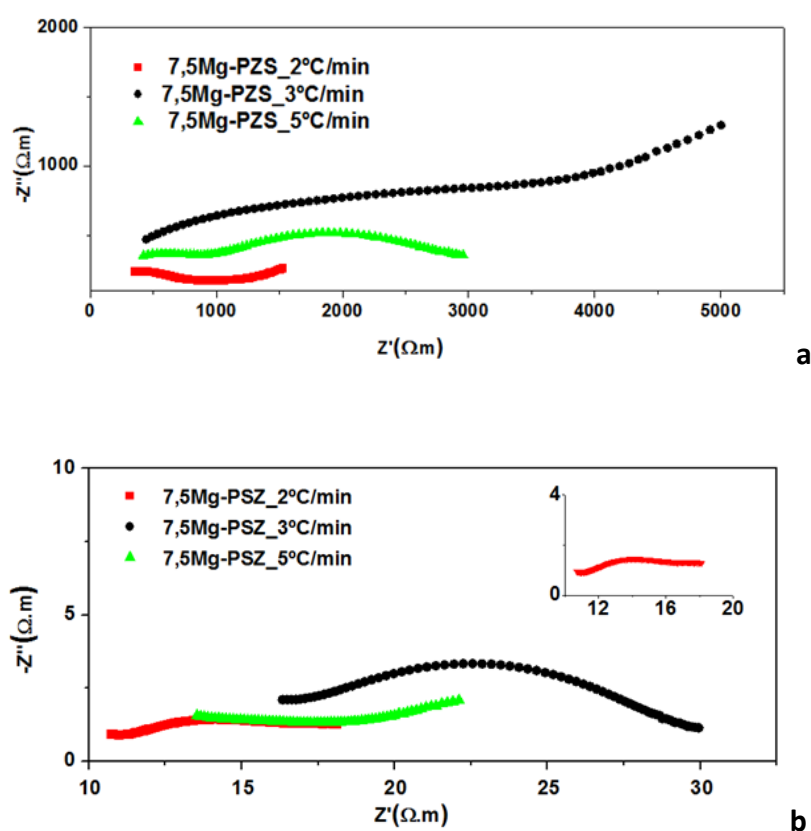


Figura III.10: Espectros de impedância (corrigidos para as dimensões das amostras) em ar obtidos para os diferentes arrefecimentos da amostra de 7,5Mg-PSZ: (a) a 500 °C; (b) a 800 °C.

Nos espectros de alta temperatura (Figuras III.9.b III.10.b) a situação é de algum modo semelhante em termos de dificuldade na resolução dos arcos. Na realidade constata-se o desaparecimento de grande parte da resposta correspondente ao comportamento volúmico das amostras, sendo essencialmente visível um arco de eléctrodo.

A relação de grandeza entre condutividades permanece ao longo das temperaturas analisadas. A 800 °C, a amostra mais condutora parece ser a que sofreu arrefecimento a 2 °C.min⁻¹, seguida pela que sofreu arrefecimento mais rápido, que presumivelmente deveria ser a mais condutora por possuir maior teor em fase cúbica.

Na Figura III.11 apresentam-se conjuntos representativos dos espectros de impedância das amostras dos ciclos MA para duas temperaturas extremas em relação aos ensaios realizados (500 °C e 800 °C). Além da já mencionada dificuldade na análise dos espectros, verifica-se que a condutividade é máxima na amostra submetida ao ciclo MA3, situação coerente com a composição de fases determinada por DRX sobre pastilhas sinterizadas, mas incoerente com os resultados da análise dos pós.

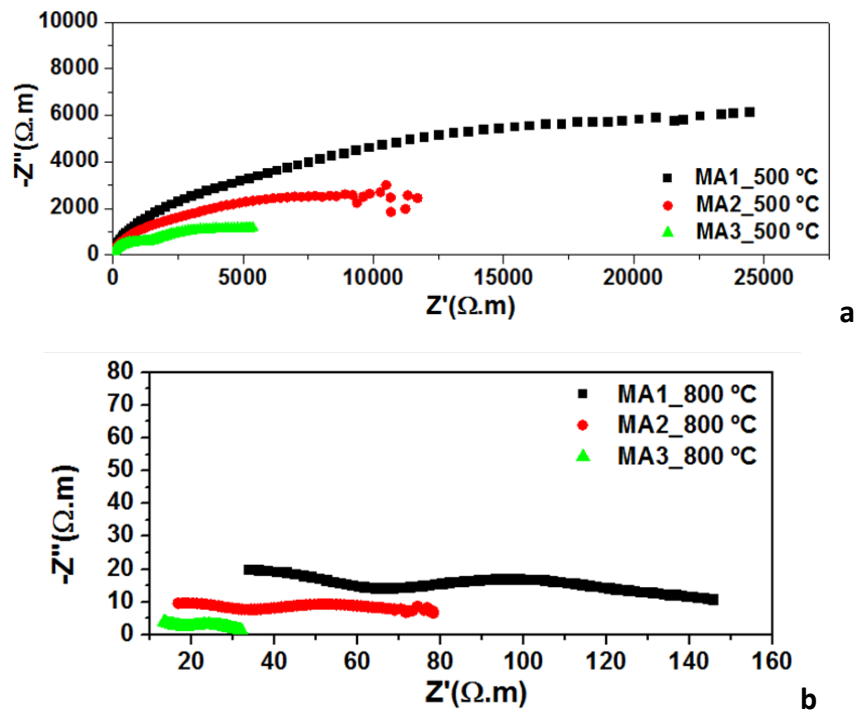


Figura III.11: Espectros de impedância (corrigidos para as dimensões das amostras) em ar obtidos para os arrefecimentos tipo MA da amostra de 7,5Mg-PSZ: (a) a 500 °C; (b) a 800 °C.

Como comentário global em relação a tudo o que foi dito importa referir que se tem considerado como previsível um aumento de condutividade com o aumento de fase cúbica, por ser esta a mais condutora. Contudo, a complexidade das microestruturas descritas mais adiante mostra a existência de múltiplas partículas no seio de grãos da fase cúbica, consistindo presumivelmente em fase tetragonal e mesmo monoclinica. Isto significa que os compósitos em análise são igualmente possuidores de grandes regiões

interfaciais entre fases que poderão ser boas condutoras iônicas. Esta hipótese meramente especulativa poderia justificar as aparentes incoerências entre os resultados elétricos obtidos e os resultados da composição em fases.

