

34: 072743

BR0343 208



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE
ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA PELA TÉCNICA
DOS CITRATOS**

NEWTON HARUO SAITO

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

Orientadora:

Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

São Paulo

1998

ZIRCONIA-MAGNESIA SOLID ELECTROLYTES PROCESSED BY THE CITRATE TECHNIQUE

Newton Haruo Saito

ABSTRACT

ZrO₂ : x mol% MgO (X= 7,5, 9,7 e 11,9) ceramic solid electrolytes have been prepared by powder compactation and sintering at 1600 °C. Magnesia-doped zirconia powders have been obtained by the citrate technique from hydrated zirconium oxide, magnesium nitrate, citric acid and ethylene glycol. Thermal analyses have been used to characterize the resins. Powder analyses comprise: particle size distribution, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. Solid electrolytes have been characterized by X-ray diffractometry, hydrostatic density, thermal neutron activation, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy in the 5 Hz to 13 MHz and 300 to 800 °C frequency and temperature ranges, respectively.

TGA and DTA results show a strong exothermic processes during the resin decomposition followed by high mass loss. Simultaneously with the precursor decomposition, the development of crystalline phases are observed. Calcined powder consist of agglomerates with average sizes between 1 and 4 µm.

Solid electrolytes prepared with these powders reached densities near 100% the theoretical value and electrical resistivity lower than that of commercial ceramic material. Thermal shock test carried out in these specimens show that the sintered material has a suitable up-and down-thermal shock resistance.

The final conclusion is that zirconia-magnesia solid electrolytes can be prepared by the citrate technique to be used as transducers in oxygen sensors.

OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA PELA TÉCNICA DOS CITRATOS

Newton Haruo Saito

RESUMO

Eletrólitos sólidos cerâmicos de $ZrO_2 : X \text{ mol\% MgO}$ ($X = 7,5, 9,7$ e $11,9$) foram preparados por meio de compactação de pós, seguida de sinterização a 1600°C . Os pós de zircônia-magnésia foram obtidos por meio da técnica dos citratos, a partir de óxido hidroso de zircônio, nitrato de magnésio, ácido cítrico e etileno glicol. A resina foi estudada por meio de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica; os pós por análise sedigráfica, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura e os eletrólitos sólidos por difratometria de raios X, densidade hidrostática, análise por ativação com nêutrons, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz entre 300 e 800°C .

Resultados de ATG e ATD mostram que a decomposição do polímero é um processo fortemente exotérmico, ocorrendo grande variação de massa, e que as fases cristalinas da zircônia se desenvolvem simultaneamente à decomposição do precursor. Após a calcinação, os pós obtidos consistem de aglomerados com tamanho médio de partícula/aglomerados entre 1 e $4 \mu\text{m}$.

Os principais resultados mostram que os eletrólitos sólidos a partir desses pós resultaram em corpos cerâmicos com densidades próximas a 100% da densidade teórica; composição de fases e resistividade elétrica inferior à de um eletrólito sólido comercial. A análise de choque térmico permitiu verificar que os eletrólitos sólidos produzidos por esta técnica mantêm a integridade física após o choque térmico.

O conjunto de resultados obtidos mostrou que, eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia para uso como sensores de oxigênio descartáveis, podem ser preparados pela técnica dos precursores poliméricos.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO.....	1
<u>Eletrólitos sólidos</u>	1
<u>Zircônia</u>	2
<u>Zircônia : Magnésia</u>	3
<u>Sensores de oxigênio</u>	10
<u>Condutividade</u>	12
<u>Técnicas de processamento de pós cerâmicos</u>	15
<u>Técnica dos citratos</u>	16
<u>Vantagens da técnica dos citratos</u>	19
<u>Técnicas de conformação e sinterização</u>	20
<u>Objetivos</u>	30
II - EXPERIMENTAL	31
<u>Materiais de partida</u>	31
<u>Técnica dos citratos</u>	31
<u>Análise gravimétrica</u>	35
<u>Análise térmica</u>	35
<u>Distribuição granulométrica</u>	36
<u>Caracterização microestrutural dos pós</u>	36
<u>Conformação e sinterização</u>	37
<u>Choque térmico</u>	37
<u>Caracterização elétrica</u>	38
<u>Caracterização microestrutural das pastilhas</u>	39
<u>Análise por ativação com nêutrons</u>	39

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
<u>Caracterização da resina.....</u>	40
<u>Caracterização dos pós de ZrO₂ : MgO.....</u>	42
<u>Caracterização das pastilhas de ZrO₂ : MgO.....</u>	44
<u>Análise de choque térmico.....</u>	53
IV - CONCLUSÕES	67
Trabalhos apresentados em congressos e publicados em periódicos.....	68
Referências.....	69

Índice de Tabelas

Tabela	Página
1 Características mecânicas de zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ) e zircônias totalmente estabilizadas (FSZ), em comparação a uma zircônia tetragonal policristalina (TZP) e uma alumina (99,8%).....	7
2 Características térmicas de zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ) e zircônias totalmente estabilizadas (FSZ), em comparação a uma zircônia tetragonal policristalina (TZP) e uma alumina (99,8%).....	7
3 Valores de condutividade iônica a 1000 °C de eletrólitos sólidos de $ZrO_2:MgO$	8
4 Valores de condutividade iônica a 1000 °C e de energia de ativação de eletrólitos sólidos de $ZrO_2:MgO$	9
5 Valores da quantidade de MgO (nominal e determinado), do teor de fases (V_m , V_c), da densidade aparente (ρ) e da porcentagem da densidade teórica (%DT) determinados nas pastilhas sinterizadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos.....	44
6 Valores da quantidade de MgO (nominal e determinado), do teor de fase monoclinica (V_m) antes e depois do choque térmico, da densidade aparente (ρ) e da porcentagem da densidade teórica (%DT) determinados nas pastilhas sinterizadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos	53

Índice de Figuras

Figura		Página
1 a	Representação esquemática da estrutura tipo fluorita do ZrO_2 puro.....	4
1 b	Representação esquemática da estrutura do $ZrO_2:MgO$, com a criação de uma vacância de oxigênio.....	4
2	Diagrama de fases do sistema $ZrO_2:MgO$	5
3	Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.....	13
4	Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini.....	17
5	Mecanismos de difusão durante a sinterização no estado sólido.....	28
6	Seqüência seguida para a obtenção das resinas	32
7	Fluxograma seguido para a obtenção de pastilhas de ZrO_2 : 9,7 mol% de MgO (3,4% em peso).....	34
8	Curva termogravimétrica da resina precursora obtida a partir da rota A.....	41
9	Curva de análise térmica diferencial da resina precursora obtida a partir da rota A.....	41
10	Curva de distribuição do tamanho de partículas dos pós de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso) obtidos pela técnica dos citratos, segundo as rotas A e B.....	42
11 a	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do pó de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota A.....	43

Figura	Página
11 b Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do pó de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota B.....	43
12 a Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota A.....	46
12 b Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota B.....	47
12 c Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota A, na faixa de 2θ de 72 a 76 °	48
12 d Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota B, na faixa de 2θ de 72 a 76 °	48
13 a Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de varredura, da superfície de fratura da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso) confeccionada a partir do pó obtido pela rota A.....	51
13 b Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de varredura, da superfície de fratura da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso) confeccionada a partir do pó obtido pela rota B.....	51
14 Diagramas de impedância das pastilhas de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso) confeccionada a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos (a: rota A e, b: rota B); e de um eletrólito sólido comercial (c). Medida realizada na temperatura de 540 °C	52

Figura	Página
15 a Difratoograma de raios X do pó de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6% em peso) obtido pela técnica dos citratos.....	54
15 b Difratoograma de raios X do pó de ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (2,6% em peso) obtido pela técnica dos citratos	55
16 Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura, do pó de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6% em peso), obtido pela técnica dos citratos.....	56
17 b Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6% em peso) depois do choque térmico.....	59
17 d Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (4,2% em peso), depois do choque térmico.....	61
18 a Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6% em peso), após o choque térmico.....	62
18 b Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas de ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (4,2% em peso), após o choque térmico.....	62
19 Diagramas de impedância das pastilhas de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (a) e ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (b), antes (círculos cheios) e depois (círculos vazios) do choque térmico.....	65
20 Diagrama de Arrhenius das resistividades intra e intergranulares da pastilha de ZrO_2 : 11,9 mol% MgO após o choque térmico.....	66

I – INTRODUÇÃO

Eletrólitos Sólidos

Eletrólitos sólidos cerâmicos são materiais cristalinos ou amorfos com estrutura que permite o transporte de íons. Os mais comuns são os óxidos à base de zircônia (ZrO_2) e de tória (ThO_2), cuja espécie móvel é o íon oxigênio. Existem também os materiais cujos portadores de carga são os íons F^- , Li^+ , Na^+ , Ag^+ , etc. Esse transporte se dá em uma faixa de temperatura e de pressão parcial de oxigênio (ou flúor, lítio, etc., dependendo da matriz) ^[1], denominada domínio eletrolítico.

Os principais eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio são $ZrO_2:MgO$, $ZrO_2:Y_2O_3$ e $Th_2O:Y_2O_3$. A função da impureza aliovalente é formar solução sólida substitucional com a conseqüente produção de vacâncias de oxigênio na rede cristalina. O processo de condutividade iônica se dá via vacância de oxigênio. ^[2]

As principais aplicações desses eletrólitos sólidos são na área de sensores. Os principais campos de aplicação são ^[2]:

- Pesquisa e Desenvolvimento: na análise de reações químicas envolvendo determinação de grandezas termodinâmicas;
- Fontes energéticas alternativas: na construção de células de combustível para a produção de energia a partir de baterias eletroquímicas de estado sólido; na utilização de fontes de calor residual em centrais núcleo-elétricas para a produção eletroquímica de hidrogênio;
- Tecnologia Industrial: na determinação de teor de oxigênio em gases, na economia de combustível e diminuição da poluição pelo controle estequiométrico da relação ar/combustível em caldeiras de hospitais ou em canos de escapamento de veículos automotivos, e na determinação de teor de oxigênio em aço líquido em siderurgia;
- Tecnologia nuclear: na determinação de teor de oxigênio em atmosferas de sinterização de pastilhas de elementos combustíveis para reatores nucleares tipo PWR, na determinação de teor de oxigênio em loops de sódio líquido em reatores nucleares tipo LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor).

Zircônia

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão notável quanto aqueles à base de zircônia, por causa da combinação de suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e ópticas [3].

O elemento zircônio é encontrado em rochas ígneas tais como xistos, gneise, sienito e granito. Sua ocorrência natural pode ser de duas formas: na forma de óxido - a badeleita (ZrO_2), e na forma de silicato - o zircão ou zirconita ($ZrSiO_4$) sendo este último o minério mais abundante que o primeiro, e grande parte de sua utilização está direcionada para a fabricação de refratários (AZS - Alumina-Zircônia-Sílica).

É conhecido o polimorfismo da zircônia [3, 4] : em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão (~ 2680 °C) apresenta uma estrutura cúbica, tipo fluorita, que abaixo de 2370 °C transforma-se reversivelmente para uma estrutura tetragonal (fluorita distorcida); continuando o resfriamento, a estrutura sofre uma transformação martensítica a uma temperatura de aproximadamente 1170 °C, passando para uma estrutura monoclinica, com uma considerável expansão volumétrica (3-5%), que provoca uma enorme degradação mecânica do material por meio da criação de trincas por toda a sua extensão.

A razão para a existência destas formas polimórficas do ZrO_2 deve-se ao fato que a relação dos raios iônicos $Zr^{4+}/O^{2-} \cong 0,6$ faz com que, à temperatura ambiente, o cátion Zr^{4+} que é pequeno demais para coordenar-se de uma forma regular com 8 oxigênios vizinhos (como na fluorita) e ao mesmo tempo muito grande para permitir uma coordenação octaédrica ($N=6$), obriga a estrutura a compor-se de uma forma distorcida (monoclinica) [3, 4, 5].

Esta transformação de fase tetragonal \rightarrow monoclinica tem uma importante consequência tecnológica, uma vez que ela inviabiliza o uso da zircônia pura para aplicações estruturais. A solução para superar este problema é procurar estabilizar a fase

cúbica à temperatura ambiente, evitando total ou parcialmente a presença de outras fases. Esta estabilização é conseguida pela adição de cátions à estrutura, com raios iônicos um pouco superiores aos do Zr^{4+} ($r_i \cong 0,7 \text{ \AA}$), tal que permitam uma coordenação $N=8$ [3, 4].

Zircônia:Magnésia

Com a adição de certos óxidos (MgO , CaO , Y_2O_3 e alguns óxidos de terras raras), a fase cúbica pode ser total ou parcialmente estabilizada, na qual os íons de Zr^{4+} e M^{2+} ou M^{3+} (M^{2+} e M^{3+} = cátion dopante) estão distribuídos aleatoriamente nas posições catiônicas e com um número suficiente de vacâncias de oxigênio, também distribuídas aleatoriamente, para fins de compensação de carga, dependendo da quantidade de aditivo, possibilitando assim a obtenção de propriedades mecânicas e elétricas desejadas. Na figura 1a é apresentada a célula unitária da zircônia pura. Na figura 1b é apresentada a mesma estrutura porém com a introdução de um íon magnésio que ocupa uma posição do íon zircônio na rede, resultando em uma carga efetiva -2. Para que ocorra neutralidade de carga, verifica-se a formação de uma vacância de oxigênio com carga efetiva +2 [6].

O sistema ZrO_2 - MgO tem sido alvo de interesse por parte de diversos pesquisadores. Na figura 2 é apresentado o mais citado diagrama de fases desse sistema nos últimos anos [7]. De acordo com o diagrama, pouca ou nenhuma solubilidade do MgO na fase monoclinica é observada até a temperatura de transformação para a fase tetragonal ($\sim 1170 \text{ }^\circ\text{C}$). A solubilidade do MgO na zircônia tetragonal aumenta lentamente com a temperatura, porém ela ainda é menor que 1% a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma solução sólida contendo fase cúbica torna-se estável acima de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ na composição eutética de 13 mol% MgO . Uma solução sólida homogênea com estrutura tipo fluorita está presente nesta composição acima de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que esta faixa de composição aumenta consideravelmente com a temperatura [5].

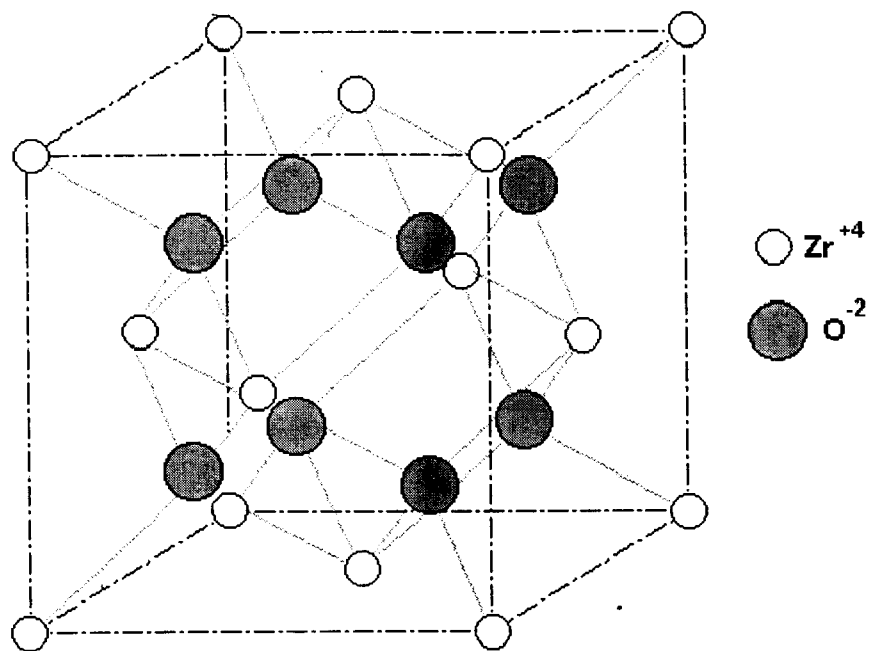


Figura 1a - Representação esquemática da estrutura tipo fluorita de ZrO_2 puro ^[6].

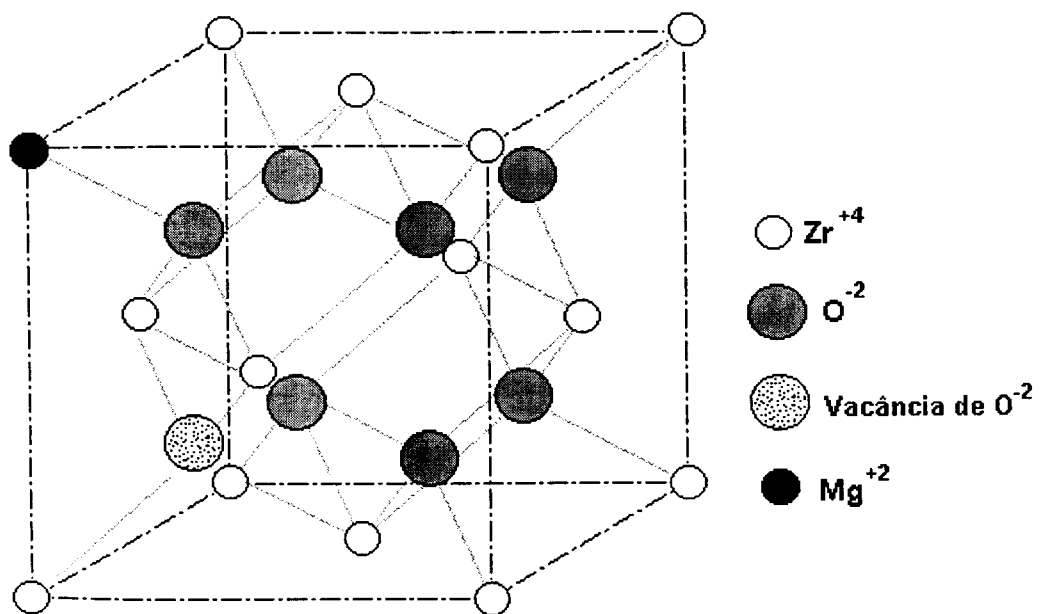


Figura 1b - Representação esquemática da estrutura de $ZrO_2 : MgO$, com a criação de uma vacância de oxigênio ^[6].

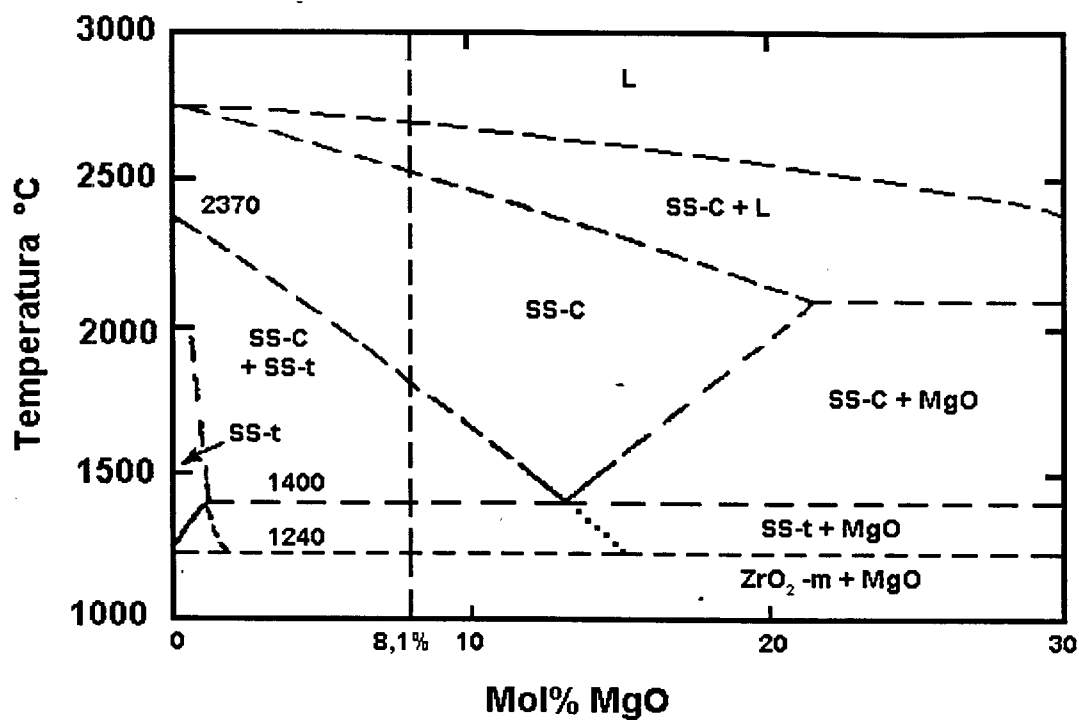


Figura 2 - Diagrama de fases do sistema $ZrO_2:MgO$ de acordo com Grain [7].

Em função do tipo e concentração dos óxidos estabilizadores podemos obter: zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), onde estão presentes tanto a fase cúbica quanto a fase tetragonal intimamente misturadas; zircônia tetragonal policristalina (TZP), na qual se consegue a retenção total da fase tetragonal através de um controle rígido da composição e do processamento; ou zircônia totalmente estabilizada (FSZ), na qual somente a fase cúbica é estabilizada.

Pesquisas mostraram que zircônias completamente estabilizadas (FSZ - Fully Stabilized Zirconia), apresentam muito baixa resistência ao choque térmico, em função de sua baixa condutividade térmica associada a um alto coeficiente de expansão térmica [5]. Por outro lado, zircônias parcialmente estabilizadas apresentam propriedades superiores, notadamente sua resistência mecânica e resistência ao choque térmico.

Esta resistência ao choque térmico é devida ao seu baixo coeficiente de expansão térmica; este, por sua vez, é uma consequência da contraposição entre a expansão volumétrica (durante a transformação, no resfriamento, tetragonal → monoclinica) da parte transformada e a considerável redução volumétrica da fase cúbica. Estes materiais, normalmente designados PSZ (Partially Stabilized Zirconia), são considerados precipitados de fase monoclinica dispersos em uma matriz que consiste de uma solução sólida de simetria cúbica^[4, 5].

Nas tabelas 1 e 2 são apresentados valores ou faixas de valores para zircônias completamente estabilizadas (FSZ) e zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ), juntamente, para efeito de comparação, com os valores das principais propriedades da zircônia tetragonal policristalina (TZP) e da alumina (99,8%)^[5, 8, 9, 10].

O controle microestrutural, incluindo tamanho e distribuição das partículas de ZrO_2 e quantidade de fases, por meio do uso de aditivos, preparação de pós, tempo e temperatura de sinterização, tem papel fundamental no comportamento das peças à base de zircônia, proporcionando a fabricação destas com as propriedades requeridas.

Tabela 1 - Características mecânicas de zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ) e zircônias totalmente estabilizadas (FSZ), em comparação a uma zircônia tetragonal policristalina (TZP) e uma alumina (99,8%) [5, 8, 9, 10]

Material	FSZ	PSZ ^(b)	Y-TZP	Alumina
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5,0	5,0 - 6,0	6,05	3,9
Resistência à flexão - σ_F ^(a, c) (MPa)	190	350 - 640	1000	313
Módulo de Young - E ^(a) (GPa)	—	200	205	372
Tenacidade à fratura - K_{1C} ^(a) (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	—	5,9 - 6,9	9,5 - 12	5,0 - 6,0

(a) valores das propriedades mecânicas a temperatura ambiente;

(b) os valores das propriedades da PSZ dependem do grau de estabilização e estabilizadores usados;

(c) valores obtidos a flexão em 4 pontos;

Tabela 2 - Características térmicas de zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ) e zircônias totalmente estabilizadas (FSZ), em comparação a uma zircônia tetragonal policristalina (TZP) e uma alumina (99,8%) [5, 8, 9, 10]

Material	FSZ	PSZ ^(a)	Y-TZP	Alumina
Condutividade térmica - λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) - (20 °C)	1,2 - 2,5	2,5 - 3,5	2,0	29,3
Coefficiente de Expansão Térmica - α ($\times 10^{-6}\cdot\text{°C}^{-1}$)	11,0 - 13,0	9,6 - 11,8	8,5 - 10,5	8
Resistência ao Choque Térmico ($\Delta\cdot T_c$)	80	270 - 450	360	200

(a) os valores das propriedades da PSZ dependem do grau de estabilização e estabilizadores usados;

Existem relativamente poucos trabalhos publicados na literatura científica, sobre a condutividade elétrica do eletrólito sólido $ZrO_2:MgO$. Num artigo de revisão ^[11], publicado em 1970, apenas quatro estudos são citados, todos para a zircônia totalmente estabilizada. Na tabela 3 estão coletados os valores da condutividade (σ), para temperatura de 1000 °C, e as respectivas composições.

Tabela 3 - Valores da condutividade iônica a 1000 °C de eletrólitos sólidos de $ZrO_2:MgO$ ^[11]

Composição (% em mol)	σ ($10^{-2} S \cdot cm^{-1}$)
15	2,0
15	4,0
15	3,4
20	3,8

As energias de ativação calculadas variam entre 0,85 e 1,46 eV. Num artigo de revisão mais recente ^[2], publicado em 1980, não são citados outros trabalhos além destes.

Convém lembrar que estes estudos foram realizados empregando-se técnicas *dc* para a medida da condutividade iônica. Mais recentemente ^[12, 13] foram publicados dois estudos, desta vez utilizando-se da técnica *ac* de medida de condutividade por impedância complexa, que permite, em muitos casos a separação dos componentes intra e intergranular da condutividade, bem como de contribuição devida aos eletrodos.

Nestes estudos os valores de condutividade são fornecidos a uma frequência fixa, o que implica que os autores não fizeram a separação dos diferentes componentes da condutividade, que representa uma das maiores vantagens desta técnica de medida.

No primeiro estudo ^[12] as soluções sólidas foram preparadas pela técnica da coprecipitação dos hidróxidos. Foi mostrado que a condutividade aumenta com a concentração até 8,2 mol% de MgO e, em seguida decresce. Os valores da condutividade foram obtidos a partir da interseção do segundo semicírculo, registrado no espectro de impedância, com o eixo real, ou seja, aparentemente trata-se da condutividade total do eletrólito.

No segundo estudo ^[13], as amostras foram preparadas por mistura de pós e o material continha Si. Segundo os autores, não foi possível separar as contribuições dos grãos e dos contornos de grão a partir dos resultados dos espectros de impedância, e os valores fornecidos para a condutividade a 800 e 1000 °C foram obtidos por meio de interpolação/extrapolação dos valores de condutividade calculados a uma frequência fixa de 10 kHz.

Na tabela 4 estão apresentados os valores da condutividade e das energias de ativação, para as respectivas composições.

Quanto à condutividade eletrônica, estudos recentes ^[14] mostram que até 1500 °C esta é desprezível, em cerâmicas contendo 8,2 mol% de MgO.

Tabela 4 - Valores de condutividade iônica a 1000 °C e de energia de ativação para eletrólitos sólidos de ZrO₂:MgO; *ref. [12], ++ref.[13].

Composição (mol%)	σ (S·cm ⁻¹)	E (eV)
8,2 *	$2,43 \times 10^{-2}$	—
9,0 ++	$1,70 \times 10^{-4}$	0,61
13,5 ++	$3,31 \times 10^{-2}$	1,24
17,0 ++	$8,18 \times 10^{-3}$	1,02

Sensores de oxigênio

Quase todos os eletrólitos conhecidos por terem alta condutividade elétrica são líquidos, e a maioria das baterias hoje produzidas industrialmente são baseadas em células eletroquímicas descobertas no final do século 19. O eletrólito é um componente essencial de uma célula eletroquímica, que pode ser uma bateria ou uma célula combustível para produzir energia elétrica, ou um sensor para determinar a concentração de um determinado íon ou molécula.

Os princípios que governam as aplicações de um eletrólito sólido podem ser resumidos em ^[2] :

- o material estabelece uma barreira impermeável a gases e líquidos, porém permite que um ou mais tipos de íons migrem através de sua rede cristalina quando houver a tendência para tal mecanismo. Esta tendência é induzida por um gradiente de potencial, ou então por meio de uma voltagem aplicada, ou ainda por um gradiente de potencial químico dos íons que migram;
- um eletrólito sólido permite a medida da diferença dos potenciais químicos das espécies que migram entre os seus extremos;
- eletrólitos sólidos são compostos estáveis, resistentes à corrosão quando submetidos a altas temperaturas.

As cerâmicas à base de zircônia são tipicamente usadas como eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio. A célula eletroquímica utilizada é formada basicamente por dois eletrodos de platina, em contato com dois meios com diferentes pressões parciais de oxigênio, e um eletrólito sólido constituído de um material cerâmico contendo ZrO_2 como material básico. Uma representação para este tipo de célula é a seguinte:



A relação entre a força eletromotriz (fem) e a pressão de oxigênio é conhecida como relação de Nernst-Einstein,

$$E = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \right)$$

na qual:

R é a constante dos gases;

T a temperatura absoluta;

F a constante de Faraday;

P'_{O_2} e P''_{O_2} as pressões parciais de oxigênio de medida e de referência, respectivamente.

Requisitos de um sensor

Para que um material atue como um bom eletrólito sólido para uso em sensor de oxigênio, ele deve ter as seguintes propriedades ^[15]:

- alta condutividade iônica na temperatura de operação, mesmo em atmosferas altamente redutoras ou oxidantes. Deve apresentar vacâncias de oxigênio como principal tipo de defeito;
- homogeneidade, pois heterogeneidades podem formar regiões no material com baixo número de transferência iônica ;
- boa resistência ao choque térmico, a fim de não se formarem trincas no material por causa das variações de temperatura, condição essa necessária para sensores não descartáveis;
- alta densidade (maior que 92% da sua densidade teórica) para impedir a passagem do oxigênio gasoso.

Condutividade

A medida da condutividade elétrica constitui um dos meios mais versáteis e sensíveis na caracterização de defeitos e de mecanismos de mobilidade em sólidos.

A condutividade elétrica é função da temperatura, sendo descrita da seguinte forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E}{kT}}$$

onde:

σ é a condutividade elétrica a uma temperatura T ,

σ_0 o fator pré-exponencial

k a constante de Boltzmann,

E a energia de ativação, e

T a temperatura absoluta

Transformando-se essa relação à escala logarítmica neperiana, temos:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{b}{T}$$

onde: $b = \frac{E}{k}$

Portanto, construindo-se um gráfico de $(\ln \sigma)$ versus $(1/T)$ obtém-se um segmento de reta, no qual a energia de ativação pode ser obtida a partir do coeficiente angular (b).

Apesar de simples, essa medida depara-se com problemas decorrentes da formação e estabilização de fases, nas temperaturas de sinterização e de medida. Em se tratando de amostras policristalinas devemos considerar também a existência de regiões com diferentes condutividades, como contornos de grão, e superfícies internas provenientes da porosidade do material.

Quando a medida é realizada utilizando técnicas *dc*, a maior dificuldade consiste em se escolher um material para o eletrodo, que seja compatível com o eletrólito sólido, e que não apresente efeitos de polarização na interface eletrodo-eletrólito.

A técnica *ac* de espectroscopia de impedância foi introduzida por Bauerle ^[16] em 1969, para a determinação precisa da condutividade em eletrólitos sólidos e atualmente já é utilizada como uma técnica padrão para a caracterização de materiais ^[15].

Contrário ao método *dc*, as medidas de impedância complexa permitem separar as contribuições individuais das várias polarizações, de volume e de interface, que ocorrem no eletrólito, pois estas contribuições podem, em geral, ser separadas no domínio de frequências.

A medida típica é feita numa célula simétrica constituída por uma pastilha de eletrólito sólido, e recoberta em duas faces opostas por um metal, que constitui o material do eletrodo ^[17]. Um espectro de impedância complexa idealizado para um material policristalino contém três semicírculos, como mostra a figura 3.

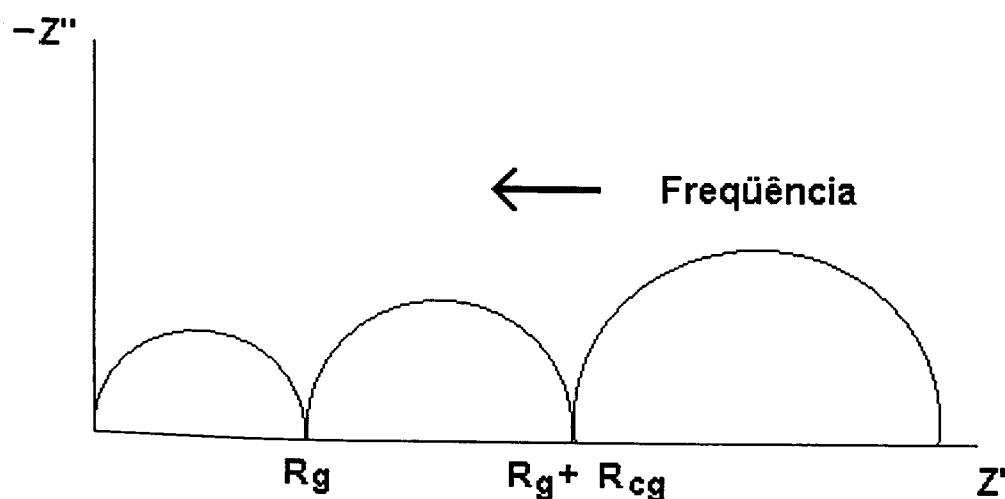


Figura 3 - Diagrama de Impedância ideal de uma cerâmica policristalina contendo três semicírculos.

Bauerle, ao estudar o eletrólito sólido de $ZrO_2:Y_2O_3$, relacionou um destes semicírculos com a resistência devido à polarização nos eletrodos, e os outros dois ocorrendo a frequências mais altas às características do eletrólito, especificamente à condutividade devido aos grãos(g) e aos contornos de grãos (cg).

Então o intercepto do semicírculo de frequência mais elevada com o eixo real fornece a resistência intragranular a partir da qual é calculada a respectiva condutividade. E a resistência medida na interseção do semicírculo de frequência intermediária, com o eixo real, fornece a resistência total do eletrólito, portanto:

$$R_T = R_g + R_{cg}$$

e

$$\sigma_T = \frac{1}{R_T} \frac{\ell}{S}$$

onde:

σ_T é condutividade total,

ℓ a espessura da amostra, e

S a área do eletrodo

O semicírculo de frequência mais baixa representa as reações que ocorrem na interface eletrólito-eletrodo, genericamente denominadas polarização do eletrodo.

Técnicas de processamento de pós cerâmicos

Os ceramistas têm enfrentado um desafio nos últimos anos para preparar produtos reprodutíveis de alta qualidade e, tanto quanto possível, de baixo custo. Pode-se constatar a crescente evolução de sofisticação das matérias-primas do ponto de vista físico e químico. A necessidade de aplicações específicas (eletrólitos sólidos, substratos eletrônicos, piezoelétricos, etc.) provocou a diversificação dos materiais cerâmicos. Os óxidos, nitretos, carbetos, oxalatos, citratos, alcóxidos, etc., são matérias-primas preparadas especialmente pelos químicos para os ceramistas, possibilitando desse modo os progressos na qualidade das cerâmicas ^[18].

As técnicas tradicionais de preparação de materiais cerâmicos envolvem as operações de mistura das matérias-primas, calcinação e moagem do produto. Os pós obtidos desta forma apresentam pouca homogeneidade química, diferentes formas e ampla faixa de distribuição de tamanho de partículas. Estas características influenciam o processamento e as propriedades do corpo cerâmico sinterizado, dificultando a reprodutibilidade.

O atual desenvolvimento na indústria de componentes eletrônicos requer a miniaturização dos componentes, alto desempenho e reprodutibilidade. Estas características podem ser obtidas a partir da uniformidade de empacotamento no corpo à verde e controle do desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização. A rota química para a preparação de pós cerâmicos ultra finos na faixa de nanômetros tem um potencial industrial muito importante, se alguns dos problemas sérios puderem ser resolvidos, como baixo rendimento, possibilidade de preparar materiais multicomponentes com dopantes ou aditivos e evitar aglomerados fortes mesmo na faixa de partículas nanométricas.

Na produção de cerâmicas cristalinas por processamento químico, maior atenção

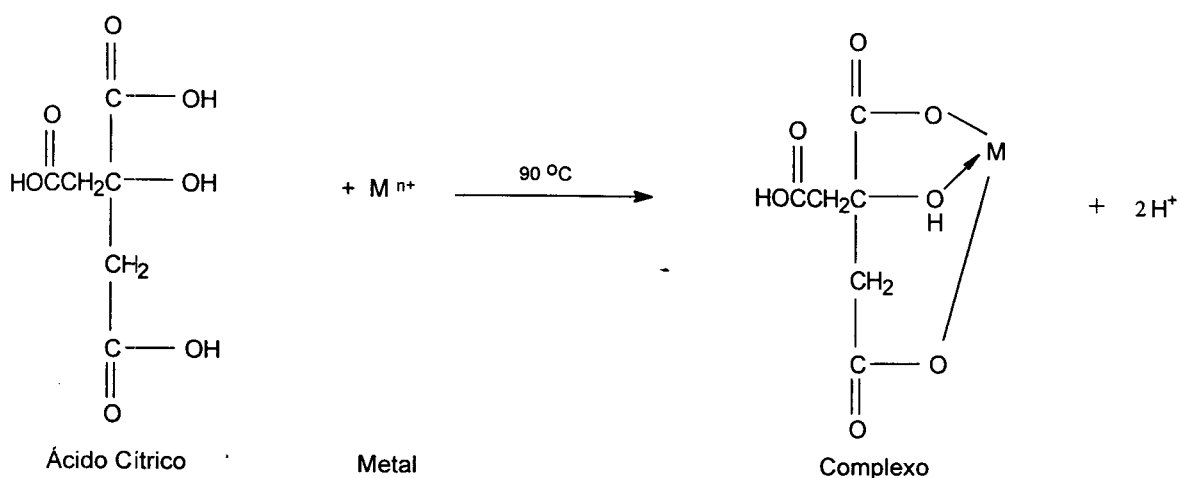
tem sido dirigida ao controle das transformações de fase e da microestrutura. Hoje se conhece as vantagens oferecidas pelos métodos químicos, tais como pureza e homogeneidade química, controle do tamanho, da forma e do estado de aglomeração das partículas na forma de pó. Entre os métodos químicos podemos citar a coprecipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição evaporativa de soluções e polimerização em meio orgânico^[19, 20, 21].

Técnica dos citratos

Dentre os vários processos de síntese utilizados, a polimerização em meio orgânico se mostrou um dos mais promissores. A idéia foi proposta originalmente por Pechini, na década de 60, para a preparação de óxidos a serem utilizados na obtenção de capacitores^[22]. O processo explora a capacidade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos, tais como ácido láctico, cítrico e glicólico, possuem para a formação de quelatos ácidos polibásicos com a maioria dos cátions, que quando misturados a um álcool polihídrico, sob aquecimento (± 90 °C) e agitação, leva a condensação entre o álcool e o quelato ácido formando um éster. A estabilidade do complexo citrato-íon metálico é grande em função do forte número de coordenação que envolve duas carboxilas e uma hidroxila. O aumento da temperatura de 90 °C para 120-130 °C provoca a poliesterificação, fixando e distribuindo homogeneamente os cátions ao longo da cadeia orgânica. Com a eliminação do excesso do solvente, forma-se uma resina com alta viscosidade e aspecto vítreo que impede a segregação dos cátions durante a decomposição térmica. A oxidação ocorre simultaneamente à saída da matéria orgânica, gerando uma fase cristalina com homogeneidade química e estrutural acima de 300 °C.

Na figura 4 são apresentadas a reação de complexação do metal com o ácido cítrico para a formação do complexo citrato-íon metálico e a reação de esterificação entre o complexo citrato-íon metálico e o etileno glicol para a formação de um éster e água.

Reação de complexação do metal com o ácido cítrico



Reação de esterificação entre o citrato e o etileno glicol

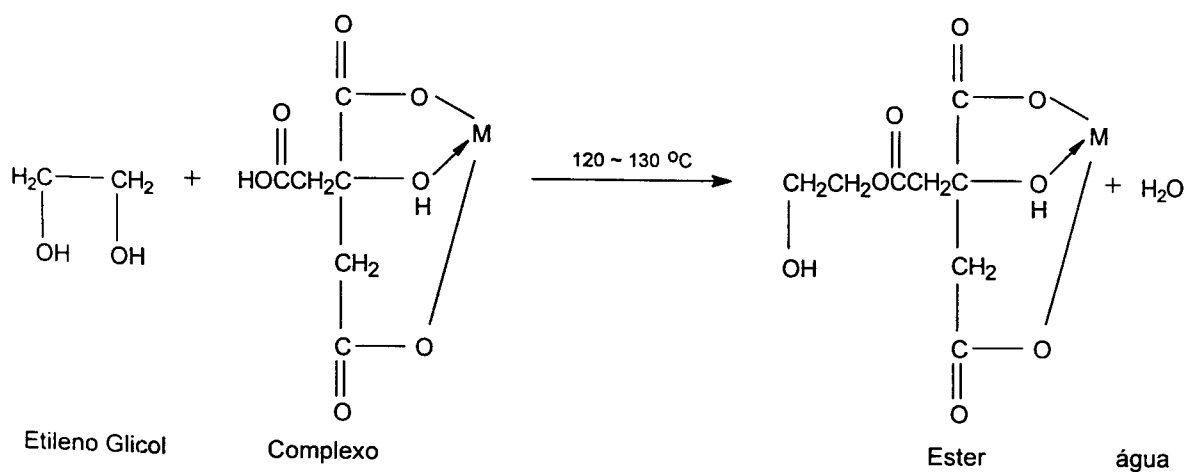


Figura 4 - Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini [22].

Os cátions utilizados podem estar em diferentes formas: cloretos, carbonatos, hidróxidos, nitratos, citratos e acetatos. A solução dos sais e o ácido cítrico são adicionados ao etileno glicol sob agitação e com aquecimento entre 80 °C a 100 °C. Com o aumento da temperatura (120-130 °C) tem-se a poliesterificação e evaporação da água, resultando uma resina sem qualquer ponto de cristalização. Deste modo consegue-se manter a distribuição dos cátions na estrutura do polímero. A decomposição térmica da resina gera um escurecimento sendo que a 200 °C tem-se um carvão ("char"), porém a estrutura ainda é mantida, não ocorrendo a segregação dos cátions e desse modo a heterogeneidade da mistura. Em temperaturas mais elevadas (250-400 °C) a matéria orgânica é eliminada, formando-se o composto inorgânico com estequiometria garantida, pois a razão inicial de cátions em solução permanece na resina sólida e no pó final [22, 23].

A técnica se tornou conhecida a partir dos estudos realizados por Anderson para a preparação de perovskitas. Foi verificada a viabilidade do método para a síntese de mais de 100 óxidos compostos [23]. Esta técnica foi também estudada na preparação de SrTiO₃ utilizado em capacitores.

Uma amplo trabalho de pesquisa tem sido desenvolvido nos últimos anos no Brasil para a obtenção de ThO₂, SnO₂, ZnO, PZT, PMN, PSZ e PLZT [24 - 38].

Uma variação do processo Pechini foi estudada substituindo-se o ácido cítrico, que possui 4 sítios ativos, pelo ácido poliacrílico, que tem 28 sítios ativos. O grande número de sítios favorece a formação de ligações cruzadas, dificultando a segregação dos cátions na decomposição térmica e também diminui a concentração de etileno glicol necessária, baixando o custo [39].

Na decomposição térmica deve-se considerar alguns fatores para se ter a formação de uma microestrutura desejável. A temperatura no interior é muito maior que a indicada no termopar de controle, sendo que a quantidade de amostra e a porcentagem

de oxigênio na atmosfera do forno influenciam diretamente na quantidade de calor liberado (velocidade de reação). Ambos, temperatura e atmosfera, também afetam a formação do pescoço e crescimento de cristalitos, resultando na formação de aglomerados fortes; temperatura e concentração de oxigênio muito baixas podem deixar resíduos de carbono no pó obtido.