Por tudo o que foi dito, neste trabalho somente se considerou a resistência total das amostras para efeitos comparativos. Esta resistência foi obtida mediante análise cuidadosa da sequência dos resultados a todas as temperaturas no sentido de evitar equívocos na identificação do real comportamento volúmico das amostras.

O conjunto de resultados obtidos com a análise dos espectros de impedância foi usado para construir os convencionais gráficos tipo-Arrhenius, da dependência da condutividade em relação à temperatura ($\ln(\sigma T)$ versus $1/T$). Os valores de condutividade total foram obtidos a partir dos espectros de impedância em ar, na gama de temperaturas de 500 a 800 °C.

Na Figura III.12 estão apresentados os resultados das diferentes amostras sujeitas a arrefecimentos de 3 °C.min⁻¹. É claro que a amostra com menor concentração de dopante, ou seja, a 2,5Mg-PSZ, é a que apresenta menor condutividade elétrica total. A condutividade aumenta de forma progressiva com o teor em dopante e com a amostra de 10Mg-PSZ os resultados obtidos correspondem à melhor condutividade elétrica.

Na Figura III.13 apresentam-se os resultados obtidos com as amostras 7,5Mg-PSZ para os três tipos de taxas de arrefecimentos utilizados. Para além de não haver muita diferença entre comportamentos, a amostra com arrefecimento de 2 °C.min⁻¹ é a que apresenta melhor condutividade elétrica. Este resultado é de algum modo estranho perante a confirmação de um maior teor em fase cúbica em condições de arrefecimento rápido.

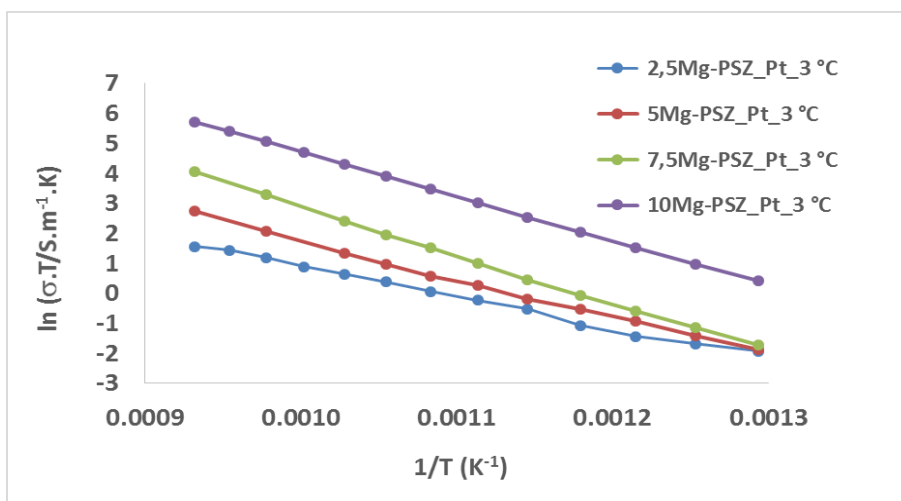


Figura III.12: Representação tipo Arrhenius da condutividade total em ar para as diferentes amostras com arrefecimentos de 3 °C.min⁻¹.

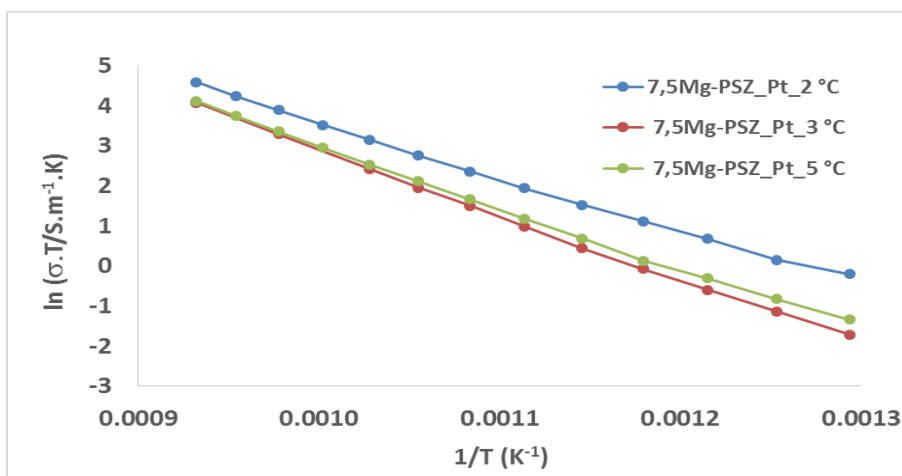


Figura III.13: Representação tipo Arrhenius da condutividade total em ar para as amostras 7,5Mg-PSZ com diferentes velocidades de arrefecimento.

Na Figura III.14 apresentam-se os resultados obtidos com os ciclos de sinterização MA. Os melhores valores de condutividade foram obtidos para o ciclo MA3, com valores muito idênticos aos obtidos com a amostra sujeita a um arrefecimento a velocidade constante de 3 °C.min⁻¹.

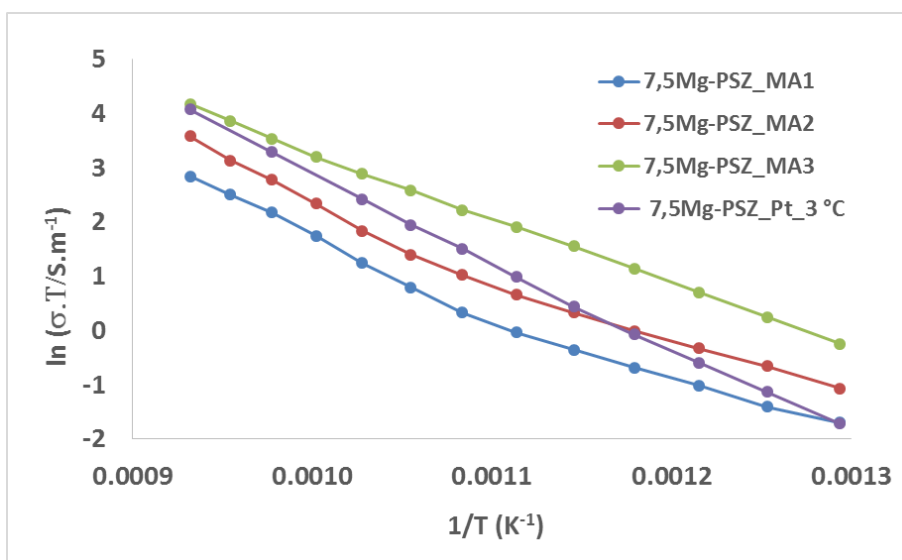


Figura III.14: Representação tipo Arrhenius da condutividade total em ar para as amostras 7,5Mg-PSZ com arrefecimentos tipo MA.