A diversidade de métodos químicos para a preparação de pós cerâmicos é grande; sendo assim, é necessário notar os fundamentos e comparar as vantagens e desvantagens de um método específico em relação aos alternativos. É comprovado que todos os métodos químicos de preparação oferecem possibilidades para se obter um pó melhor que os obtidos por mistura de óxidos. Isso porque uma melhor mistura a nível atômico ou molecular e uma menor temperatura de decomposição dos precursores é o resultado final do processo.

Vantagens da técnica dos citratos

A vantagem da técnica dos citratos está na simplicidade do processo a partir de matérias primas de custo relativamente baixo, o que possibilita a preparação de compostos de composição complexa ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ^[25], $\text{Yba}_2\text{CuO}_{7-\delta}$ -Ag^[37]), com boa homogeneidade através da mistura a nível molecular em solução e controle da estequiometria. Além disso a conversão da resina para óxido requer baixa temperatura.

Técnicas de conformação e sinterização

A operação de conformação visa basicamente dar ao conjunto de partículas que constitui o pó um formato preliminar e uma resistência mecânica compatível com as operações que o compacto verde deverá sofrer antes de entrar no forno para a sinterização.

As características do produto cerâmico final são fortemente dependentes da etapa de conformação. A situação ideal é obter um compacto a verde denso, sem trincas, com a distribuição uniforme de poros e com um bom controle dimensional.

A microestrutura do compacto verde irá depender tanto do processo de conformação quanto das características do pó. O estado de aglomeração, tamanho e forma das partículas são propriedades importantes, pois elas podem ser fontes de heterogeneidades como distribuição irregular de poros e flutuações locais de densidade. Além desses problemas, a aglomeração de pós muito finos resulta em uma baixa escoabilidade do pó, dificultando o seu manuseio. Em alguns processos de conformação, como a prensagem, técnicas de granulação são utilizadas para reunir as partículas em grânulos maiores, geralmente esféricos, que apresentam uma boa escoabilidade. Na granulação do pó são empregados aditivos que atuam como ligantes e conferem ao material certa plasticidade tanto para compactação como para etapas de usinagem, quando necessário, do corpo a verde antes da sinterização.

Em cerâmica são empregados diferentes processos para se dar forma às peças: prensagem uniaxial, prensagem isostática, extrusão, colagem, injeção e outros. Cada um desses processos tem seu campo de atuação, em função do número de peças a ser produzida, do formato das peças e das propriedades desejadas.

Prensagem

Esta é uma das técnicas mais simples de conformação sendo realizada pela colocação do pó (pré-misturado com aglomerantes e lubrificantes adequados) na forma de grânulos em uma matriz, aplicando-se uma pressão uniaxialmente através de um punção para realizar a compactação.

Materiais orgânicos que proporcionam uma ligação temporária entre as partículas cerâmicas são, muitas vezes, necessários para a prensagem. Estes aglomerantes promovem a lubrificação durante a prensagem e conferem às partes prensadas, resistência e dureza suficientes para que possam ser manipulados e usinados antes da sinterização. A quantidade de aglomerante necessária é muito pequena, normalmente na faixa de 0,5 a 5%. Lubrificantes são utilizados para auxiliar na redistribuição das partículas durante a prensagem, obtendo-se um máximo empacotamento, melhorando a fluidez do pó para dentro da matriz e reduzindo ao mínimo o emperramento da mesma.

O uso de aglomerantes e lubrificantes adequados podem reduzir o atrito entre as partículas e entre a partícula e a parede da matriz, reduzindo desse modo a variação de densidade do compacto prensado. A aplicação de pressão em ambos os extremos da matriz pode também ajudar. Mas talvez, o melhor modo seja trabalhar com desenhos de matrizes os quais se conhece a limitação da forma de compactação em termos da variação de largura e espessura [40, 41, 42].

Prensagem isostática

Também chamada moldagem ou prensagem hidrostática, envolve a aplicação de pressão uniformemente ao pó em todos os lados. Isto reduz substancialmente, os problemas da não uniformidade, devido ao atrito do pó contra as paredes da matriz e entre as próprias partículas, permitindo uma compactação uniforme do pó, incluindo

formatos com grande relação largura/espessura. O pó é encerrado em um molde de borracha impermeável e imerso em um fluido dentro do vaso de pressão. Glicerina, óleo hidráulico, água (com um inibidor de ferrugem adequado), ou outro fluido não compressível é usado. O fluido é pressurizado, transmitindo a pressão uniformemente por toda a superfície do molde. A borracha se deforma, compactando o pó, mas retorna a forma original depois de realizada a pressão, permitindo a fácil remoção da parte prensada. Desde que altas pressões são geralmente obtidas por prensagem isostática, em relação a prensagem uniaxial e, desde que esta pressão é aplicada uniformemente, um grau elevado de compactação é alcançado. Porém a principal desvantagem é a limitada velocidade de produção e a dificuldade em se conseguir uma tolerância estreita além de uma boa superfície final [40, 41, 42].

Conformação plástica

Envolve a obtenção de uma forma, a partir da mistura do pó e aditivos, que é moldado sob pressão. Tal mistura pode ser obtida em composições contendo argila, pela adição de água e pequenas quantidades de defloculante, umectante e lubrificante. Em composições não-argilosas, tais como óxidos, carbetos e nitretos, um material orgânico é adicionado no lugar da água ou misturado com a mesma, para proporcionar a plasticidade. A maior dificuldade nesse tipo de processo é a remoção do material orgânico antes da sinterização. No sistema argila-água uma substancial retração ocorre durante a secagem, aumentando-se os riscos de trincas. Quanto aos aditivos orgânicos, o maior problema é obter uma alta densidade a verde e a extração destes. Uma extração rápida ou inadequada desses compostos orgânicos podem causar trincas ou contaminações durante o processo de sinterização em altas temperaturas. São dois os processos que envolvem a conformação plástica: a extrusão e a injeção [40, 41].

Extrusão - Este processo é muito utilizado em cerâmica tradicional para a fabricação de tijolos, telhas, tubos, bastões e outras formas que apresentam uma seção transversal constante. A conformação plástica por extrusão consiste em compactar uma massa plástica numa câmara de alta pressão e em forçar essa massa através de orifícios com formatos adequados. A seção transversal da coluna extrudada tem a forma do orifício. Peças são obtidas mediante o corte dessa coluna em segmentos de comprimento adequado.

A maioria das extrusoras ou marombas (nome comum em cerâmica), possuem uma câmara de vácuo para a retirada de ar do material. Essa operação é muito importante, pois a presença de bolhas ou bolsas de ar na coluna extrudada podem provocar laminação ou trincas na peça. Muitas vezes a extrusão precede outros processos de conformação plástica. É o que acontece na fabricação de telhas, louças e porcelanas de mesa e isoladores elétricos [41, 43].

Moldagem por injeção - Este tipo de processo é amplamente utilizado na indústria de plásticos, na fabricação de uma infinidade de produtos. Os componentes cerâmicos são feitos com o mesmo equipamento de injeção, porém com matrizes confeccionadas com materiais mais duros e resistentes à abrasão. A matéria-prima é misturada juntamente com um polímero termoplástico ou termofixo, e aquecida na câmara da máquina de injeção a uma temperatura na qual o polímero adquire uma baixa viscosidade, para permitir a sua fluidez quando uma pressão for aplicada. Um punção, acionado por mecanismo hidráulico, pneumático ou de rosca, é pressionado contra o material aquecido na câmara que é injetado para a cavidade da matriz. Após a injeção, a resina plástica é cuidadosamente removida por um tratamento térmico, que antecede a sinterização (uma das etapas mais críticas do processo). Esta é uma técnica que permite a fabricação de peças com formatos complexos e apresenta um alto volume de produção com baixo custo [40, 44].

Colagem

Dentre os processos de conformação cerâmico, um dos mais versáteis é a colagem pois, pode substituir em muitos casos os outros processos. Além de ser o mais econômico para pequenas produções, requer pequenos investimentos, o que permite a produção de pequenos lotes de peças com diferentes formatos e dimensões a preços reduzidos comparado a outros processos. A principal vantagem da colagem é conformar peças com formatos complexos, e ainda apresenta vantagens econômicas, quando se trata de produções limitadas.

O processo de conformação por colagem baseia-se na retirada lenta de água de uma barbotina com a conseqüente formação de uma parede ou torta em contato com a superfície filtrante. Barbotina é uma suspensão aquosa estável e densa de matérias-primas cerâmicas de granulometria muito fina e com consistência semelhante a um creme ^[43].

Vertendo-se a barbotina num molde de gesso, o molde absorve a água da barbotina por capilaridade, enquanto que as partículas sólidas vão se acomodando contra a superfície do molde, formando a parede da peça. A peça assim formada apresentará uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde de gesso.

A absorção de água pelo molde e a formação da parede prosseguem enquanto houver barbotina no molde, mas se torna mais lenta à medida que a parede vai ficando mais espessa. Desejando-se uma peça cerâmica oca (ex.: cadinho), despeja-se o excesso de barbotina assim que a parede atingir a espessura pré-determinada. Nesse ponto temos a peça verde, que apresenta propriedades semelhantes as de uma pasta coloidal com pouca água.

Podemos discutir os princípios que governam a colagem quando comparamos com o processo de filtração. Nos dois casos, existem diferenciais de pressão que provocam a difusão da água através dos sólidos. A filtração utiliza tanto a pressão positiva no lado da

suspensão, como o vácuo parcial na extremidade de saída (ou ambos). O diferencial de pressão, na colagem, é devido as ações capilares que transportam a água através do molde.

Uma suspensão coloidal com grande quantidade de água, forma uma parede ou torta vagorosamente, pois uma quantidade considerável de água deve ser filtrada através da própria parede reduzindo-se o gradiente de absorção do molde. Entretanto, uma barbotina de baixa viscosidade é necessária para um preenchimento efetivo dos contornos do molde, para evitar o aparecimento de bolhas de ar. Desse modo uma defloculação é um fator importante para assegurar a máxima fluidez com uma mínima quantidade de água [42, 43].

A massa específica e a viscosidade da barbotina influem decisivamente no processo de colagem. A massa específica é a medida do teor de sólidos em suspensão num dado volume de barbotina e deve ser a mais alta possível. A viscosidade é função do diâmetro médio das partículas e da natureza dos sólidos presentes. As propriedades de escoamento são controladas pela adição dos defloculantes do tipo silicato de sódio, carbonato de sódio, fosfato de sódio e várias substâncias orgânicas [45].

Quando a granulometria das partículas de uma barbotina é muito grosseira, essa barbotina se dispersa com dificuldade e precipita rapidamente. Se a barbotina é de granulometria muito fina, a colagem será muito lenta. O repouso, muitas vezes melhora o desempenho da barbotina, mas, para uma boa colagem, convém controlar sempre a massa específica, a viscosidade e a temperatura.

Quando a peça se desidrata convenientemente dentro do molde, ela se contrai, soltando-se do molde e podendo depois ser submetida a acabamento e à queima. As peças à base de argila, obtidas por colagem, apresentam elevada resistência mecânica, o que permite fácil manuseio. Peças obtidas a partir de óxidos são muito delicadas e frágeis e devem ser manuseadas com extremo cuidado.

Colagem por fita (conformação de substratos)

Em algumas aplicações, tais como substratos eletrônicos, suportes para trocadores de calor e outros, necessitam de tiras finas ou estruturas cerâmicas. A conformação de fita foi desenvolvida para se conseguir dar forma para esses tipos de peças.

O processo "Doctor Blade" ou "Tape casting" foi desenvolvido para a fabricação de componentes cerâmicos eletrônicos tais como capacitores, substratos, isolantes para filme e substratos catalíticos. O processo consiste na aplicação de uma pasta sobre uma superfície móvel (normalmente um filme fino de acetato de celulose, teflon ou celofane) e espalhar essa pasta, com uma espessura controlada, através de uma lâmina. A pasta é então cuidadosamente seca, resultando em uma fina e flexível fita que pode ser cortada ou estampada na forma desejada, antes da sinterização. O processo parece ser simples, requer cuidadosos controles para se evitar empenamentos, espessuras fora da tolerância e outros defeitos ^[40, 42].

Sinterização

A etapa final do processo cerâmico é a sinterização, na qual por meio de tratamento térmico o compacto verde irá se consolidar em um corpo cerâmico denso. As propriedades finais do material, como a resistência mecânica ou a condutividade elétrica, além de sua microestrutura são desenvolvidas nessa etapa.

O parâmetro que comanda a sinterização é o excesso de energia livre superficial presente no pó compacto, que decresce com o decorrer da densificação pela eliminação das interfaces sólido-vapor, com o surgimento de interfaces sólido-sólido. O compacto poroso experimenta durante o processo de sinterização uma mudança na forma dos poros, uma retração volumétrica caracterizada pela eliminação dos poros e o crescimento

das partículas cristalinas em contato entre si. A diminuição da superfície específica, quando as partículas estão em contato a altas temperaturas, ocorre através da formação do pescoço (uma ponte entre elas), pelo crescimento dos grãos e pelo fechamento dos poros [46, 47].

O transporte de massa se dá através dos seguintes mecanismos:

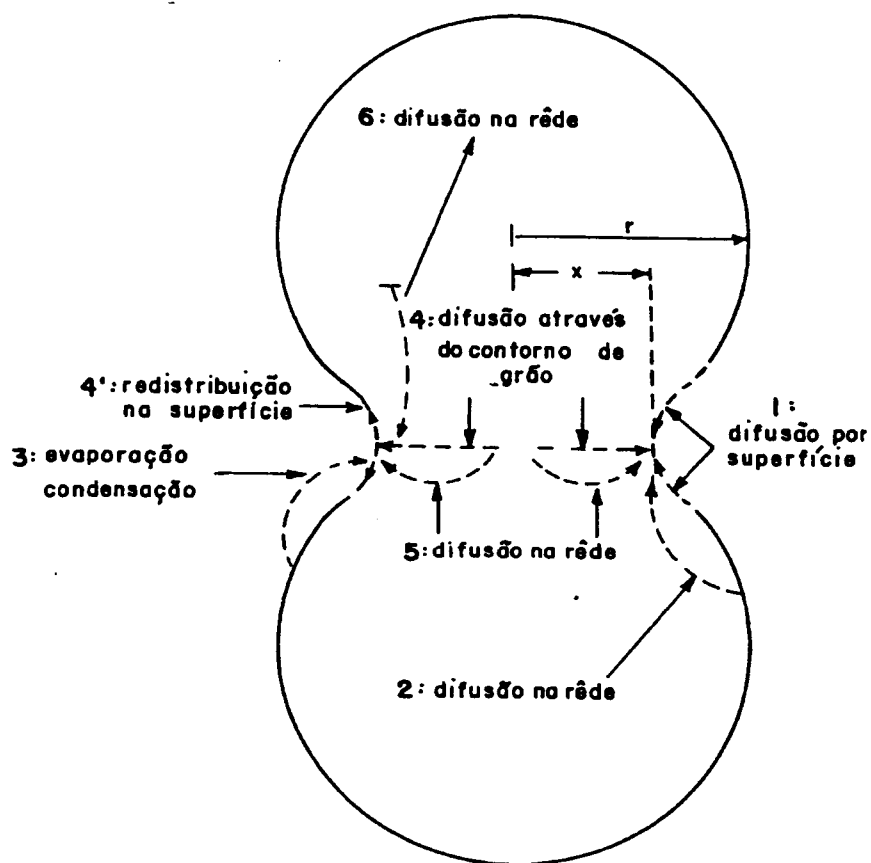
- difusão no estado sólido (através do volume e do contorno de grão);
- pela formação de fase líquida (com a fração volumétrica da fase líquida menor que 5% e tendo como requisito a solubilidade e o molhamento do sólido pelo líquido);
- e finalmente através da formação de líquido viscoso, sendo este último mecanismo predominante nos vidros e cerâmicas com alto percentual de fase vítrea.

A difusão no estado sólido assume papel de extrema relevância na sinterização dos corpos cerâmicos, sendo o principal mecanismo que atua na sinterização exceto para sistemas contendo fase vítrea.

A figura 5 apresenta os possíveis mecanismos de difusão para um composto puro [46, 48]. Esses mecanismos podem ser:

- os que contribuem para a densificação, isto é, a diminuição relativa das distâncias entre os centros das partícula cristalinas em contato (mecanismos 4,5,6)
- os que contribuem para a formação do pescoço entre as partículas cristalinas em contato, não contribuindo para a densificação (mecanismos 1,2 e 3).

O processo de sinterização no estado sólido tem sido dividido em três estágios. No estágio inicial ocorre a intensificação dos contatos entre as partículas e a conseqüente formação dos pescoços. O transporte de massa pode ser realizado através de vários mecanismos, como mostrado na figura 5.



Mecanismo	Caminho de transporte	Fonte de massa	Sumidouro
1	Difusão Superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão na rede	Superfície	Pescoço
3	Fase Vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão nos contornos de grão	Contornos de grão	Pescoço
5	Difusão na rede	Contornos de grão	Pescoço
6	Difusão na rede	Discordâncias	Pescoço

Figura 5 - Mecanismos de difusão durante a sinterização no estado sólido [46, 48].

O estágio intermediário da sinterização é caracterizado pelo crescimento dos grãos e retração dos poros. As partículas começam a perder a sua individualidade através de difusões volumétricas e movimentos dos contornos sendo observada uma considerável retração nessa etapa.

No estágio final ocorre o isolamento e retração gradual dos poros. A densidade do compacto aproxima-se da densidade teórica do material. Entretanto, na maioria das vezes, alguns poros retraem até um tamanho limite, deixando uma porosidade residual no corpo sinterizado.

Objetivos

Neste trabalho é desenvolvido o processo de obtenção de pós cerâmicos de ZrO_2 : X mol% MgO (X= 7,5, 9,7 e 11,9) pela técnica dos citratos para a confecção de eletrólitos sólidos cerâmicos. O teor de óxido de magnésio é próximo ao encontrado nos eletrólitos sólidos de sensores comerciais, e corresponde ao valor máximo de curva representativa da condutividade iônica em função do teor de óxido de magnésio. A avaliação da quantidade de fases no eletrólito sólido é feita por meio de difratometria de raios X. A concentração de magnésio na zircônia será avaliada por meio de análise de ativação neutrônica. A caracterização morfológica é feita por microscopia eletrônica de varredura. A densidade aparente é determinada pela técnica de imersão. O comportamento elétrico do eletrólito sólido é feito por meio de medidas de espectroscopia de impedância na faixa eletrolítica. São realizados testes de choque térmico em corpos de prova em temperaturas na faixa de 1600 °C a 1700 °C, para viabilizar sua utilização em dispositivos sensores de oxigênio em aço líquido. Os valores de condutividade do grão, comparados com os de sensores comerciais, servirão de feedback para o aprimoramento do roteiro do método químico dos citratos.

II – EXPERIMENTAL

Materiais de partida

Foram utilizados o óxido hidroso de zircônio ($ZrO \cdot (OH) \cdot n H_2O$) - pureza > 99%, produzido no IPEN, o ácido nítrico PA – Merck, o ácido cítrico PA – Merck, o etileno glicol PA – Merck, o nitrato de magnésio PA – Riedel, e o hidróxido de amônio PA – Merck.

Técnica dos citratos

Primeiramente partiu-se do óxido hidroso de zircônio ($ZrO \cdot (OH) \cdot n H_2O$), que foi dissolvido em ácido nítrico concentrado a quente (90°C). Após a completa dissolução do sal e posterior resfriamento, alíquotas da solução foram tomadas para se determinar a concentração de zircônia na solução resultante, que a seguir foi estocada em frasco plástico e protegido da luz.

Duas rotas foram estabelecidas para a obtenção das resinas, conforme mostra a figura 6, e que estão descritas a seguir.

Rota A: Para a preparação da solução “Pechini”, a relação molar utilizada entre metal:ácido cítrico:etileno glicol foi de 1:4:6. Para preparação dos complexos zircônia-ácido cítrico e magnésia-ácido cítrico, utilizou-se a estequiometria (1:2), portanto partiu-se de um mol do cátion metálico (ZrO_2 e MgO) e 2 moles de ácido cítrico. Desse modo, foram pesadas quantidades apropriadas de ácido cítrico e nitrato de magnésio, que foram dissolvidos na solução de nitrato de zircônio sendo mantido sob aquecimento a 60 °C durante 2 horas.

Considerando que para a preparação dos complexos metal-citrato, cuja estequiometria é 1:2, e que a relação entre os cátions metálicos:ácido cítrico: etileno glicol é de 1:4:6, paralelamente foi aquecida uma quantidade apropriada de etileno glicol a 60 °C e a este foi adicionado o ácido cítrico que foi mantido sob aquecimento e agitação durante 2 horas.