No essencial o conjunto de resultados obtidos com estes ciclos de sinterização parecem evidenciar a possibilidade de condicionar o comportamento elétrico das amostras por

manipulação do percurso térmico das amostras. As diferenças marginais em termos de composição de fases das amostras obtidas nestes ciclos parecem ser insuficientes para justificarem as distintas propriedades elétricas.

Na Tabela III.3 apresenta-se um sumário dos valores obtidos para as energias de ativação da condutividade elétrica de todas as amostras ensaiadas. Note-se que na generalidade dos casos estamos a falar de amostras compósitas, pelo que não é fácil extrair conclusões em termos comparativos. Contudo, os valores de energia de ativação encontram-se na gama normalmente referida para zircónias cúbicas, em torno dos 100 kJmol⁻¹.

Tabela III.4: Composições molares, perfis de arrefecimento e parâmetros de regressão obtidos a partir dos gráficos tipo-Arrhenius da condutividade.

Amostra	Arrefecimento	E _a (kJ.mol ⁻¹)	σ ₀ (S.m ⁻¹)
7,5 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	112	2.34 x 10 ⁷
2,5 Mg-PSZ	3 °C.min ⁻¹	85.2	7.01 x 10 ⁴
5 Mg-PSZ		105	1.71 x 10 ⁶
7,5 Mg-PSZ		134	1.69 x 10 ⁸
10 Mg-PSZ		123	2.96 x 10 ⁸
7,5 Mg-PSZ		5 °C.min ⁻¹	127
7,5 Mg-PSZ	MA1	107	2.10 x 10 ⁶
7,5 Mg-PSZ	MA2	106	3.47 x 10 ⁶
7,5 Mg-PSZ	MA3	99.8	4.30 x 10 ⁶

3.5. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Na Figura III.15 apresenta-se um conjunto de microestruturas relativas ao bordo das amostras, obtidas com velocidades de arrefecimento de 3 °C.min⁻¹, após ataque térmico. Na Figura III.16 apresenta-se um conjunto semelhante de microestruturas relativas ao interior das amostras, obtidas nas mesmas condições. Importa aqui justificar a razão da escolha destas duas regiões das amostras para observação. No processo de arrefecimento admite-se que as amostras possam experimentar velocidades de arrefecimento ligeiramente distintas entre superfície exterior e interior, situação de algum modo agravada pela necessidade de as amostras estarem apoiadas em suportes refratários, com capacidade térmica significativa.

Embora se possam notar algumas diferenças entre as posições aqui estudadas, no essencial todas as microestruturas revelam alguns pontos em comum. Por um lado encontram-se poros e buracos que parecem espelhar uma densificação incompleta mas

também a possibilidade de arrancamentos de partículas durante o polimento ou mesmo durante o ataque térmico. Recorde-se que estamos na presença de ciclos térmicos que envolvem transformações de fases, algumas com diferenças substanciais em termos de variação de volume. Isto pode facilmente originar a perda de conectividade de grãos localizados à superfície.

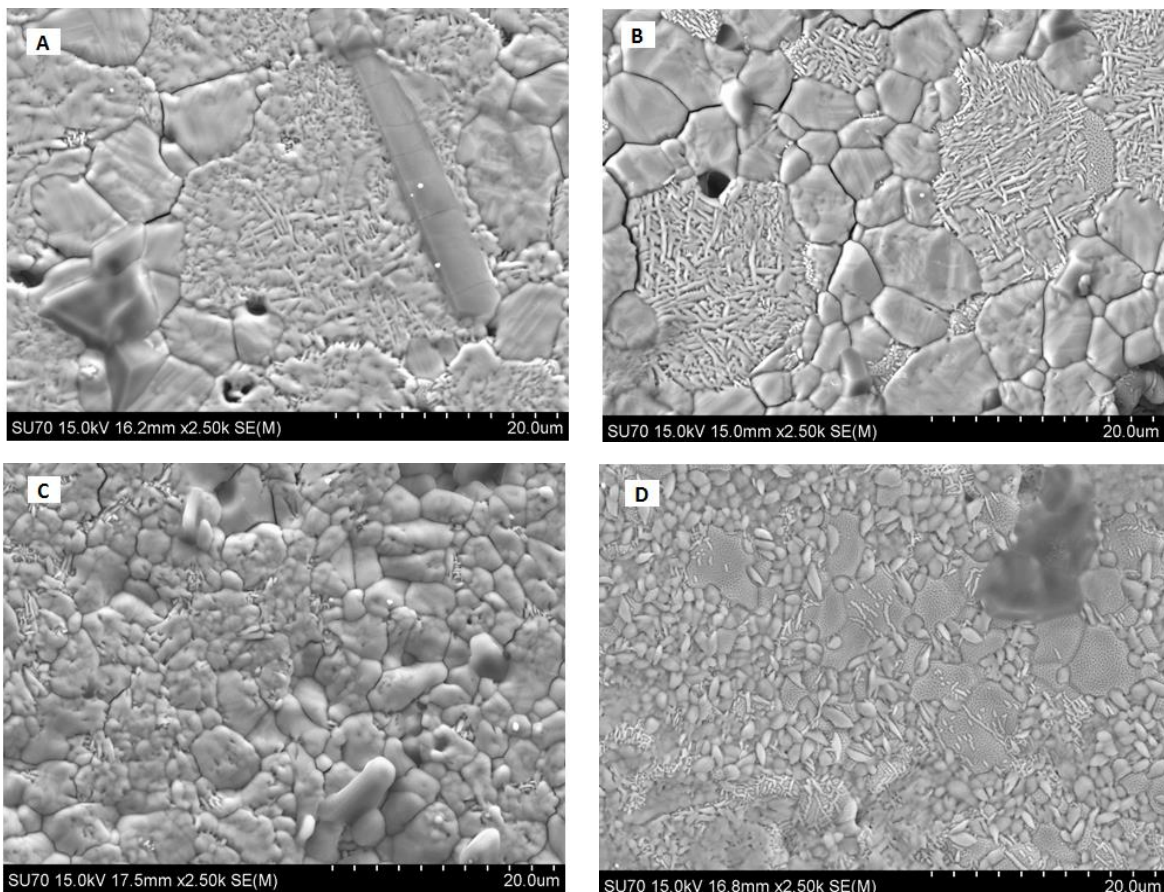


Figura III.15: Micrografias adquiridas por SEM, no bordo das amostras, com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque térmico: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