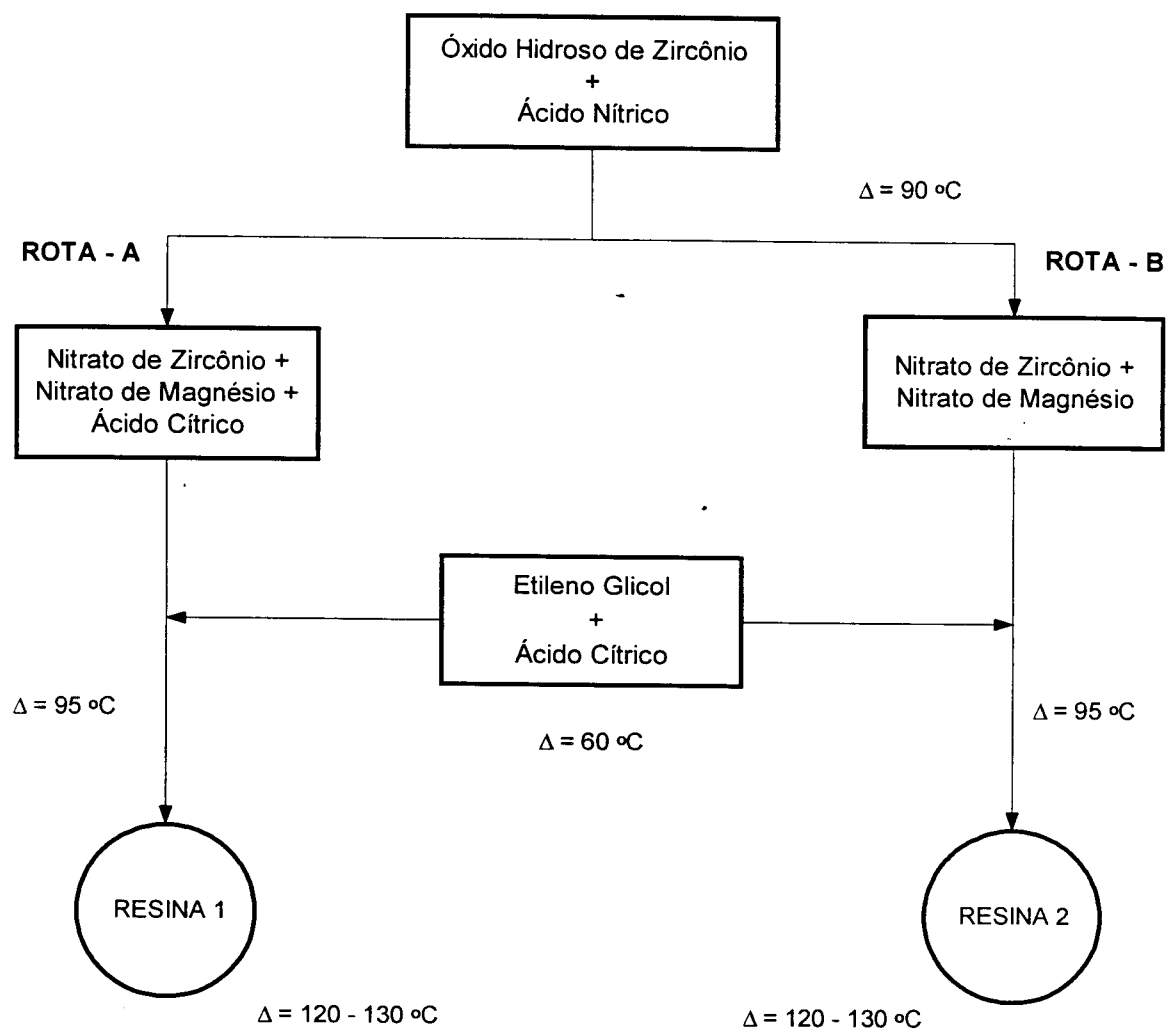


Figura 6 - Seqüência seguida para a obtenção das resinas.

Misturou-se a seguir a solução contendo os nitratos de magnésio e zircônio + ácido cítrico à solução etileno+ácido cítrico. Um novo aquecimento foi feito até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantido até a total eliminação do excesso de nitrato, sendo que nessa temperatura decompõe-se em N_2O_4 (gás de cor laranja). Tem-se início a quelação dos cátions.

Rota B: Para a preparação da solução "Pechini", a relação mássica utilizada entre ácido cítrico:etileno glicol foi de 40/60. Para preparação dos complexos zircônia-ácido cítrico e magnésia-ácido cítrico, utilizou-se a estequiometria (1:1), portanto partiu-se de um mol dos cátions metálicos (ZrO_2 e MgO) e 1 mol de ácido cítrico.

Uma vez que para a preparação do complexo metal-citrato foi utilizada a relação estequiométrica 1:1, a partir do valor em massa de ácido cítrico necessário para a preparação dos complexos, foi determinada a quantidade de etileno glicol necessária para a preparação da resina. Assim pesou-se uma quantidade apropriada de etileno glicol, que foi aquecida a 60 °C sob agitação constante. Nessa temperatura adicionou-se o ácido cítrico. Após a completa dissolução do ácido cítrico, adicionou-se à solução resultante quantidades apropriadas de nitrato de zircônio e de nitrato de magnésio, sendo mantida sob aquecimento durante 2 horas. Elevou-se a temperatura para 95 °C, que foi mantida até a total eliminação do excesso de nitrato, que nessa temperatura decompõe-se em N_2O_4 (gás de cor laranja). Tem-se início a quelação dos cátions.

Para ambas as rotas (A e B), após a quelação, elevou-se a temperatura para a faixa de 120 - 130 °C para a formação de uma resina de poliéster com uma alta viscosidade e aspecto vítreo. A alta viscosidade se deve à evaporação do etileno glicol e da água gerada durante a poliesterificação. A decomposição da maior parte da matéria orgânica foi realizada em forno tipo mufla, sendo essa calcinação realizada de forma cuidadosa, em cadinho de alta alumina, com patamar de 1 hora a 400 °C. O material resultante é um sólido poroso e frágil que pode ser desagregado facilmente em almofariz. Após desagregação, o pó resultante é novamente colocado em mufla para uma nova calcinação, desta vez a 800 °C por 3 horas como mostrado na figura 7.

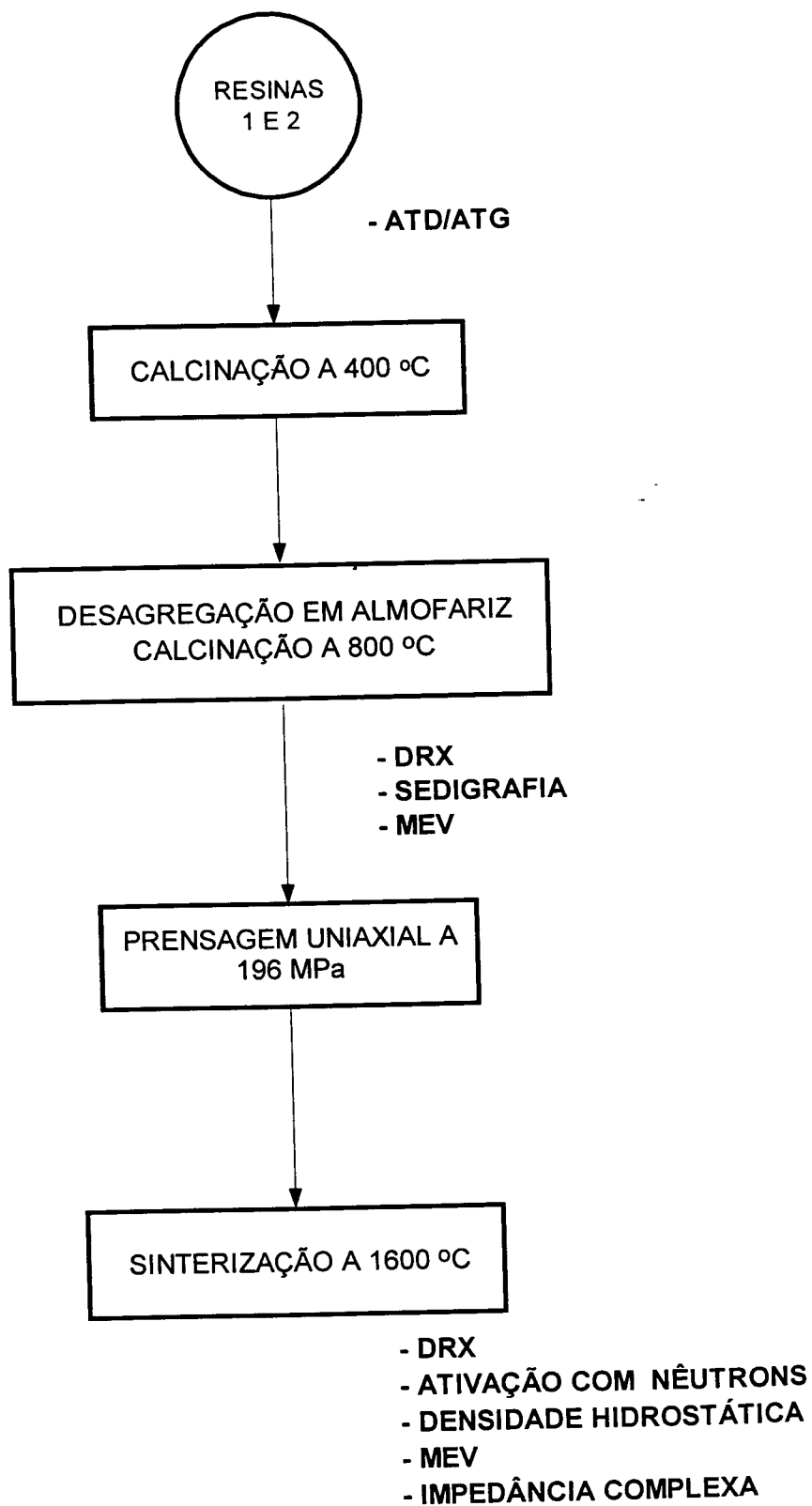


Figura 7 - Fluxograma seguido para a obtenção de pastilhas de $ZrO_2 : 9,7\% \text{ mol MgO}$ (3,4% em peso).

Análise gravimétrica

Utilizou-se análise gravimétrica para determinar a concentração em ZrO_2 da solução estoque de zircônia. Uma massa bem definida da solução foi colocada em um frasco Erlenmeyer; a seguir foi adicionado gota a gota hidróxido de amônio concentrado sob agitação constante e sem aquecimento. Precipita-se dessa forma o óxido hidroso de zircônio, sendo filtrado e lavado com água destilada, e a seguir transferido para um cadinho de alta alumina e calcinado em forno-mufla com aquecimento lento até atingir a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, na qual foi mantido durante 3 horas.

Repetiu-se o procedimento acima, para dois valores de massa diferentes, sendo que desse modo foi possível obter uma curva de calibração da solução de partida do nitrato de zircônio.

Análise térmica

Análise Térmica Diferencial (ATD - a diferença entre a temperatura da amostra e a de um material de referência é medida em função da temperatura da amostra quando ambos, amostra e referência, são submetidos a aquecimento a uma taxa constante) foi feita em um equipamento Netzsch STA 409 EP. Como material de referência usou-se alumina alfa. Manteve-se uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Análise termogravimétrica (ATG - a massa de uma substância é medida em função da temperatura quando a amostra é submetida a aquecimento a uma taxa constante) foi feita em um equipamento Netzsch STA 409 EP com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Análise da distribuição granulométrica

Para avaliar o tamanho médio dos aglomerados, o tipo e a forma de distribuição (normal ou bimodal, aberta ou fechada), foi realizado a análise da distribuição granulométrica por sedimentação, onde utilizou-se o Sedigraph 5100 da Micromeritics. A concentração de partículas em suspensão adequadamente dispersa, como função do tempo e da altura de sedimentação, é determinada por meio da absorção de um feixe de raios X. A célula de sedimentação onde fica a amostra é deslocada continuamente em relação ao feixe de raios X incidente, diminuindo a altura real com o tempo. A velocidade de sedimentação das partículas é calculada pela Lei de Stokes, possibilitando a determinação da distribuição do tamanho de partículas da suspensão.

As amostras utilizadas foram preparadas a partir de 0,5 g de pó, 5 mL de água destilada, 0,2 mL de dispersante (pirofosfato de sódio) e homogeneizados durante 2 minutos em ultrassom.

Caracterização microestrutural dos pós

A fim de identificar as fases presentes nos pós de óxido de zircônio parcialmente estabilizado com 9,7 mol% de MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos, foram realizadas análise por difração de raios X utilizando os difratômetros Rigaku Geigerflex e Philips PW3710.

Para a caracterização do estado de aglomeração, a homogeneidade da forma e o tamanho médio das partículas dos pós de zircônia, foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento da JEOL modelo JXA 6400. A preparação dos pós cerâmicos para observação consistiu em se preparar uma suspensão do pó em álcool isopropílico e, após secagem, recobrimento com grafite pela técnica de sputtering.

Conformação e sinterização (figura 7)

Com o objetivo de diminuir o atrito entre as partículas, facilitando o seu escorregamento durante a prensagem, o pó calcinado foi transferido para uma placa de Petri e colocado em um dessecador, no qual a sílica gel foi substituída por água, sendo mantido fechado por um período de 24 horas. O pó, que após esse período se apresentava levemente úmido foi a seguir prensado uniaxialmente, a 196 MPa, na forma de pastilhas com 14 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura, aproximadamente. A prensagem foi realizada utilizando-se uma prensa hidráulica de laboratório marca Carver (capacidade máxima de carga 11 toneladas) e uma matriz metálica (molde) que permitisse a realização de vácuo no seu interior.

As pastilhas prensadas foram colocadas na posição vertical em uma navícula de alta alumina, contendo no seu interior pó de zircônia.

A sinterização foi realizada a 1600 °C com um patamar de 2 horas em um forno a gás, Bickley modelo 1800L. As taxas de aquecimento foram de 200 °C/hora, da temperatura ambiente até 1000 °C e de 140 °C/hora de 1000 °C até 1600 °C. Após o patamar, o resfriamento foi realizado com uma taxa de 140 °C/hora até 1000 °C a partir da qual todo o sistema foi desligado sendo a taxa de resfriamento de 25 °C/hora até a temperatura ambiente.

Retiradas as pastilhas do forno, estas foram pesadas para cálculo da perda de massa, levemente lixadas, medidas com paquímetro e pesadas novamente para o cálculo da densidade aparente pelo método geométrico.

Choque térmico

Para viabilizar a utilização em dispositivos sensores de oxigênio descartáveis para uso na determinação de oxigênio dissolvido nos processos de preparação do aço e ligas

metálicas, foram preparados corpos de prova para os testes de choque térmico na temperatura de 1600 °C.

Para esse teste foi utilizado um forno a gás do tipo "Denver" sem controle preciso de aquecimento; no entanto, para o monitoramento da temperatura foi utilizado um pirômetro óptico marca Leeds & Northrup modelo 8627t.

Aqueceu-se o forno a uma temperatura de 1600 °C, contendo no seu interior um cadinho de alta alumina que serviu de base para os corpos de prova que seriam "jogados" em seu interior, para simular o choque térmico. Foram realizados dois tipos de choque térmico, um de aquecimento e após alguns segundos um outro de resfriamento. Para o primeiro tipo, o corpo de prova foi introduzido diretamente no interior do cadinho, com o auxílio de uma pinça com ponta de platina, da temperatura ambiente até 1600 °C. Após um período de aproximadamente 15 segundos, o segundo choque térmico foi realizado, desta vez da temperatura de 1600 °C para a temperatura ambiente. Simplesmente o cadinho foi retirado do forno vertendo-se o seu conteúdo em outro cadinho de alumina. A seguir, os corpos de prova foram guardados para análises por ativação com nêutrons, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medida de espectroscopia de impedância.

Caracterização elétrica

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, na faixa de frequências entre 5 Hz e 13 MHz, controlados por um Controller HP da série 900. Foram também utilizados softwares fornecidos pelo Prof. M. Kleitz do Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides de Grenoble, França. Estes softwares permitiram o comando do analisador de impedância bem como a análise dos resultados (deconvolução de espectros).

As amostras para medidas de espectroscopia de impedância são pastilhas sinterizadas na forma de discos de 14 mm de diâmetro com 1 a 2 mm de espessura. É feita deposição de eletrodos de platina pela técnica de sputtering, que consiste em se estabelecer em uma câmara, uma pressão parcial de argônio de aproximadamente 0,06 mbar para provocar uma descarga entre o ânodo e cátodo (alvo de Pt) por meio de alta voltagem. Os íons resultantes de argônio positivamente carregados são acelerados em direção ao cátodo e através de choques arrancam átomos do alvo, que são depositados de maneira razoavelmente uniforme na superfície da amostra.

As medidas de espectroscopia de impedância foram feitas em vários patamares de temperatura entre 200°C e 500 °C ao ar.

Caracterização microestrutural das pastilhas sinterizadas

A fim de identificar as fases presentes no óxido de zircônio parcialmente estabilizado com magnésia, foram realizadas análises por difração de raios X utilizando os difratômetros Rigaku Geigerflex e Philips PW3710.

As pastilhas sinterizadas foram observados por microscópio eletrônico de varredura, em um equipamento Phillips modelo XL30, para caracterização de sua microestrutura quanto à homogeneidade do tamanho dos grãos e porosidade.

Análise por ativação com nêutrons

Para se determinar a quantidade de magnésio presente nas pastilhas de ZrO_2 , foram realizadas análises por ativação com nêutrons, onde cerca de 500 mg de amostra foram irradiados por dois minutos em um fluxo de nêutrons térmicos de $5 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, juntamente com uma quantidade conhecida de óxido de magnésio de pureza espectroscópica. A determinação do magnésio foi feita por meio do radioisótopo ^{27}Mg ($t_{1/2} = 9,45 \text{ min}$) em um espectrômetro de raios gama.

II - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da resina

O poliéster obtido a 120 °C pela rota A, foi caracterizado por análise termogravimétrica, (figura 8), e análise térmica diferencial, ATD (figura 9). Pela figura 8 observa-se que a maior perda de massa ocorre entre 150 e 400 °C, indicando a eliminação de grande parte da matéria orgânica.

Esta decomposição do polímero é um processo fortemente exotérmico conforme se constata na figura 9, onde a maior liberação de calor ocorre na faixa de 200 a 350 °C, confirmando a região de decomposição (figura 8). A grande quantidade de calor liberada provoca o aumento da temperatura "in loco" gerando aglomerados fortes. Portanto, a decomposição do polímero precursor deve ser muito lenta na faixa de 250 a 350 °C.

Entre 400 e 550 °C não há perda de massa nem transformação cristalina possível de se observar por ATG e ATD. Isto significa que as fases cristalinas da zircônia se desenvolvem simultaneamente à decomposição do precursor orgânico.

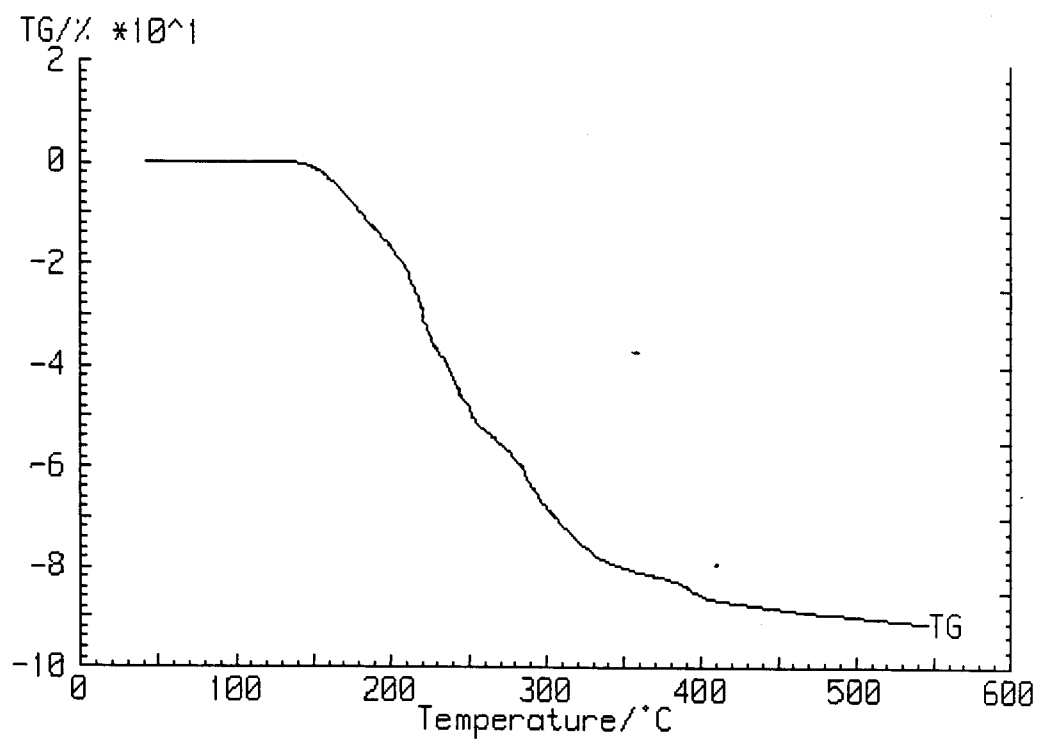


Figura 8 - Curva termogravimétrica da resina precursora obtida a partir da rota A.

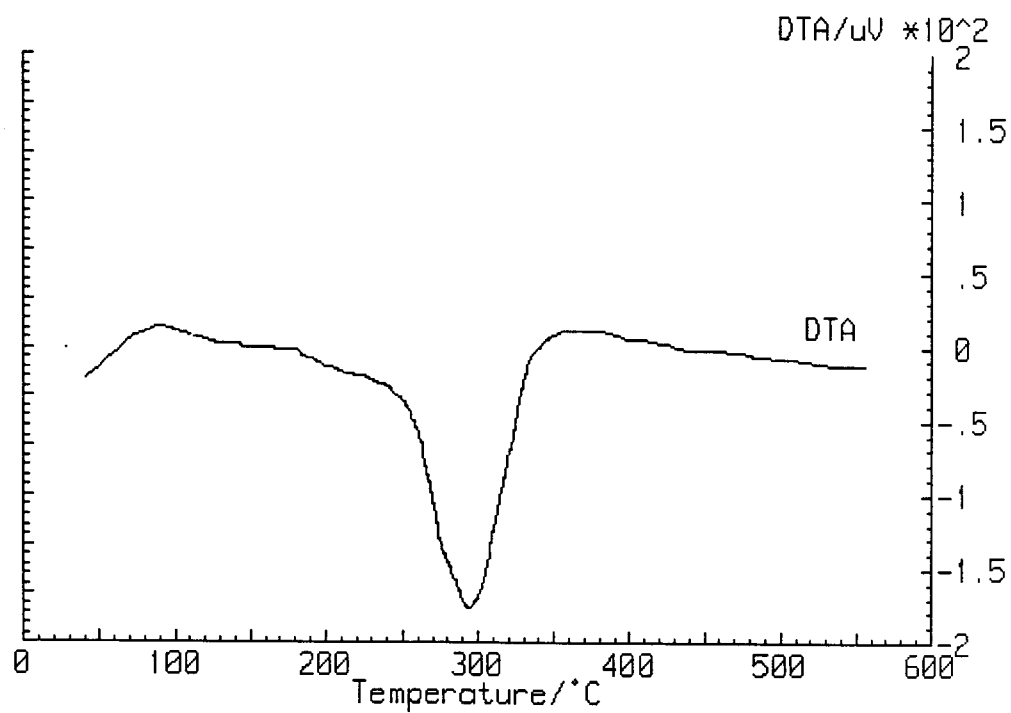


Figura 9 - Curva de Análise Térmica Diferencial da resina precursora obtida a partir da rota A.