Um segundo aspeto a considerar é a presença de grãos de forma arredondada, frequentes vezes presentes na periferia de grãos maiores. São particularmente representativas desta situação as composições 2,5 e 5 Mg-PSZ. Presume-se que este tipo de microestrutura corresponda à formação no arrefecimento de segundas fases na periferia de grãos de maior dimensão, originalmente de fase cúbica. Finalmente são também visíveis inúmeras partículas em forma de agulha, claramente alongadas, dentro de grãos de dimensão substancialmente maior. Presume-se também aqui que, no seguimento do processo de arrefecimento, com coeficientes de difusão muito reduzidos,

se torne impossível a migração de cátions envolvendo distâncias substanciais, o que implica que predominem os processos de nucleação relativamente aos de crescimento.

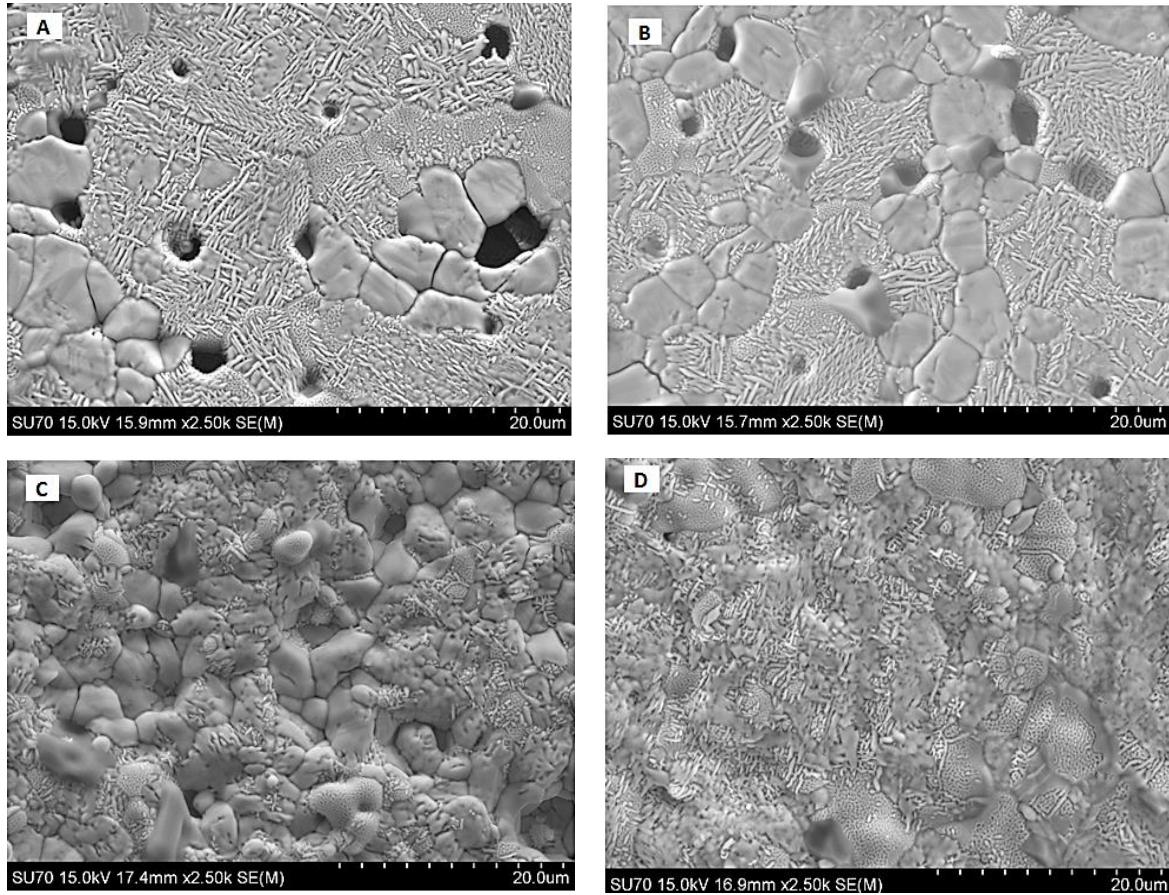


Figura III.16: Micrografias adquiridas pelo SEM, no interior das amostras, com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque térmico: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

O conhecimento existente da sensibilidade destes materiais aos ciclos térmicos justificou a procura de uma solução alternativa de preparação de amostras, sem ataque térmico. Na realidade é óbvio que o ciclo térmico envolvido no ataque térmico tem todas as condições para alterar a composição de fases e microestrutura das amostras em estudo, já que atravessa as temperaturas usuais envolvendo transformações de fases neste sistema.

Os resultados obtidos com o ataque químico encontram-se apresentados nas Figuras III.17 e III.18, novamente incidindo sobre a periferia ou o centro das amostras.

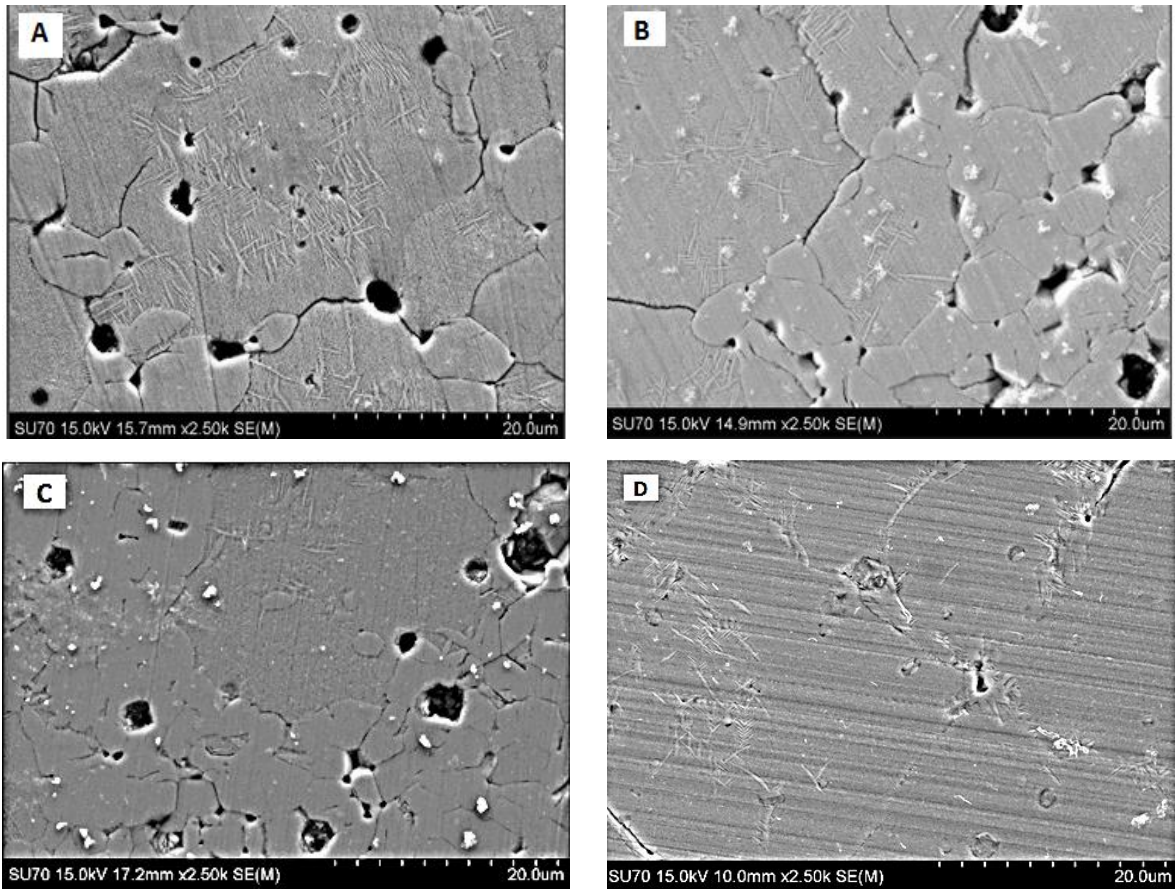


Figura III.17: Micrografias adquiridas por SEM no bordo das amostras com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque ácido: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

A simples comparação dos conjuntos de microestruturas obtidas com ataque térmico e ácido permite concluir da superioridade da segunda solução experimental relativamente à primeira, embora não sejam radicalmente diferentes os resultados das observações. Repete-se a observação de poros e buracos. Os últimos podem agora resultar também da especial reatividade do MgO em relação ao ataque ácido, já que a zircónia é bastante inerte em termos químicos. São novamente visíveis grãos de menores dimensões na periferia de grãos de maiores dimensões, sendo contudo quase inexistentes na amostra 10 Mg-PSZ, o que se percebe por ter sido a que preservou maior percentagem de fase cúbica.

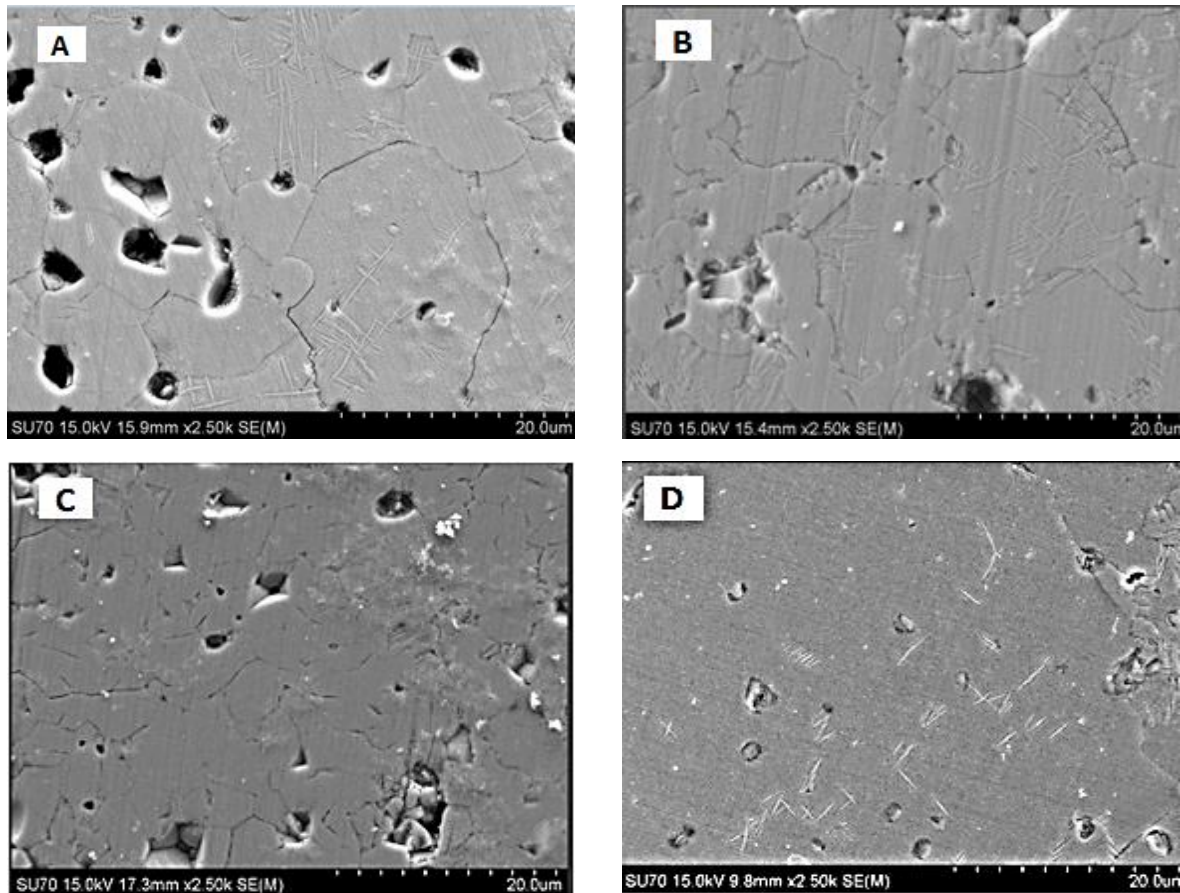


Figura III.18: Micrografias adquiridas por SEM no interior das amostras com velocidades de arrefecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, após ataque ácido: A - 2,5Mg-PSZ; B - 5Mg-PSZ; C - 7,5Mg-PSZ e D - 10 Mg-PSZ.