Caracterização dos pós de ZrO_2 : MgO

Após a calcinação das resinas resultantes das rotas A e B (figura 6) a 400 °C, desagregação em almofariz e nova calcinação a 800 °C (figura 7), ambos os pós (doravante designados pós A e B) tiveram seu tamanho médio de partícula determinado por sedimentação (sedigrafia de raios X), onde os valores de 1,1 μm e 4,1 μm foram os valores determinados para os pós A e B, respectivamente (Figura 10). Esses pós, na verdade, são constituídos de aglomerados e o grau de aglomeração é diferente para ambos os pós, como pode ser visto nas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

O pó obtido a partir da rota A apresentou um alto grau de aglomeração, sendo constituído de agregados de pequenas partículas (Figura 11a), em comparação com o pó obtido a partir da rota B, que apresentou partículas com morfologia angular tendo de 2 a 6 μm de tamanho médio (Figura 11b).

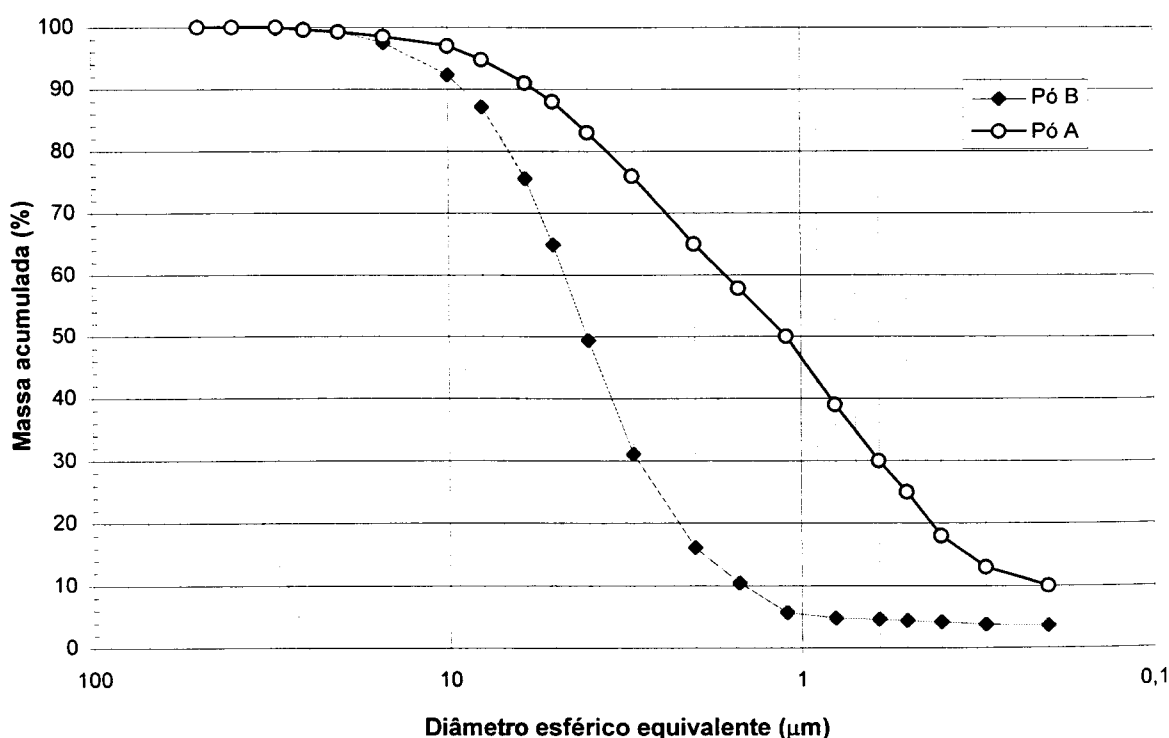


Figura 10 - Curva de distribuição do tamanho de partículas dos pós de ZrO_2 9,7 mol% MgO (3,4 % peso) obtidos pela técnica dos citratos, segundo as rotas A e B (Cf. figura 6)

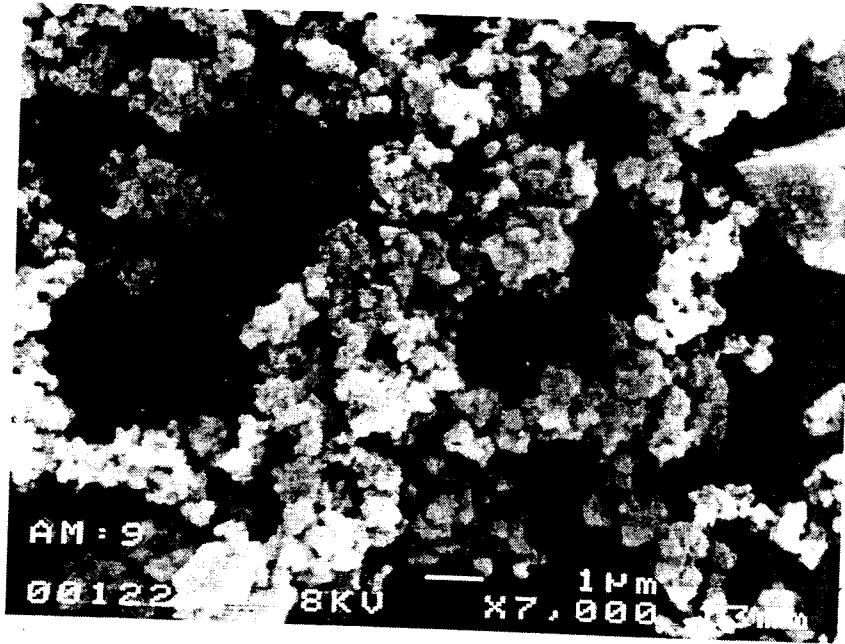


Figura 11a - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do pó de $ZrO_2 : 9,7 \text{ mol\% MgO}$ (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota A.

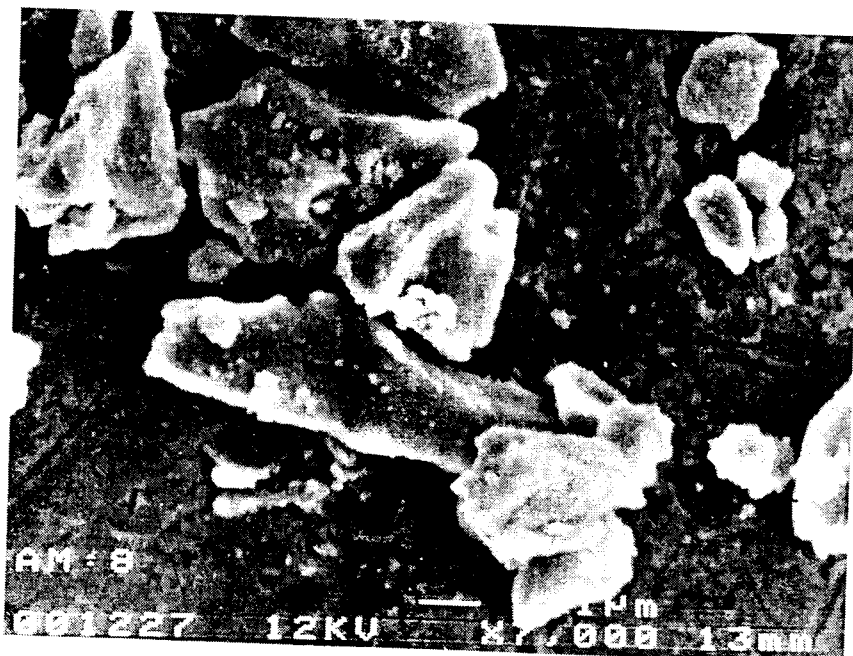


Figura 11b - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do pó de $ZrO_2 : 9,7 \text{ mol\% MgO}$ (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota B.

Este resultado era esperado uma vez que pós obtidos por rotas químicas são, em geral constituídos de partículas pequenas ($\leq 5 \mu\text{m}$); e a aglomeração é o resultado da ação das forças atrativas de Van der Waals [49].

Caracterização das pastilhas de $\text{ZrO}_2 : \text{MgO}$

Os pós cerâmicos foram conformados e sinterizados para a obtenção de corpos de prova para a análise por meio de difratometria de raios X, ativação com nêutrons, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos a partir de análises realizadas nos corpos de prova sinterizados. A quantidade real de magnésio foi determinada por meio da técnica de ativação com nêutrons nas pastilhas, as quantidades das frações monoclinica e cúbica foram determinadas por meio de difração de raios X e a densidade aparente pelo método da imersão. Para o cálculo do teor de fase monoclinica e cúbica usou-se a equação de Porter e Heuer [4]: $V_m = 1,609 I_m [-111] / (1,609 I_m [-111] + I_c [111])$, onde I_m e I_c são as intensidades das linhas 100% monoclinica e 100% cúbica respectivamente.

Tabela 5 - Valores da quantidade de MgO (nominal e determinado), do teor de fases (V_m , V_c), da densidade aparente (ρ) e da porcentagem da densidade teórica (%DT) determinados nas pastilhas sinterizadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos.

Amostra	%MgO em peso	%MgO em peso	$V_m(\%)$	$V_c(\%)$	ρ (gcm^{-3})	%DT
	(mol% de MgO) Nominal	(mol% de MgO) Determinado				
A	3,4 (9,7)	3,7 (10,5)	8,2	91,8	5,89	100,0
B	3,4 (9,7)	3,3 (9,5)	66,9	33,1	5,63	99,5

As amostras, preparadas a partir dos pós obtidos por ambas as rotas apresentadas na figura 6, atingiram altas densidades relativas (100 e 99,5% da densidade teórica - onde os seguintes valores foram utilizados como densidades teóricas: $5,83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $5,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivamente para as amostras A e B ^[5]), sendo que as pastilhas resultantes do pó obtido pela rota A apresentaram um grau de translucidez não observado nas pastilhas resultantes da rota B. Neste caso, uma resina com ligações cruzadas pode ter sido provavelmente obtida após a polimerização, resultando com isso em um pó muito mais fino, mais reativo e mais homogêneo que o pó obtido através da rota B.

A determinação da quantidade de magnésio por meio da análise por ativação com nêutrons resultou em 3,7 e 3,3% em peso de MgO (10,5 e 9,4 mol%) para as amostra A e B, respectivamente. A diferença com o valor nominal (3,4% em peso de MgO) está dentro dos erros experimentais, mostrando que não ocorreu perda de magnésio depois que o pó e as pastilhas foram processados.

Nas figuras 12a e 12b são apresentados os difratogramas de raios X das pastilhas confeccionadas a partir de pós obtidos pelas rotas A e B respectivamente, onde são destacados os picos mais intensos da fase monoclinica (m) e cúbica (c). O corpo de prova que apresentou translucidez tinha uma quantidade de fase monoclinica pequena (cerca de 8%) ao passo que a outra amostra tinha 67% de fase monoclinica. Nas figuras 12c e 12d são também mostrados os difratogramas de raios X na faixa de 2θ de 72 a 76° . Estes difratogramas foram obtidos para assegurar que a fase cúbica e não a tetragonal, é a que está presente em maior quantidade juntamente com a fase monoclinica em ambas as amostras. Embora ambos os pós tenham a mesma origem e tenham sido prensados e sinterizados sob as mesmas condições, as pastilhas obtidas a partir de pós mais finos sinterizam mais rapidamente e densificam mais devido a sua alta energia de superfície, evitando desse modo a transformação de fase cúbica \rightarrow monoclinica durante o processo de resfriamento.

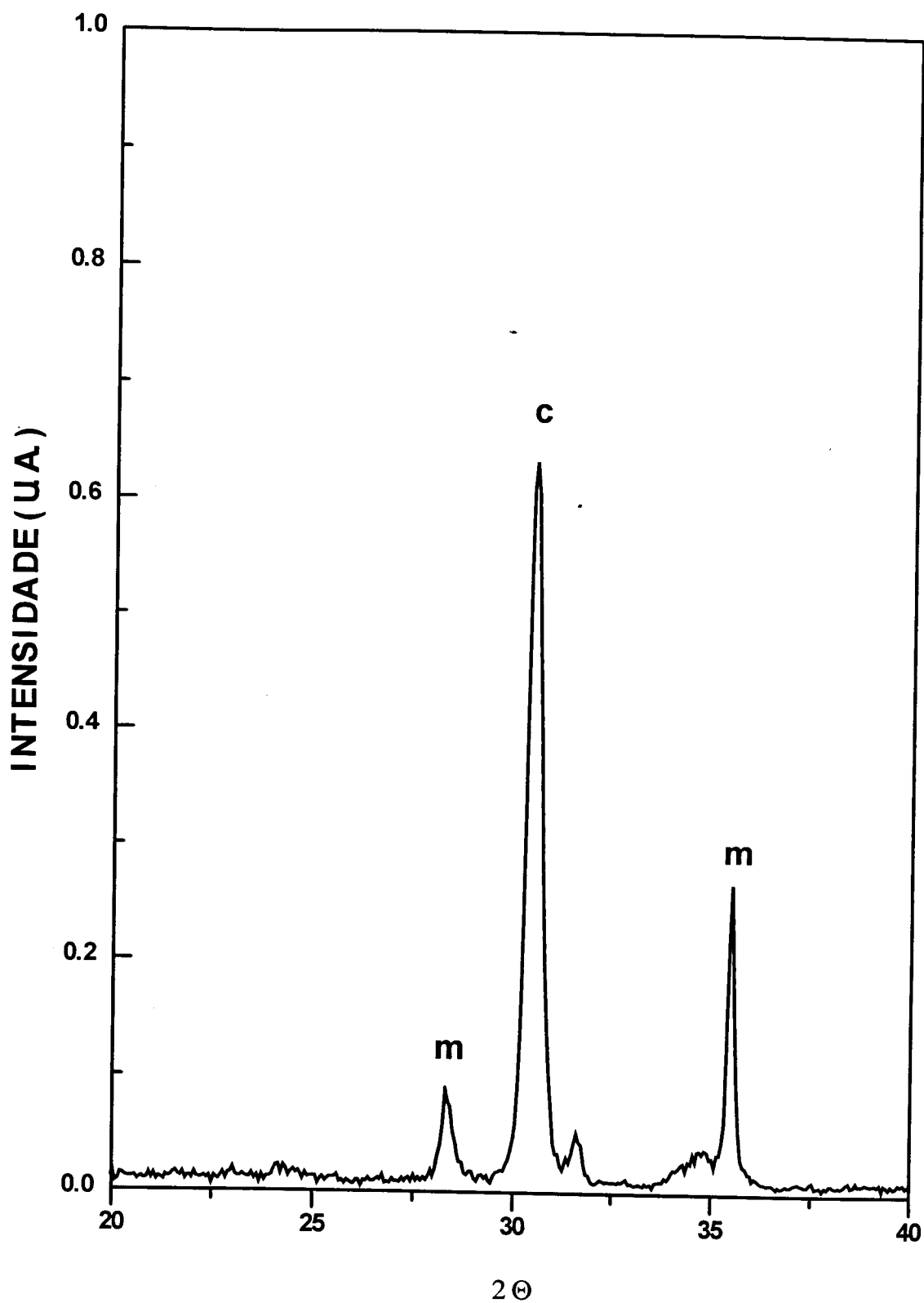


Figura 12a - Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO
(3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota A.

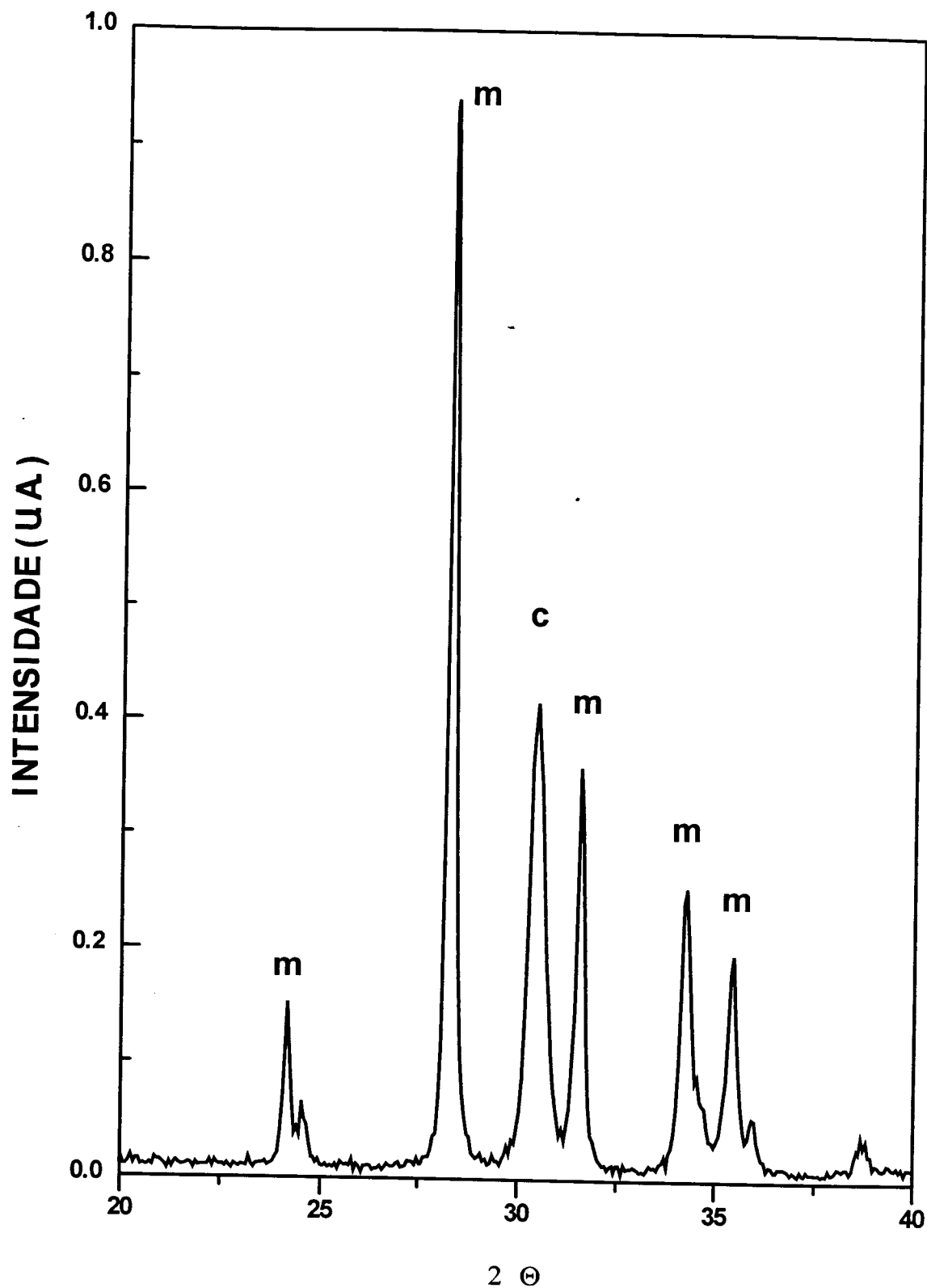


Figura 12b - Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota B

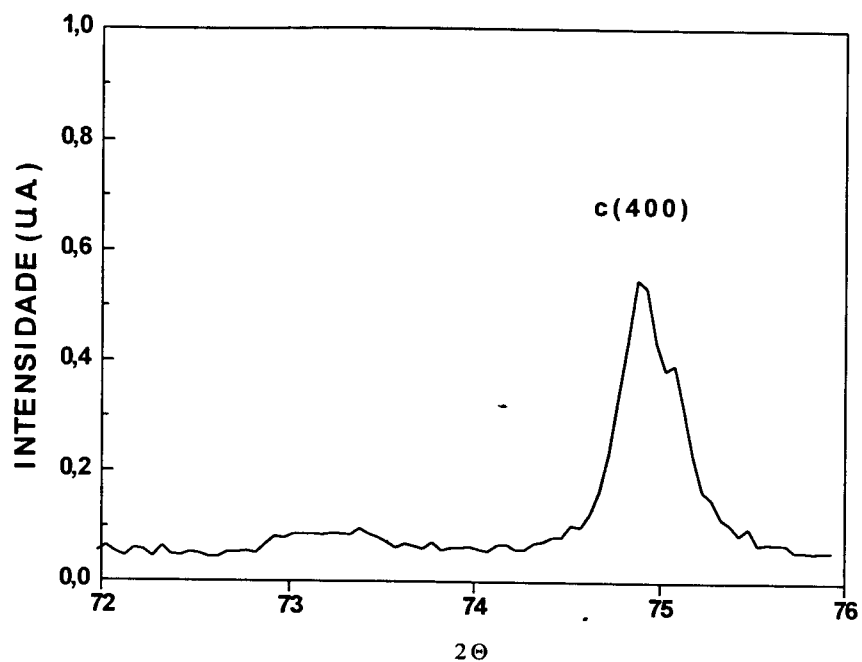


Figura 12c - Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), obtido pela técnica dos citratos a partir da rota A na faixa de 2θ de 72 a 76 °

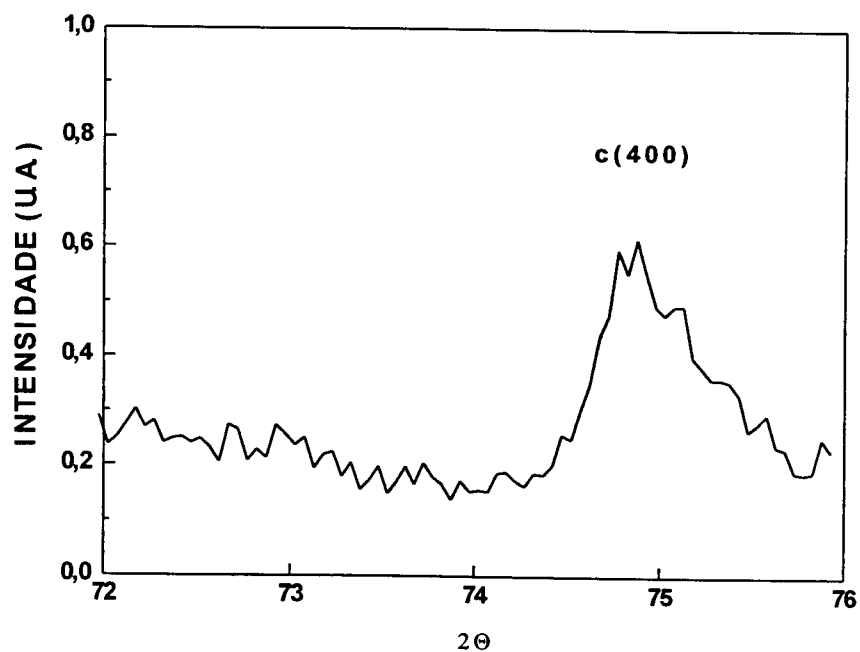


Figura 12d - Difratoograma de raios X da pastilha de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO (3,4% em peso), pó obtido pela técnica dos citratos a partir da rota B na faixa de 2θ de 72 a 76 °

Apesar dos pós terem características diferentes, sua microestrutura não apresentou diferença significativa após a sinterização. Nas figuras 13a e 13b são apresentadas as micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas. O tipo de fratura observada é essencialmente transgranular com poros grandes, resultado da contração preferencial dos aglomerados. Existem algumas regiões (figuras 13a e 13b são regiões típicas) apresentando fratura intergranular com um tamanho médio de grão estimado de 1 a 3 μm . Estas regiões podem ser atribuídas a grãos com estrutura monoclinica, uma vez que grãos cúbicos são normalmente grandes ^[50].