Para as ampliações agora usadas são quase impercetíveis as agulhas antes referidas. No sentido de confirmar a presença destas formações, procedeu-se a um conjunto de observações com maior ampliação envolvendo agora as amostras 7,5 Mg-PSZ sujeitas a diferentes velocidades de arrefecimento, com os resultados apresentados na Figuras III.19. As observações incidiram novamente sobre a periferia e o interior das amostras.

Uma análise atenta das microestruturas apresentadas na Figura III.19 revela a presença abundante das agulhas antes mencionadas, com grandes razões de aspeto e largura submicrométrica. É também evidente a coexistência de agulhas de maior dimensão com outras de menor dimensão, cerca de uma ordem de grandeza menores.

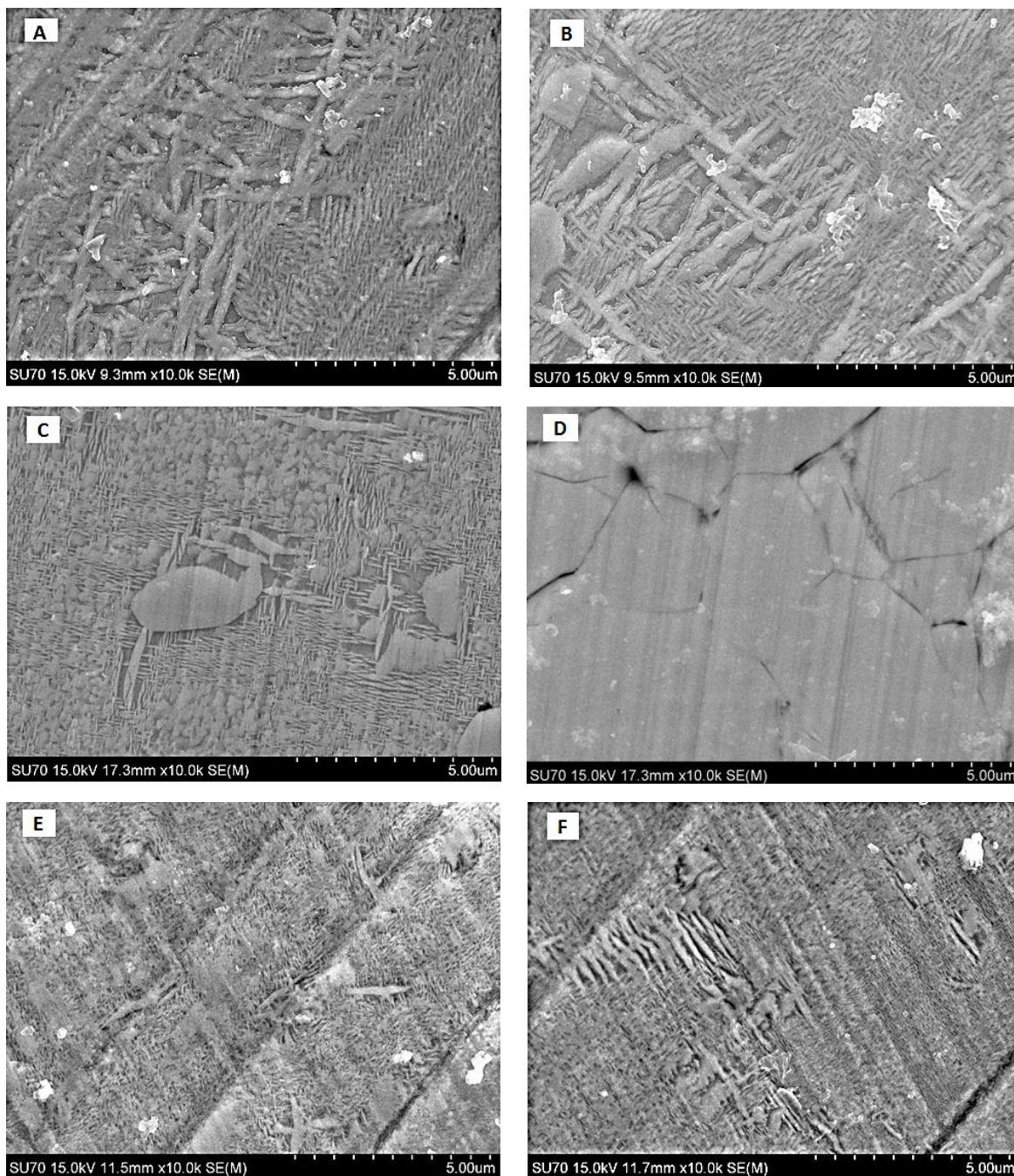


Figura III.19: Micrografias adquiridas por SEM das amostras 7,5Mg-PSZ dos diferentes arrefecimentos, após ataque ácido: arrefecimento de 2 °C.min⁻¹ (A no bordo e B no interior); arrefecimento de 3 °C.min⁻¹ (C no bordo e D no interior); arrefecimento de 5 °C.min⁻¹ (E no bordo e F no interior).

Numa análise ainda que qualitativa destas microestruturas parece verificar-se uma diminuição do tamanho médio das agulhas com o aumento da velocidade de arrefecimento. Este resultado pode ser justificado pela já referida dificuldade imposta à

difusão dos cátions a distâncias consideráveis por efeito do arrefecimento. Quanto maior a velocidade de arrefecimento menor a capacidade dos cátions se agruparem em entidades de grandes dimensões. Do conjunto das microestruturas merece ainda uma breve nota a aparente ausência de agulhas na Figura III.19 D. Presume-se tratar-se de dificuldade de natureza experimental, em que o ataque ácido se revelou ineficaz, já que todas as restantes observações revelam pormenores de idêntica natureza.

Com o objetivo de comparar as agulhas observadas na análise comparativa das diferentes composições com velocidade de arrefecimento constante com as agora apresentadas, correspondendo a uma mesma composição mas distintas velocidades de arrefecimento, na Figura III.20 conjugaram-se duas das anteriores imagens (Figuras III.16.B e III.19.B) agora com dimensões adequadas a uma comparação.