Na figura 14, são apresentados os diagramas de impedância ($-Z''$ x Z') das amostras A e B e, para fins de comparação, de uma amostra de um eletrólito sólido comercial usado como sensor descartável de oxigênio. Essas curvas foram obtidas a 540°C. As curvas a e b representam as pastilhas resultantes das rotas A e B, respectivamente, enquanto que a curva c representa o eletrólito sólido comercial. Os números nos diagramas representam o logaritmo da frequência. Os diagramas das três amostras exibem a forma típica daquele obtido para a zircônia parcialmente estabilizada com magnésia ^[17]. A diferença nas curvas 14a e 14b pode ser explicada em função da diferença da quantidade de fase monoclinica contida em cada uma das amostras. Já é conhecido que a zircônia estabilizada na fase cúbica possui uma condutividade iônica muito maior que na fase monoclinica ^[51].

Amostras contendo uma alta relação de fase monoclinica/cúbica devem ter uma alta resistência ao fluxo de íons oxigênio. A fase monoclinica pode ser considerada uma fase isolante em comparação com a fase cúbica e sua elevada quantidade aumenta o bloqueio dos íons oxigênio. Sua contribuição ao diagrama de impedância resulta em um semicírculo deformado devido à superposição com aquele da resistividade intragranular associada à fase cúbica ^[17]. A longa cauda em direção à região de baixa frequência do

diagrama de impedância, na figuras 14b e 14c, pode ser o resultado da contribuição do contorno de grão ao bloqueio dos íons oxigênio. Esta contribuição não é observada na amostra translúcida (figura 14a). Diagramas de impedância similares ao da figura 14a, isto é, sem a contribuição dos contornos de grão, são encontrados em amostras monocristalinas ^[52].

O valor da resistividade dc da amostra translúcida foi determinado dividindo-se o valor estimado da intersecção do semicírculo com o eixo real na região de baixa frequência do diagrama de impedância pelo fator geométrico k ($k = l/S$, onde: l é a espessura da amostra e S a área do eletrodo). Um valor de 29 k Ω cm foi encontrado para a resistividade elétrica da amostra A a 540 °C. Esse valor é mais que uma ordem de grandeza menor que o valor obtido para o eletrólito sólido comercial. Além disso, a energia de ativação para a condutividade dc nos eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia relatados aqui e em amostras comerciais de sensores de oxigênio foram determinados a partir do diagrama de Arrhenius para a condutividade dc medida numa faixa de 350 a 550 °C. O valor obtido para todas as amostras é de 1,1 eV, o que está de acordo com valores previamente publicados ^[17, 53].

Os pós produzidos pela rota A podem ser usados na preparação de eletrólitos sólidos pois o conjunto de propriedades apresentadas é adequado: alta sinterabilidade, alto teor de estabilização de fases e resistividade elétrica considerável.

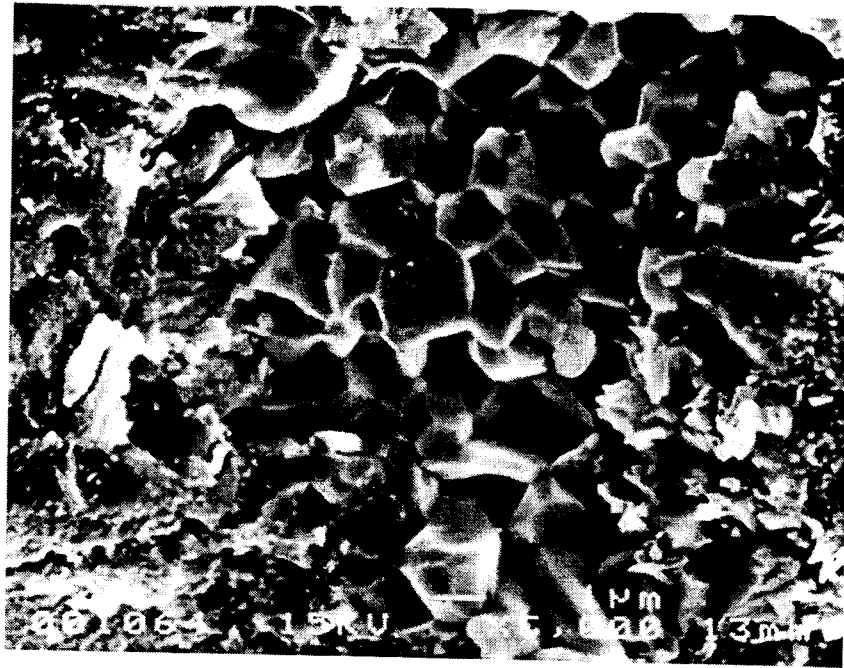


Figura 13a - Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de varredura, da superfície de fratura da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO, (3,4 % peso) confeccionada a partir do pó obtido pela rota A.

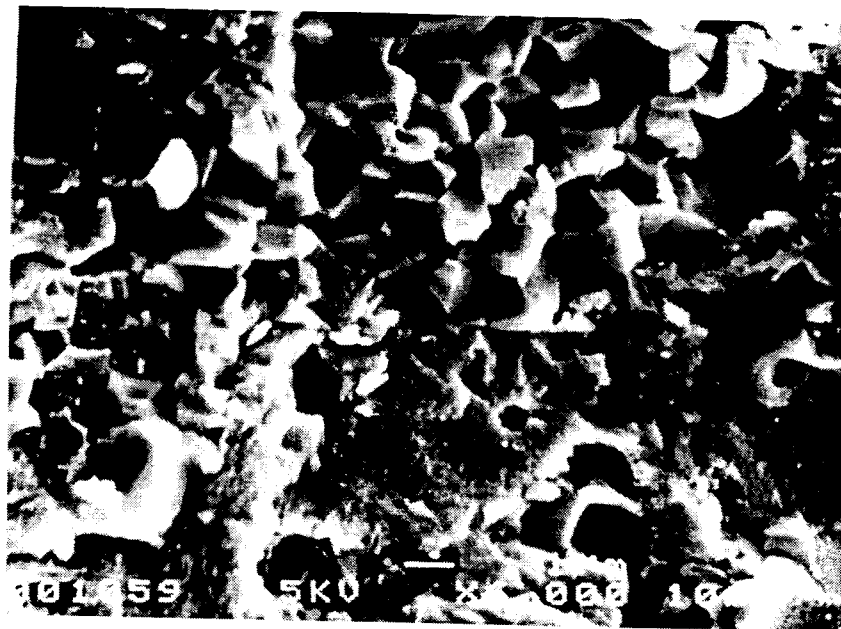


Figura 13b - Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de varredura, da superfície de fratura da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 9,7 mol% MgO, (3,4% peso) confeccionada a partir do pó obtido pela rota B.

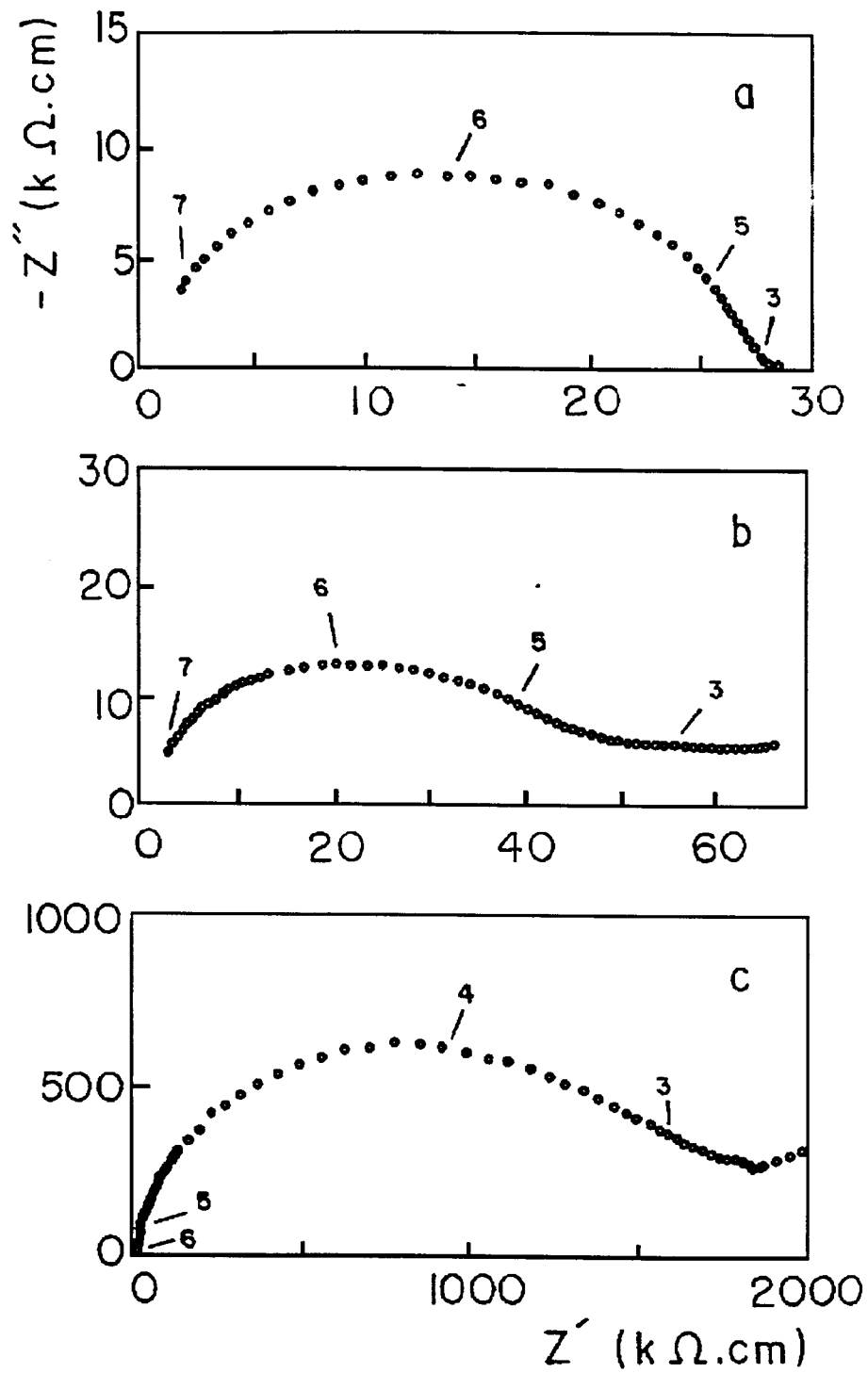


Figura 14 - Diagramas de impedância das pastilhas de $ZrO_2 : 9,7 \text{ mol\% MgO}$ (3,4% em peso) confeccionadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos (a: rota A e, b: rota B); e de um eletrólito sólido comercial (c). Medida realizada na temperatura de $540^\circ C$.

Análises de Choque Térmico

Para o teste do choque térmico, foram preparadas amostras com pós produzidos pela rota A, que fornecem os melhores resultados de densificação e resistividade.

A tabela 6 apresenta os resultados da determinação da quantidade de Mg por meio da análise de ativação com nêutrons e as densidades aparentes das amostras de zircônia-magnésia contendo 8,0 mol% (2,8% em peso) e 15,0 mol% (5,5% em peso) de óxido de magnésio. Os valores obtidos por meio de análise por ativação com nêutrons são menores que os valores adicionados e foram tomados como o valor determinado de magnésia das amostras devido à precisão do método. As amostras estudadas são referidas como PSZ ou 7,5 mol% MgO, e FSZ ou 11,9 mol% MgO. Para a determinação dos valores percentuais da densidade teórica, os seguintes valores foram admitidos como densidades teóricas: $5,83 \text{ g.cm}^{-3}$ para PSZ ^[5] e $5,80 \text{ g.cm}^{-3}$ para FSZ ^[54]. A quantidade relativa de fase monoclinica V_m é também apresentada, sendo que esse valor foi obtido utilizando-se a equação de Porter e Heuer:

Tabela 6 - Valores da quantidade de MgO (nominal e determinado), do teor de fase monoclinica (V_m) antes e depois do choque térmico, da densidade aparente (ρ) e da porcentagem da densidade teórica (%DT) determinados nas pastilhas sinterizadas a partir de pós obtidos pela técnica dos citratos.

mol% de MgO % peso de MgO Nominal	mol% de MgO %peso de MgO Determinado	V_m (%) antes do choque térmico	V_m (%) depois do choque térmico	ρ (g.cm^{-3})	%DT
8,0 (2,8)	7,5 (2,6)	75	20	5,64	96,7
15,0 (5,5)	11,9 (4,2)	28	0	5,49	94,7

A figura 15 mostra os difratogramas de raios X dos pós de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (15a) e ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (15b), obtidos a partir da técnica dos citratos e calcinados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas ^[35].

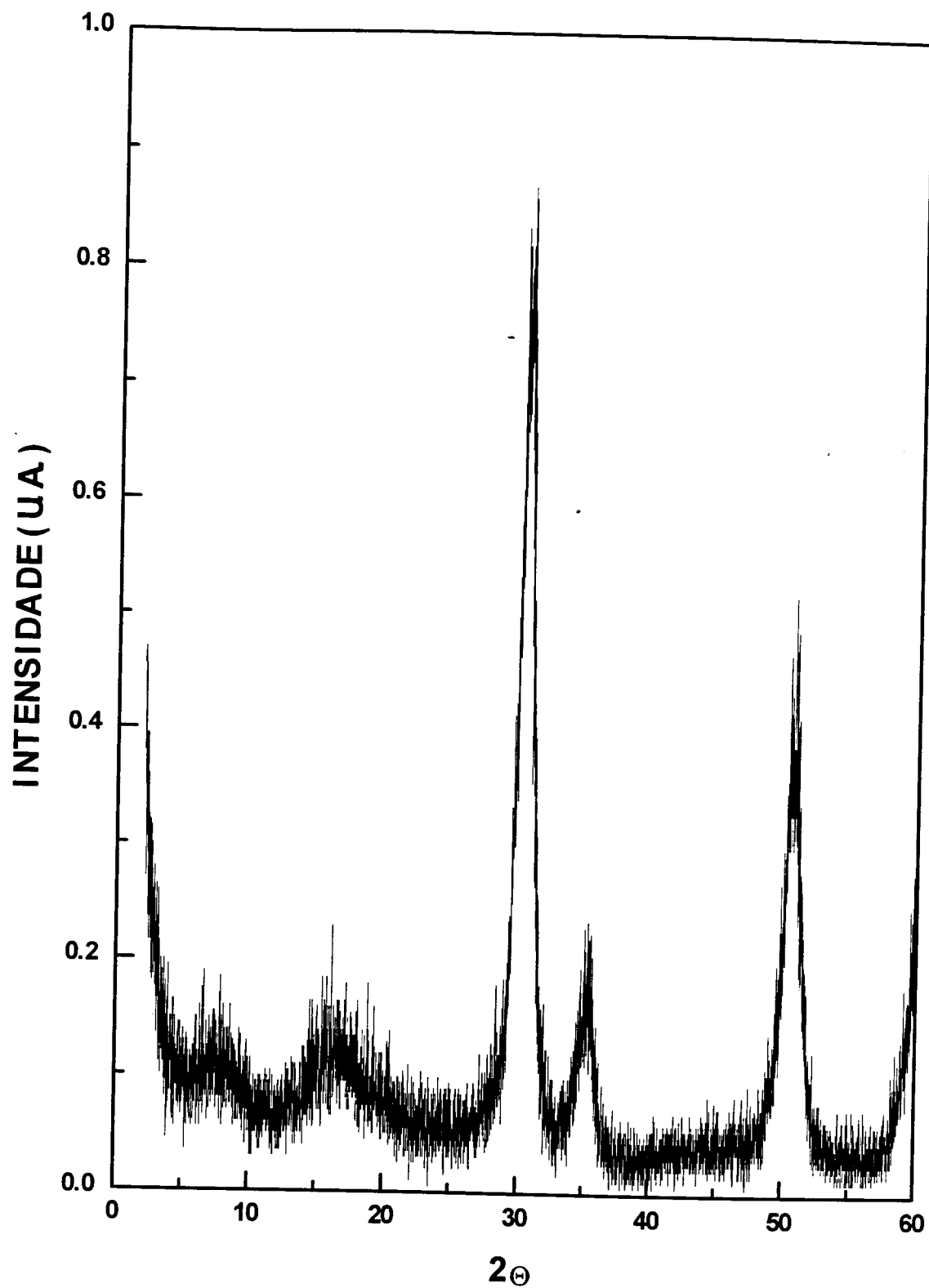


Figura 15 a - Difratoograma de raios X do pó de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6% em peso) obtido pela técnica dos citratos

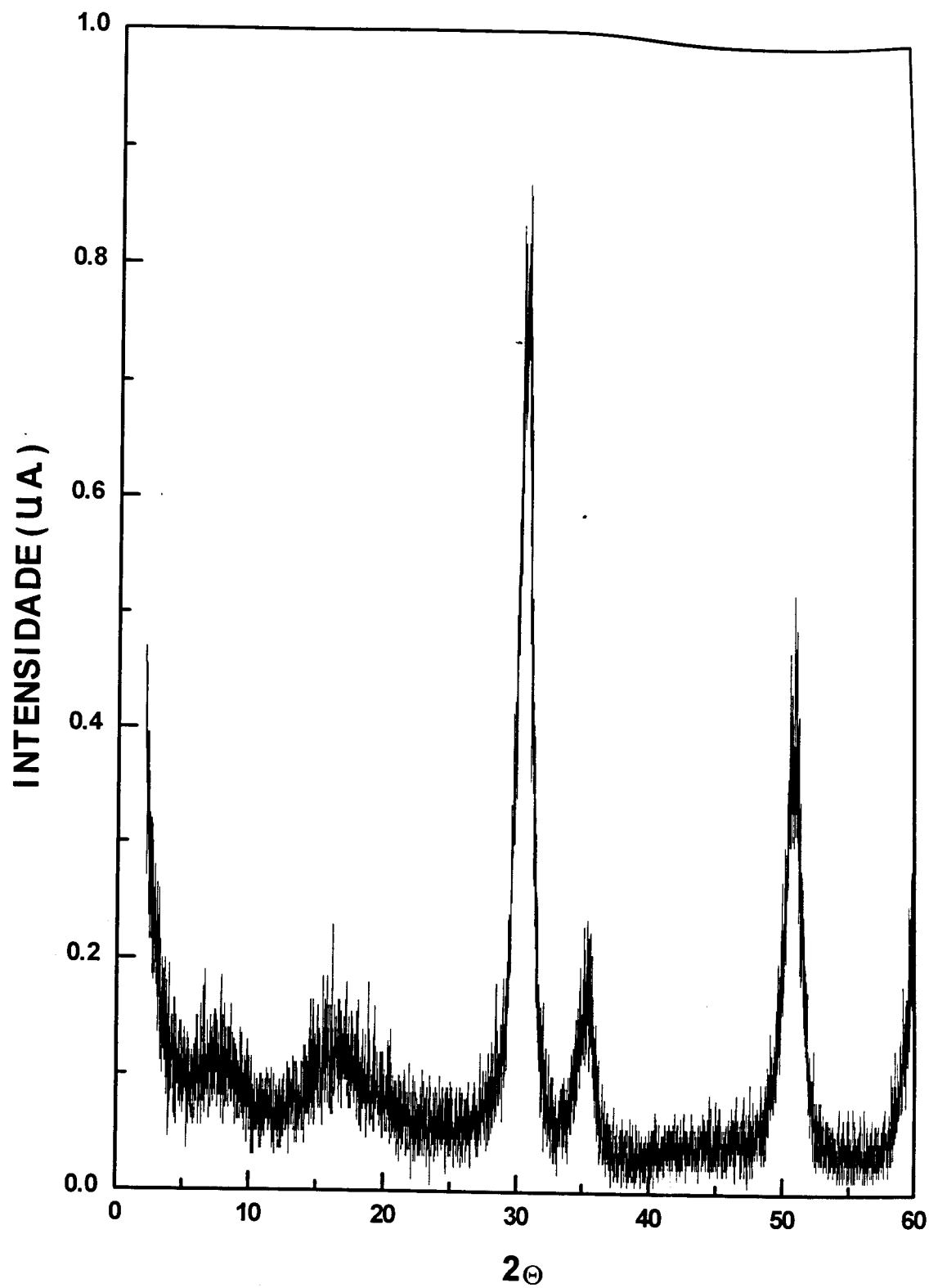


Figura 15 b - Difratograma de raios X do pó de ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (4,2% em peso) obtido pela técnica dos citratos

Os resultados mostram que ambos os pós estão na fase tetragonal com a principal linha de difração em $2\theta = 30,2^\circ$ (1,1,1; 100%), $49,8^\circ$ (2,0,2; 65%) e $35,5^\circ$ (2,0,0; 25%); entre parênteses estão os índices de Miller e a intensidade relativa dos picos de difração [53].

Uma microestrutura típica do pó cerâmico de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO calcinado é apresentada na figura 16. Pequenos agregados são vistos juntamente com grandes aglomerados (maiores que $20 \mu m$). Estes agregados/aglomerados são relativamente fracos e por isso uma alta densidade aparente (determinada pelo método hidrostático) foi obtida após a compactação do pó seguida de sinterização. Os pós completamente estabilizados apresentaram características similares.



Figura 16 - Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de varredura, do pó de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6 % em peso), obtido pela técnica dos citratos.

A figura 17 mostra o difratograma de raios X das pastilhas de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO e ZrO_2 :11,9 mol% MgO, sinterizadas antes (17a e 17c) e depois (17b e 17d) do choque térmico de 1600°C até a temperatura ambiente. Os pós foram prensados (uniaxialmente a 196 MPa), e sinterizados a 1600 °C por 3 horas.

A figura 17 mostra a principal evidência da mudança de fase das pastilhas sinterizadas de zircônia-magnésia, após ter sido submetida ao choque térmico a 1600 °C. Um aumento na relação da fase (cúbica+tétragonal) para monoclinica é claramente observado, como esperado devido ao congelamento na temperatura ambiente das fases que são estáveis a 1600°C. Para a zircônia totalmente estabilizada (figuras 17c e 17d), nenhum pico de difração da fase monoclinica foi observado após o choque térmico de 1600 °C até a temperatura ambiente, isto é, a amostra está na fase cúbica. Os valores determinados para a quantidade de fase monoclinica estão mostrados na tabela 6.

Na figura 18 são mostradas micrografias típicas de uma superfície de fratura, após o choque térmico, das pastilhas para ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (18a) e ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (18b). Ambas as amostras tiveram mantidas a sua integridade física depois do choque térmico.

As características microestruturais mostradas na micrografia da figura 18a são típicas de zircônias parcialmente estabilizadas: são observadas fraturas de modo intergranular e pequenos grãos. Por outro lado, grãos grandes de aproximadamente 20 μ m de diâmetro e porosidade intragranular são observados na microestrutura mostrada na figura 18b, normal em cerâmicas à base de zircônia totalmente estabilizada. Em ambas as amostras foram observadas pequenas trincas na superfície, porém nenhuma trinca interna ou microtrincas.

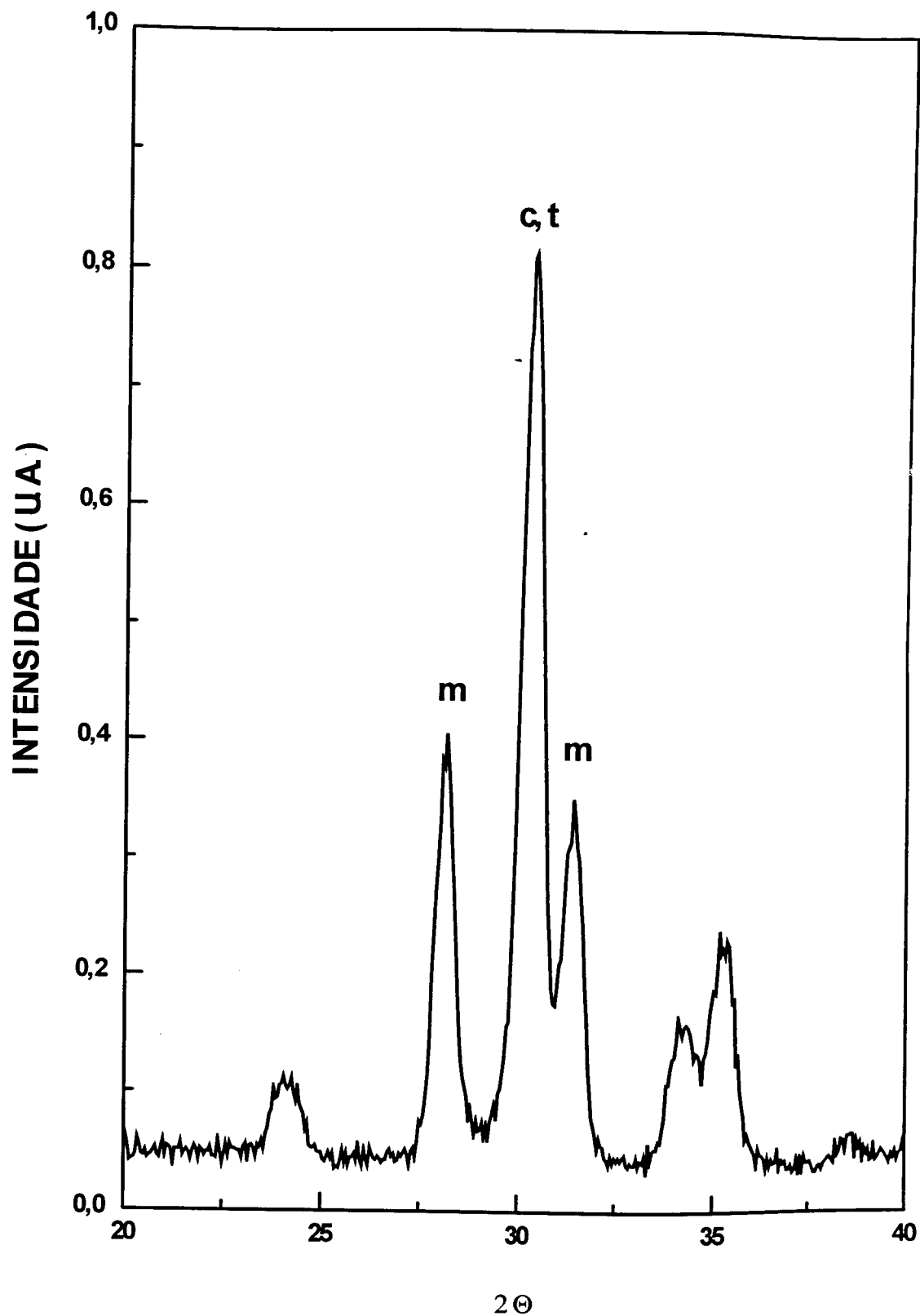


Figura 17a - Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6% em peso) antes do choque térmico

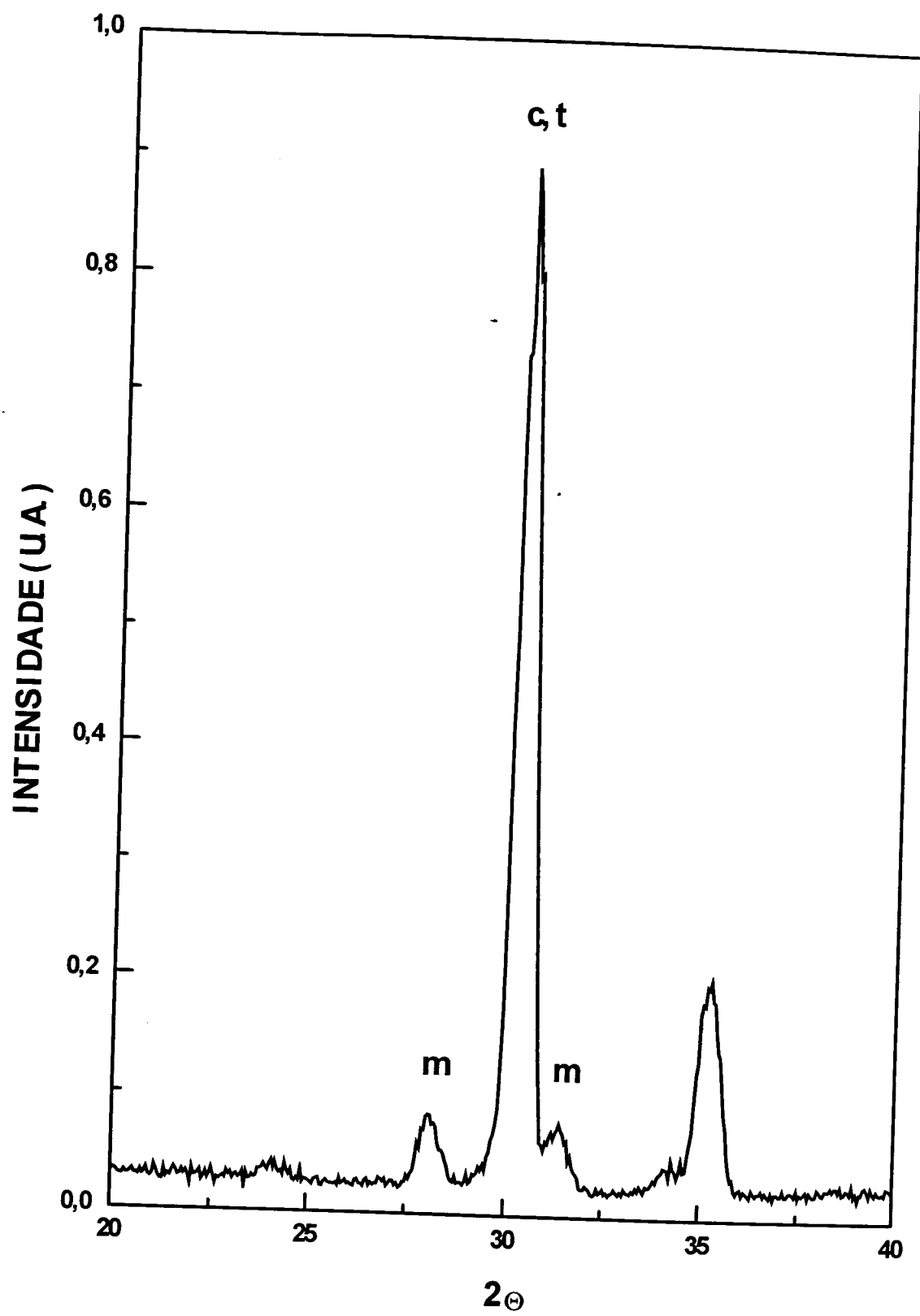


Figura 17b - Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada de $ZrO_2 : 7,5 \text{ mol\% MgO}$ (2,6% em peso) depois do choque térmico

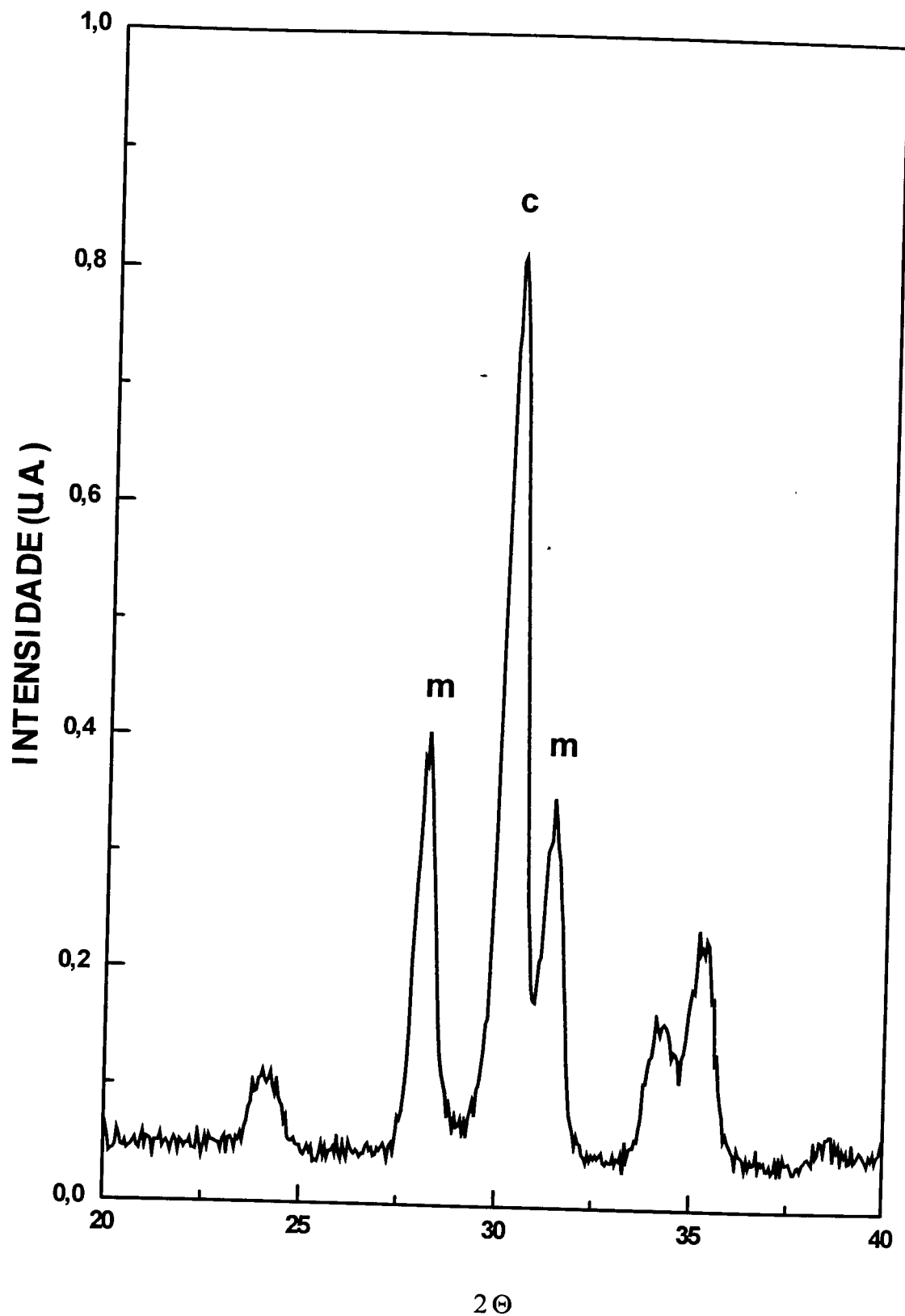


Figura 17c - Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 11,9 mol%
MgO (4,2% em peso), antes do choque térmico

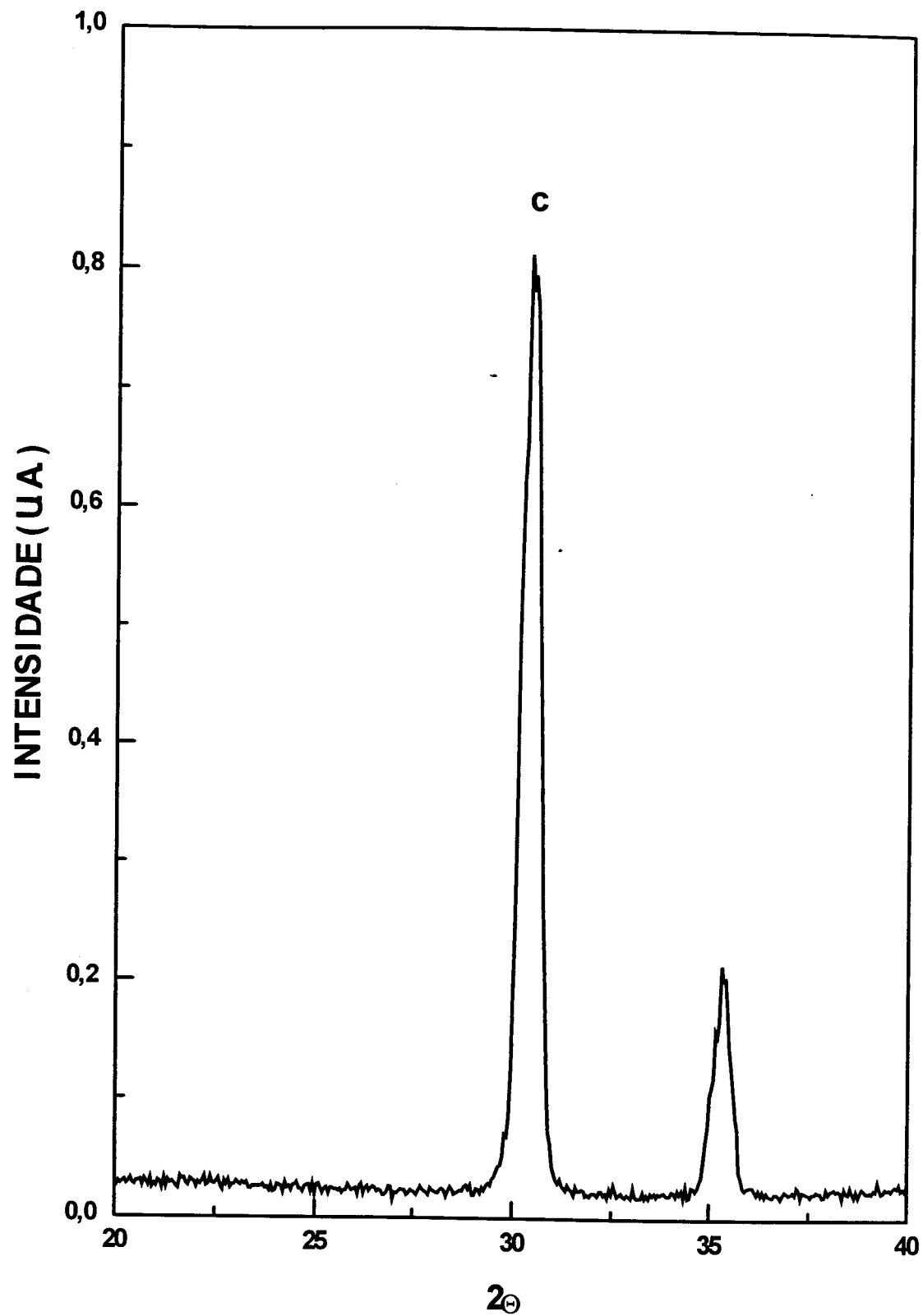


Figura 17 d - Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 11,9 mol%
MgO (4,2% em peso), depois do choque térmico

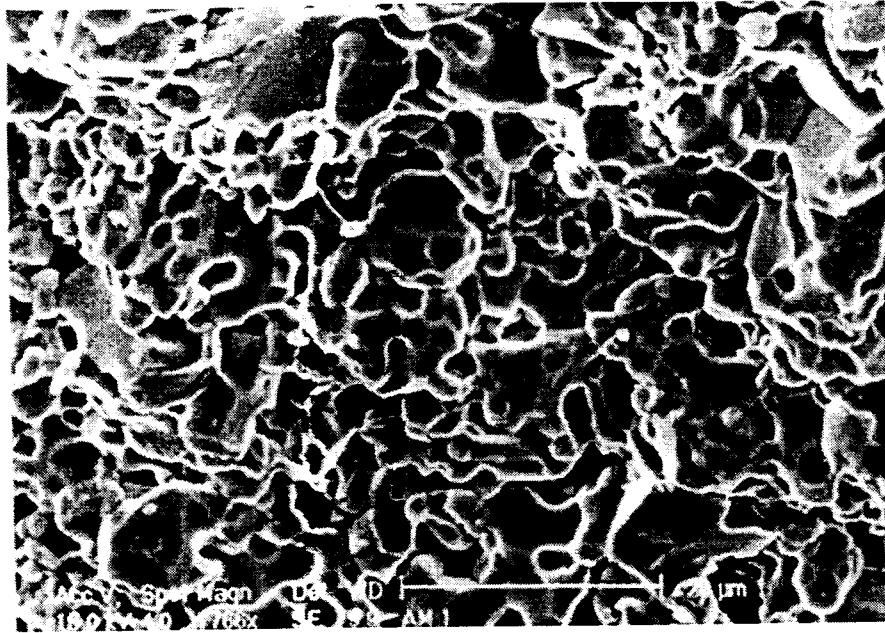


Figura 18a - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da pastilha sinterizada de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (2,6% em peso), após o choque térmico.

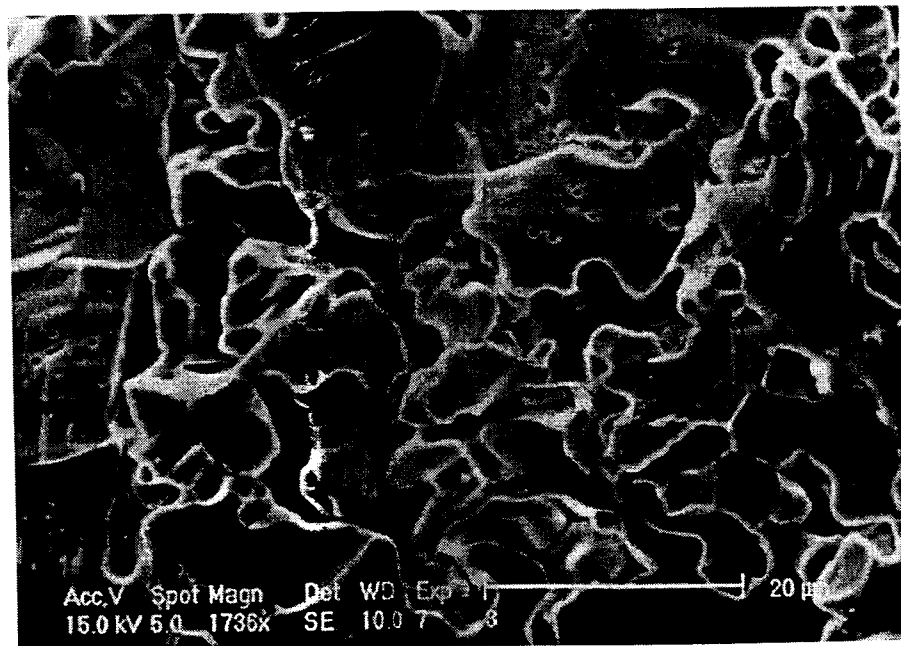


Figura 18b - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas de ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (4,2% em peso), após o choque térmico.

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas nas amostras $ZrO_2:MgO$ antes e após o choque térmico. Na figura 19 são mostrados os diagramas de impedância a 477 °C de amostras de ZrO_2 : 7,5 mol MgO (figura 19a) e ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (figura 19b) antes e após o choque térmico.

Antes do choque térmico a amostra PSZ apresenta um diagrama de impedância com uma superposição dos semicírculos devidos aos componentes intergranular e intragranular, ao passo que após o choque térmico o semicírculo devido ao componente intragranular é melhor resolvido. Isto é uma evidência de que uma fase menos resistiva (cúbica e/ou tetragonal) tenha aumentado às custas de uma fase bloqueante (monoclínica), em concordância com os resultados da difração de raios X.