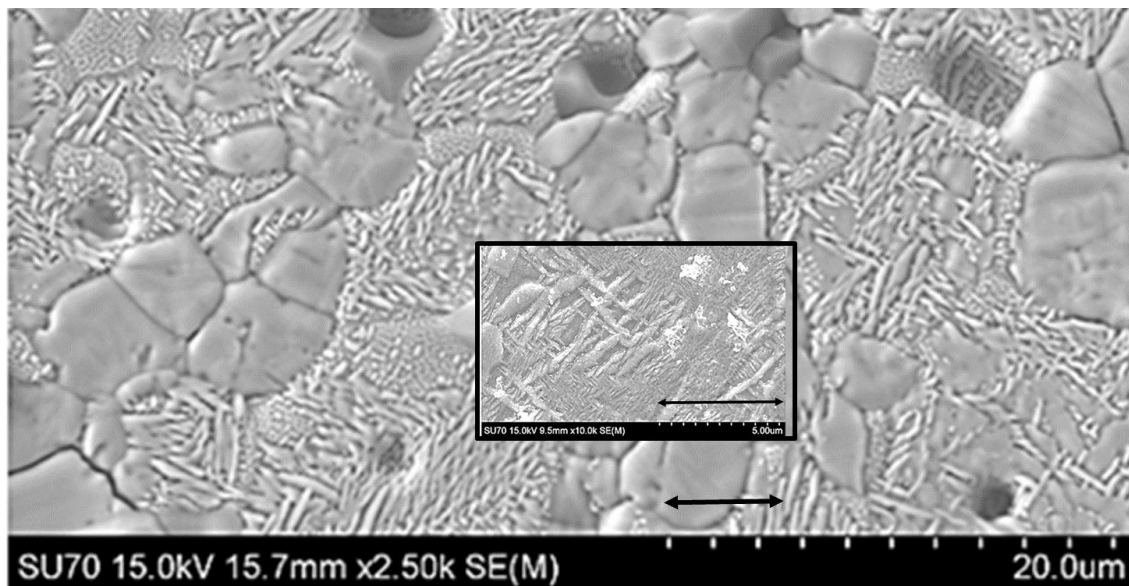


Figura III.20: Análise comparativa de micrografias adquiridas por SEM (Figuras III.16.B em formato expandido e III.19.B em formato reduzido).

A impressão resultante deste exercício simples é que as agulhas de grandes dimensões observadas nos primeiros conjuntos de imagens correspondem somente às agulhas de maior dimensão observadas quando se aumenta a ampliação. Estaremos assim na presença provável de uma distribuição de tamanhos tipo bimodal.

Nada foi ainda referido sobre a natureza específica destas agulhas. Sendo difícil uma identificação clara das mesmas, presume-se terem sido formadas no arrefecimento no interior dos grãos maiores da fase cúbica, o que implica estar-se na presença das fases tetragonal e monoclinica. Agulhas presentes na superfície das amostras poderão

facilmente evoluir da fase tetragonal para a monoclínica enquanto as agulhas no interior da amostra, constrangidas na matriz, poderão persistir na fase tetragonal, metaestável.

O conjunto de imagens antes apresentado ilustra de forma clara a complexidade das relações entre composição, processamento e microestrutura dos materiais estudados. Materiais com a mesma composição mas sujeitos a ciclos de sinterização distintos possuem diferentes composições de fases e diferentes microestruturas. Materiais com diferentes composições e sujeitos a um mesmo ciclo de sinterização apresentam igualmente uma diversidade de composições de fase e microestruturas. No essencial todos os materiais estudados são de natureza compósita, o que explica a dificuldade encontrada na análise dos respetivos espectros de impedância.

IV. Conclusões e propostas de trabalho futuro

O presente trabalho permitiu retirar um conjunto de conclusões relevantes sobre as relações entre composição, processamento e comportamento de diferentes materiais do sistema zircónia-magnésia, de que se destacam as seguintes:

1. A generalidade dos materiais obtidos neste sistema, mesmo quando sujeitos a condições de arrefecimento razoavelmente lentas, não se encontra em condições de equilíbrio, possuindo percentagens substanciais de fases em situação metaestável.
2. As proporções relativas das fases cúbica, tetragonal e monoclinica podem ser manipuladas de forma considerável atuando sobre a composição (efeito óbvio) mas também sobre as condições (velocidade) de arrefecimento.
3. O comportamento elétrico destes materiais a baixa temperatura, correspondendo a espectros de impedância normalmente com arcos abatidos e sobrepostos, é coerente com a natureza compósita dos materiais analisado em que as distintas fases possuem distintas propriedades elétricas mas também distintas localizações em termos microestruturais.
4. Os materiais com menores percentagens de dopantes (2,5 e 5 mol% MgO) possuem em todos os casos percentagens muito substanciais de fases monoclinica e tetragonal, podendo por isso duvidar-se da sua eficácia enquanto eletrólitos sólidos.
5. Os materiais com maior percentagem de dopante revelam grandes percentagens de fase cúbica e pequenas percentagens de fase tetragonal, o que pode indiciar um comportamento menos interessante em termos de tenacidade.
6. O comportamento dilatométrico destes materiais apresenta grandes transições associadas aos processos de transformação de fases, evidenciando substanciais efeitos de histerese entre aquecimento e arrefecimento.
7. A manipulação do processo de arrefecimento com introdução de diferentes velocidades e patamares intermédios permite alterar o comportamento dilatométrico de forma substancial, abrindo potencialmente caminho para a produção de materiais com adequada resistência ao choque térmico.
8. Os perfis de arrefecimento dão origem a microestruturas bastante distintas, em particular quanto à presença e dimensão de pequenas formações de tipo acicular que se presume serem de fase tetragonal e/ou monoclinica.

Como resultado das conclusões antes enunciadas e limitações inerentes ao trabalho agora concluído, seria interessante poder desenvolver este tema de acordo com as seguintes direções:

1. Repetir alguns dos ensaios agora relatados no sentido de confirmar tendências, em alguns casos sugerindo inconsistências eventualmente associadas a problemas experimentais.

2. Aumentar o número de perfis de arrefecimento, análise estrutural, microestrutural e dilatométrica no sentido de identificar condições ideais de comportamento em termos de dilatação, suscetíveis de configurarem uma elevada resistência ao choque térmico.
3. Testar o comportamento dos materiais preparados em termos de resistência ao choque térmico, já que neste trabalho somente se acedeu à avaliação em termos dilatométricos, ficando assim por demonstrar a resistência dos mesmos em aplicações práticas.
4. Desenvolver o estudo do comportamento elétrico destes materiais, nomeadamente das condutividades iónica e electrónica e suas relações com a composição química, composição de fases e microestrutura.
5. Testar o comportamento dos materiais preparados enquanto sensores de oxigénio, já que neste trabalho somente se acedeu à medição da condutividade total, não necessariamente iónica, ficando assim por demonstrar a viabilidade de usar os mesmos em aplicações práticas.

V. Bibliografia.

- [1] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a Ceramic Biomaterial," *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1–25, 1999.
- [2] J. C. Bressiani and H. Bressiani, "Cerâmicas à Base de Zircônia," *Inf. INT*, vol. 20, no. 41, pp. 24–27, 1988.
- [3] R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics*, 2nd ed. Twickenham (Magnesium Electron Publication, nr. 113) 1986.
- [4] Wikipédia, "Zircônio," 2015. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Zirc%C3%B4nio>. [Accessed: 26-Oct-2015].
- [5] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, "The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, 2009.
- [6] N. Bonanos, R. K. Slotwinski, B. C. H. Steele, and E. P. Butler, "Electrical Conductivity/Microstructural Relationships in Aged CaO and CaO + MgO Partially-Stabilized Zirconia," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 3, pp. 785–793, 1984.
- [7] X. J. Jin, "Martensitic Transformation in Zirconia Containing Ceramics and its Applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 313–318, 2005.
- [8] Y. M. Chiang, D. I. Birnie, and W. D. Kingery, Physical Ceramics, "Principles for Ceramic Science and Engineering," *John Wiley & Sons, Inc., Singapore*, 1997.
- [9] W. Callister and D. Rethwisch, "Materials Science and Engineering: an Introduction," 7th ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 155–156.
- [10] J. Wang and R. Stevens, "Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 10, pp. 3421–3440, 1989.
- [11] M. S. Bhuvaneshwari, S. Selvasekarapandian, M. Vijayakumar, G. HiranKumar, G. Ramprasad, R. Subramanian, and P. C. Angelo, "Ionic Conductivity Studies on Mg Stabilized Zirconia by Impedance Spectroscopy," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1631–1634, 2004.
- [12] F. C. Fonseca, "Relação Microestrutura-Propriedades Elétricas e Compósitos Cerâmicos à Base de Zircônia," Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001.

- [13] D. Marshall, A. Evans, and M. Drory, "Transformation Toughening in Ceramics," in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6. Edited by R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman, and F. F. Lange, *Plenum Press, New York*, 1983, pp. 289–307.
- [14] Q. Liu, S. An, and W. Qiu, "Study on Thermal Expansion and Thermal Shock Resistance of MgO-PSZ," *Solid State Ionics*, vol. 121, pp. 61–65, 1999.
- [15] G. A. Gogotsi, "Fracture Behaviour of Mg-PSZ Ceramics: Comparative Estimates," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 7, pp. 2735–2740, 2009.
- [16] A. Pawłowski, M. M. Bućko, and Z. Pędzich, "Microstructure Evolution and Electrical Properties of Yttria and Magnesia Stabilized Zirconia," *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, no. 3, pp. 425–438, 2002.
- [17] W. J. Wei and Y. Lin, "Mechanical and Thermal Shock Properties of Size graded MgO - PSZ Refractory," vol. 20, pp. 1159–1167, 2000.
- [18] C. Pagani, "Avaliação da Tenacidade à Fratura de Diferentes Sistemas Cerâmicos," *J. Appl. Oral Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 69–75, 2003.
- [19] I. Argolo, I. Galeão, E. Menezes, T. Magno, R. Rodrigues, and M. Plinio, "Sensores e Aquisição de dados," *Universidade Salvador*, 2010.
- [20] E. Caproni, F. M. S. Carvalho, and R. Muccillo, "Development of Zirconia-Magnesia/Zirconia-Yttria Composite Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 27–32, pp. 1652–1654, 2008.
- [21] K. Dunst, G. Jasinski, P. Jasinski, "Potentiometric Oxygen Sensor With Solid State Reference Electrode," *Metrol. Meas. Syst.*, vol. 21, no. 2, pp. 205–216, 2014.
- [22] É. Caproni, "Eletrólitos Sólidos Cerâmicos à Base de óxido de Zircônio para a Detecção de Oxigênio," Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2007.
- [23] Kroger-Vink, "Defeitos pontuais em Sólidos Iônicos," *LQES-Instituto de Química*. [Online]. Available: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf. [Accessed: 31-Oct-2015].
- [24] K. F. Portella, "Projeto/Montagem e Caracterização de um Sensor de Flúor com Eletrólito Sólido Cerâmico de PbF₂," Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- [25] R.J. Brook, in A.H. Heuer, L.W. Hobbs (Eds.), *Science and Technology of Zirconia, Advances In Ceramics*, vol. 3, *American Ceramic Society, Columbus, OH*, 1981.
- [26] P. Jasinski, *Solid-state electrochemical gas sensors. Materials Science-Poland*, vol. 24(1), 269–278, 2006.

- [27] W. C. Maskell, "Inorganic Solid State Chemically Sensitive Devices: Electrochemical Oxygen Gás Sensors," *J. Phys. E.*, vol. 20, no. 10, pp. 1156–1168, 2000.
- [28] W. O. Arruda, "Wilhelm Conrad Rontgen: 100 Anos da Descoberta dos Raios X," *Arq. Neuropsiquiatr.*, vol. 54, no. 3, pp. 525–531, 1996.
- [29] A. Lago, "Wikipédia," *Arquivo do blog*, 2013. [Online]. Available: <http://radiologiaparabem.blogspot.pt/>. [Accessed: 18-Nov-2015].
- [30] Skoog, Holler, and Nieman, "Principles of Instrumental Analysis," 5th ed., H. Brace, Ed. USA, 1998, p. 279.
- [31] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, "Materials Science and Engineering: An Introduction," 8th ed., Library of Congress, 2010, p. 111.
- [32] J. Coelho, "Internet Para Todos," 2010. [Online]. Available: <http://internetparatodos.blogs.sapo.pt/tag/imagens+microscópicas>. [Accessed: 26-Oct-2015].
- [33] R.F. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [34] A. F. Padilha and F. Ambrozio Filho, "Técnicas de Análise Microestrutural," ed. Hemus, São Paulo, 1985.
- [35] J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 30, no. 12, pp. 2657–2670, 1969.
- [36] T. J. Ross Macdonald, Nakamura, K. Homma, and K. Tachibana, "Impedance Spectroscopy of Manganite Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 9, pp. 8408–11, 2011.
- [37] G. Rizzoni, *Principles and Applications of Electrical Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 2004.
- [38] J.R. Macdonald and W. B. Johnson, "Impedance spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems," ed. J. R. Macdonald, Wiley Interscience, New York, 1987.