A amostra FSZ, por outro lado, apresenta um diagrama melhor resolvido antes do choque térmico por causa de sua menor quantidade de fase monoclínica (conforme a tabela 6). Após o choque térmico, o diagrama de impedância é típico de zircônias totalmente estabilizadas, apresentando ambos os semicírculos devidos às resistividades inter e intragranulares [17, 53, 56]. Além disso, após o choque térmico a resistividade intragranular é maior que antes, o que sugere que a fase tetragonal é menos resistiva que a fase cúbica (não há fase tetragonal após o choque térmico). Devemos considerar também que a fase cúbica tem uma extensiva porosidade intragranular, que poderia promover um aumento na resistividade elétrica, resultando em um maior diâmetro para o semicírculo intragranular [17].

Os diagramas de impedância das amostras medidas antes do teste de choque térmico são típicos de eletrólitos sólidos de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia: a dificuldade em separar os componentes deve-se à sobreposição dos grãos, fase monoclínica (bloqueante), contorno de grão e contribuições da polarização dos eletrodos na resistividade elétrica [17, 53, 56]. Após o teste de choque térmico, uma

diminuição na resistividade elétrica é facilmente observada, devido ao aumento na condutividade elétrica causado pelo aumento na relação entre as fases cubica/tetragonal das amostras cerâmicas. Já é conhecido que a condutividade iônica das zircônias cúbicas estabilizadas é maior que da fase monoclinica [51].

Uma outra característica da figura 19 é que a resistividade intragranular da amostra PSZ é muito menor que a da amostra FSZ, o que torna evidente que o tratamento térmico que evita a formação da fase monoclinica auxilia na obtenção da alta condutividade das amostras PSZ. Uma análise detalhada dos diagramas de impedância da ZrO_2 : 11,9 mol% MgO em diferentes temperaturas permitiu a determinação da energia de ativação do processo de condução iônica da condutividade inter e intragranular 1,4 eV, e também a constante dielétrica $\epsilon = 46$.

$$C = \epsilon \epsilon_0 S/l$$

$$\epsilon_0 = \text{constante dielétrica do vácuo} = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$$

C = capacitância, F

Sendo C obtida através da frequência no ponto de máximo (f_0) do semicírculo intragranular:

$$2\pi f_0 R C = 1$$

Este valor, para a constante dielétrica está de acordo com resultados conhecidos [35].

Na figura 20 é mostrado o diagrama de Arrhenius das resistividades intra e intergranular da amostra FSZ após o choque térmico. O valor extrapolado da condutividade iônica a 1000 °C foi também determinado: $0,135 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, da mesma ordem de grandeza que de um valor recentemente reportado $0,072 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [51].

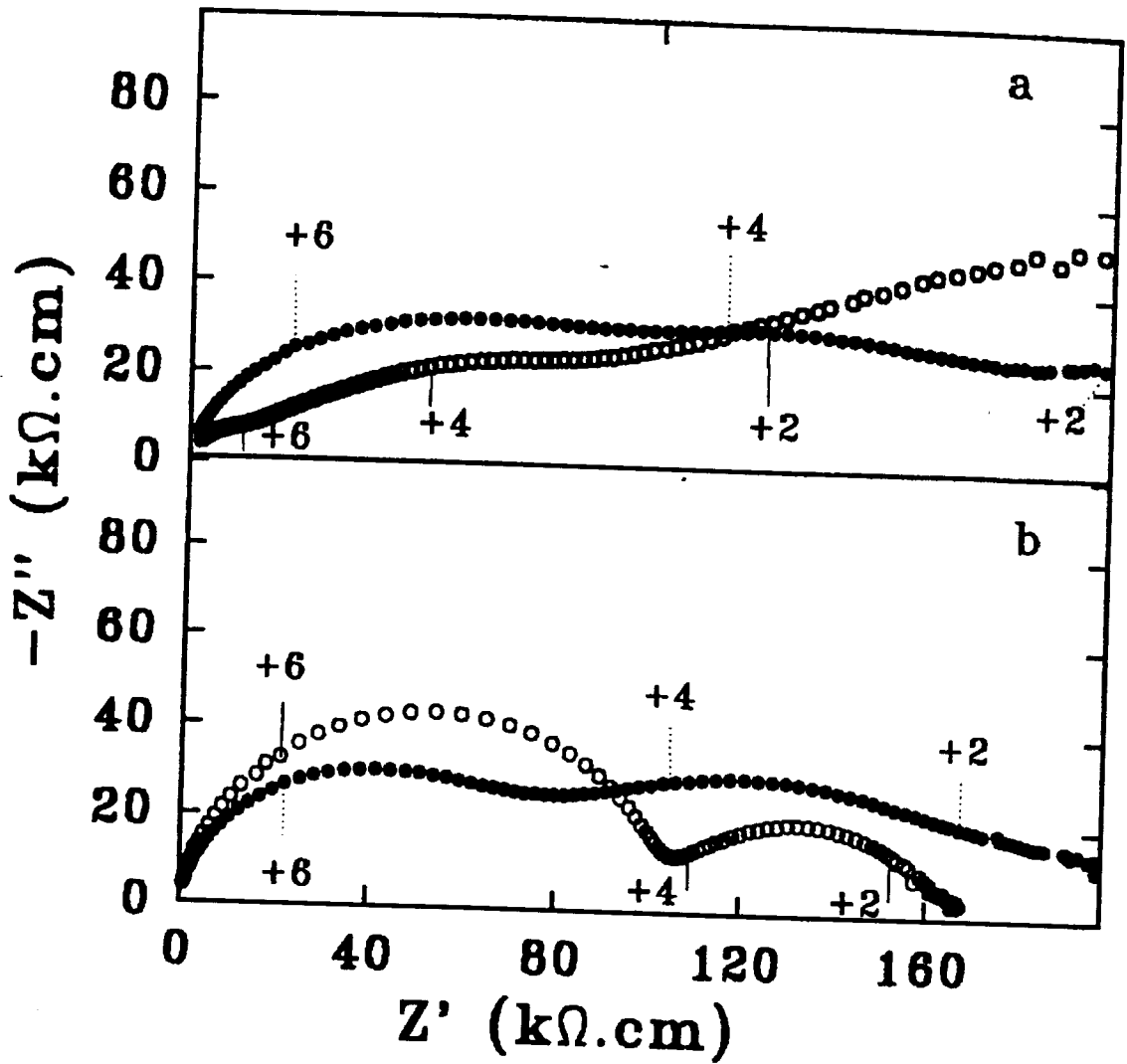


Figura 19 - Diagramas de impedância das pastilhas de ZrO_2 : 7,5 mol% MgO (a) e ZrO_2 : 11,9 mol% MgO (b), antes (círculos cheios) e depois (círculos vazios) do choque térmico.

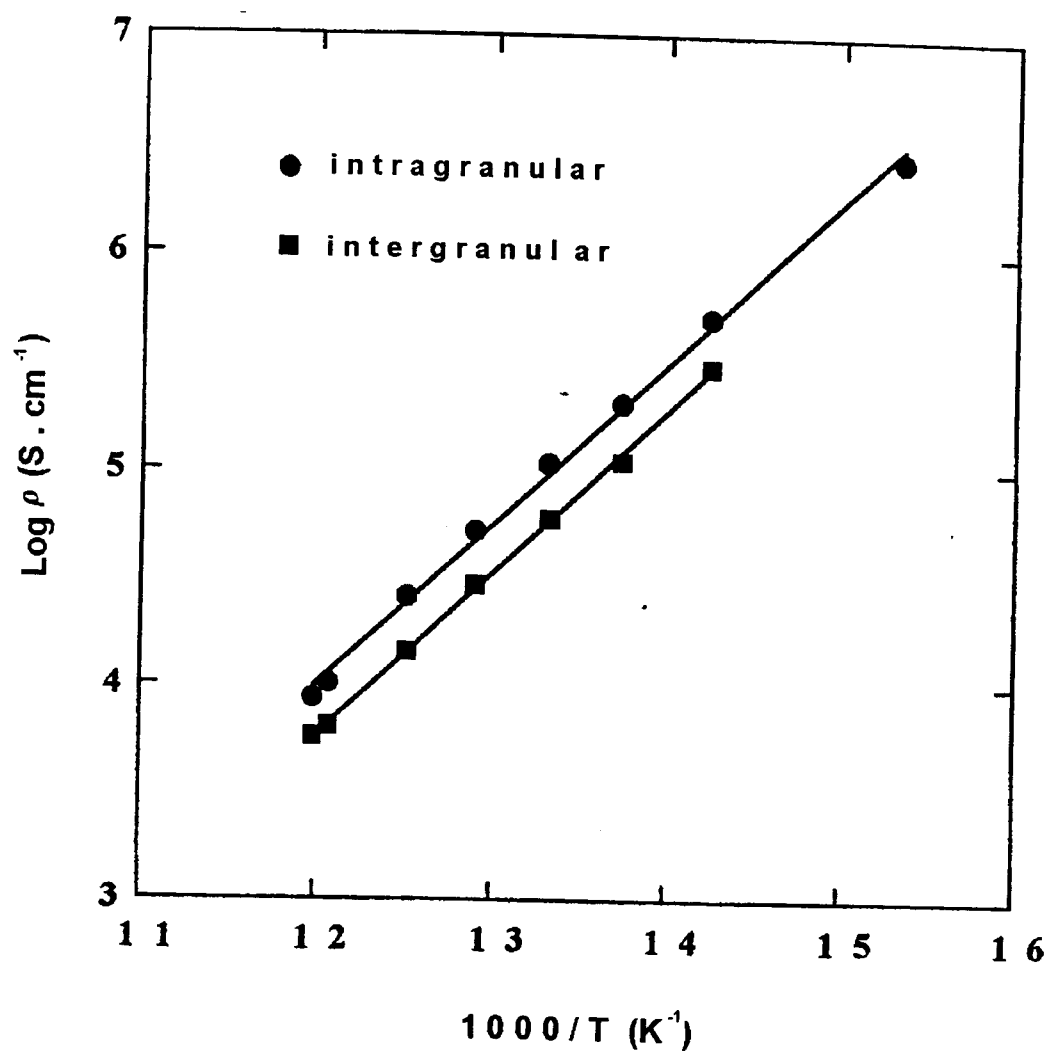


Figura 20 - Diagrama de Arrhenius das resistividades intra e intergranulares da pastilha de ZrO_2 : 11,9 mol% MgO após o choque térmico

IV - CONCLUSÕES

Foi estabelecido um roteiro experimental para a obtenção de pós cerâmicos de ZrO_2 : X mol% MgO ($x = 7,5, 9,7$ e $11,9$) pela técnica dos citratos. Os resultados de análise sedigráfica permitiram a avaliação de tamanho médio de partícula entre $1\mu m$ e $4\mu m$.

Os eletrólitos sólidos obtidos a partir desses pós resultaram em corpos cerâmicos com densidades próximas a 100% da densidade teórica.

Análises por difratometria de raios X evidenciaram a obtenção de ZrO_2 com alta relação de fases: (cúbica + tetragonal) / monoclinica.

Por esta técnica de síntese as fases cristalinas da zircônia se desenvolvem simultaneamente à decomposição do precursor orgânico.

A resistividade obtida foi uma ordem de grandeza menor que a encontrada nos eletrólitos sólidos comerciais (sensores de oxigênio descartáveis).

O aumento na condutividade elétrica após o choque térmico pode ser explicado pelo aumento da relação de fases cúbica/monoclinica observada por meio de difratometria de raios X.

O conjunto de resultados obtidos mostrou que, eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia para uso como sensores de oxigênio descartáveis, podem ser preparados pela técnica dos precursores poliméricos.

Trabalhos apresentados em congressos:

- R.Muccillo, E.N.S.Muccillo, I.C.Cosentino, Y.V.França, F.C.Fonseca e N.H.Saito, "Synthesis of Reactive Ceramic Powders by Citrate Technique", 1st. International Latin-America Conference on Powder Technology, Águas de Lindóia, São Paulo, Brazil (1997).
- R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Muccillo, "Eletrólitos cerâmicos de $ZrO_2:8 \text{ mol\% MgO}$ para sensores de oxigênio", 39º Congresso ABC, Águas de Lindóia, S.P. (1995).
- N. H. Saito, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, "Eletrólitos Cerâmicos de Zircônia-Magnésia: Obtenção de pós e Espectroscopia de Impedância", 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C. (1994).

Trabalhos publicados em periódicos:

- R. Muccillo, N. H. Saito e E. N. S. Muccillo, "Properties of zirconia-magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method", Mat. Lett., 25 (1995) 165-169.
- R. Muccillo, E.N.S. Muccillo e N.H. Saito, "Thermal Shock Behaviour of $ZrO_2:MgO$ Solid Electrolyte", Mat. Lett., 34 (1998) 128-132.

Referências

- [1] Solid Electrolytes, Ed.: P. Hagenmuller e W. van Gool, Academic Press (1978).
- [2] Solid Electrolytes and their Applications, Ed.: E. C. Subbarao, Plenum Press (1980).
- [3] E.C. Subbarao, "Zirconia - an overview", in Advances in Ceramics vol.3 - Science and Technology of Zirconia I, The American Ceramic Society (1981).
- [4] D. L. Porter e A. H. Heuer, "Microstructural Development in Mg-PSZ", J. Am. Ceram. Soc. 62 (5-6) (1979) 298-305.
- [5] R. Stevens, "An introduction to Zirconia", Magnesium Elektron Publication n. 113, 2nd. Ed.(1986).
- [6] S. Newcomb e D. P. Birnie III, "Keramos Program version 1.0", John Willey & Sons (1996).
- [7] C. F. Grain, "Phase relations in the ZrO_2 -MgO system", J. Am. Ceram. Soc., 50 (6) (1967) 288-290.
- [8] Kyocera Engineering Ceramics, Catálogo técnico da Kyocera Corporation (1992).
- [9] 3rd European Symposium on Engineering Ceramics, Ed.: F. L. Riley, Elsevier Applied Science (1991).
- [10] R. W. Davidge, "Engineering ceramics in heat engines", Atom, 367 (1987) 9-12.
- [11] T. H. Etsell e S. N. Flengas, "The electrical properties of solid oxide electrolytes", Chem. Rev., 70, (1970) 339.
- [12] T. L. Wen, X. F. Li, C. Kuo e W. Weppner, "Conductivity of MgO-doped ZrO_2 ", Solid State Ionics, 18/19 (1986) 715.

- [13] F. W. Poulsen, J. B. B. Sorensen, K. G. Ahari, G. G. Knab e M. Hatmanova, "Oxygen ion conduction in ternary zirconia mixtures: effect of SrO on Mg PSZ", *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 947.
- [14] T. L. Wen, Z. Y. Lu e X. F. Li, C. Kuo, "Estimation of n-type conductivity of ZrO_2 ", *Solid State Ionics*, 28/30 (1988) 1592.
- [15] *Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems* Ed.: J. R. McDonald, Wiley Interscience (1987).
- [16] J. E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *J. Phys.Chem.Sol*, 30 (1969) 2657-2669.
- [17] E. N. S. Muccillo - "Espectroscopia de Impedância e Atrito Interno de Eletrólitos Sólidos de $ZrO_2:MgO$ ", Tese de Doutorado, IPEN-USP (1993).
- [18] D. W. Johnson, Jr e P.K. Gallagher, "Reactive Powders from solution", in *Ceramic Processing Before Firing*, pp. 125-139, Ed.: G. Y. Onoda Jr e L. L. Hench, John Wiley & Sons, N.York (1978).
- [19] J. A. Varela e E. Longo, in apostila de mini-curso "Síntese de pós cerâmicos por soluções químicas", realizado durante o 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, 1992,
- [20] D. W. Johnson, Jr., "Non Conventional Powder Preparation Techniques", *Ceram. Bull.* 60, 2 (1981) 221-224.
- [21] Akio Kato, "Study on Powder Preparation in Japan", *Ceram. Bull.* 66, 4 (1987) 647-650.
- [22] M.Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and coating method using the same to form a capacitor", U.S. Patent n. 3,330,967(1967).

- [23] H. U. Anderson, M. J. Pennell e J. P. Guha, "Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders", in *Advances in Ceramics*, vol. 21, pp.91-98, Ed.: G. L. Mesing, J. W. McCauley, K. S. Mazdiasni e R. A. Haber, The American Ceramic Society (1987).
- [24] D. Gouvêa, J. A. Varela, E. Longo, M. Onillon, "Influência do Processo na preparação de óxidos através do método de solução orgânica de citratos", 35° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M.G., vol.1, p.233 (1991).
- [25] J. C. Carvalho, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, "Síntese do $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ por solução orgânica de citratos", 35° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M.G., vol.1, p.144 (1991).
- [26] M. A. L. Noble, D. Gouvêa, M. C. Steil, S. A. Pianaro, E. Longo, J. A. Varela, "Citratos como precursor de varistores", 35° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Belo Horizonte, M.G., vol.1, p.24 (1991).
- [27] J. C. Carvalho, J. A. Varela, M. A. Zaghete, E. Longo, "Efeito da sementação na preparação da fase $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ", 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambú, M.G., vol.1, p.157 (1992).
- [28] C. A. Paskocimas, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, "Obtenção de zircônia estabilizada com magnésia e dopada com óxido de ferro pelo processo Pechini", 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambú, M.G., vol.1, p.226 (1992).
- [29] M. A. Zaghete, C. O. P. Santos, J. A. Varela, E. Longo, Y. P. Mascarenhas, "Phase characterization of lead zirconate titanate obtained from organic solutions of citrates", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992), 2088.

- [30] A. C. Antunes, C. A. Lindino, A. Reane, S. R. M. Antunes, E. Longo, J. A. Varela, "Influência dos métodos de preparação na sinterização do óxido de zinco", 37° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR., vol.1, p.329, (1993).
- [31] A. C. Antunes, J. A. Cerri, A. Reane, E. Longo, J. A. Varela, "Sensores à base de ZnO dopados com óxido de ferro", 37° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, vol.1, p.383 (1993).
- [32] N. H. Saito, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, "Eletrólitos Cerâmicos de Zircônia-Magnésia: Obtenção de pós e Espectroscopia de Impedância", 38° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, S.C. (1994).
- [33] Y. V. França, R. Muccillo, "Espectroscopia de Impedância de cerâmicas de zircônia estabilizada com lantânia", 39° Congresso ABC, Águas de Lindóia, S.P. (1995).
- [34] R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Muccillo, "Eletrólitos cerâmicos de $ZrO_2:8 \text{ mol\% MgO}$ para sensores de oxigênio", 39° Congresso ABC, Águas de Lindóia, S.P. (1995).
- [35] R. Muccillo, N. H. Saito e E. N. S. Muccillo, "Properties of zirconia-magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method", *Mat. Lett.*, 25 (1995) 165-169.
- [36] I. C. Cosentino, R. Muccillo, "Propriedades de cerâmicas de tória-ítria preparadas pelo método dos citratos", 40° Congresso ABC, Criciúma, S.C. 1996.
- [37] F. C. Fonseca, R. Muccillo, "Properties of $YBa_2CuO_{7-\delta}$ -Ag superconductors prepared by the citrate method", *Physica C*, 267 (1996) 87-92.
- [38] I. C. Cosentino, R. Muccillo, "Properties of thoria-yttria solid electrolytes prepared by the citrate technique", *Mat. Lett.*, 32 (1997) 295-300.
- [39] P. A. Lessing, "Mixed Cation Oxide Powders via Polymeric Precursor", *Ceram. Bull.* 68, (1989) 1002-1007.

- [40] D. W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering - Properties, processing and use in design", Marcel Dekker, Inc., (1982).
- [41] Ceramic Fabrication Process, Ed.: W. D. Kingery, M.T.I. Press (1968).
- [42] Treatise on Materials Science and Technology, Vol.9, Ceramic Fabrication Process, Ed.: F. F. Y. Wang, Academic Press (1976).
- [43] N. H. Saito, "Cerâmica Avançada - Definição, Processamento e Aplicações", monografia apresentada para conclusão do curso de graduação (1988).
- [44] R. M. German, K. F. Hens e S. P. Lin, "Keys Issues in Powder Injection Molding", Ceramic Bull., 70, 8, (1991), 1294-1302.
- [45] C.T. Jye, M.A.P. Jordão, N.H. Saito e A.R. Zandonadi., "Influência da Distribuição Granulométrica de Partículas no Comportamento de Suspensões de Alumina", 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - Santa Catarina - 1990
- [46] Y. Chiang, D. P. Birnie III e W. D. Kingery, "Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering", The MIT series in materials science and engineering, John Willey & Sons, Inc., 1997.
- [47] J. Duailibi Filho e J. C. Rocha, "Cerâmicas de alta Alumina", Inf. INT, 20, 41, jan/abr., 1988.
- [48] J. A. Varela e E. Longo, "Princípios de sinterização em estado sólido - parte 1: modelos teóricos", Cerâmica, 30, 172, (1984), 95-102.
- [49] J. S. Reed, "Principles of Ceramics Processing", John Willey & Sons, Inc. 1995.
- [50] M. Rühle, N. Claussen, A. H. Heuer, in Advances in Ceramics, Vol.21, Science and Technology of Zirconia II, Ed.: N. Claussen, M. Rühle e A. H. Heuer - American Ceramic Society, 1984.

- [51] E. Butler, N. Bonanos, "The characterization of ZrO₂ engineering ceramics by ac impedance spectroscopy", Mater. Sci.& Eng. 71 (1985) 49.
- [52] E. Schouler - "Étude de cellules à oxyde électrolyte solide par la methode des impedances complexes - applications à la mesure precise de la conductivité et l'étude de la reaction d'électrode a oxygene", Tese, Grenoble, França, 1979.
- [53] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, "Ionic conductivity of fully stabilized ZrO₂ : MgO and blocking Effects", J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 51-55.
- [54] I. Abraham, G. Gritzner, "Powder preparation, mechanical and electrical properties of cubic zirconia ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 71-77.
- [53] Microficha JCPDS n. 17-923, 1991.
- [54] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, "Impedance spectroscopy of Mg-Partially stabilized zirconia and cubic phase decomposition", J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 453.