



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
DE ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS
A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO**

VALTER USSUI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. José Octavio Armani Pashoal**

**São Paulo
2003**



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
DE $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ PARA APLICAÇÕES EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO.**

VALTER USSUI



**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-
Materiais**

Orientador:

Dr. José Octavio Armani Paschoal

Aos meus pais,

Reiti (In Memoriam) e Mye.

Agradecimentos

Ao *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao *Dr. José Octavio Armani Paschoal*, em especial, pela orientação, pelo apoio e pela amizade.

À *Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar*, pelas incontáveis contribuições, por partilhar comigo seu conhecimento, pelas discussões e, sobretudo, pela amizade.

À *Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani*, pelas inúmeras contribuições, sem as quais muitas questões estariam ainda insolúveis, pelo apoio e pela amizade.

Ao *Dr Nelson Batista de Lima e MSc Elisabeth Fancio*, pela decisiva contribuição nas discussões relativas à difração de raios X, e pelas análises de refinamento de Rietveld.

À *Dra. Eliana Navarro Muccillo*, pelas contribuições nas análises de propriedades elétricas e ao *MSc. José Fernando Queiruga Rey* pela realização das análises de impedância e pelas discussões esclarecedores.

Aos amigos *Nildemar Aparecido Messias Ferreira, Renê Ramos de Oliveira, Celso Vieira de Moraes*, pela inestimável assessoria nas incontáveis análises de microscopia eletrônica.

Aos amigos *Glauson Aparecido Machado, Yone Vidotto França, Marilene Morelli Serna* e pelo apoio nas análises e caracterizações e *Davilson Gomes da Silva* pelas ilustrações.

Ao *MSc. Wanderlei Ferreira* e ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP pelo suporte nas análises de indentação Vickers.

À amiga *MSc. Rosa Maria da Rocha*, pelas contribuições, apoio e amizade, que tornaram mais fácil concluir esta etapa.

Às amigas *MSc. Ana Carolina Coutinho Rumbao, MSc. Christiane Ribeiro, MSc. Luciana Ghussn, Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo e Dra. Juliana Marchi*, pela amizade, pelo apoio e por participarem desta jornada.

Aos amigos do laboratório de Insumos, *Eng. Walter Kenji Yoshito, Bel. Sandra Maria da Cunha, MSc. Chieko Yamagata e Joana Domingos de Andrade* pelo apoio nas atividades e pela amizade.

Aos amigos *Dr. José Carlos Bressiani, Dr. Waldemar Alfredo Monteiro, Dr. Arnaldo Homobono Andrade, Dr. Antonio Augusto Couto, Dr. Lúcio Salgado, MSc. Maurício David Martins das Neves, MSc. Luis Gallego Martinez e Francisco Feijó Vasquez*, que de várias formas contribuíram para que esta jornada fosse menos dura.

Aos integrantes da banca examinadora, *Dr. Douglas Gouvêa, Dr. Orestes Estevam Alarcon, Dra. Eliana Muccillo, Dr. Nelson Batista de Lima, Dra. Ana Helena Bressiani e Dr. Elson Longo* pela atenção dedicada na avaliação desta tese.

A todos os amigos do CCTM que de muitas formas participaram deste processo, e que me fazem sentir injusto por não poder citá-los um a um.

Preparação e caracterização de cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 para aplicações em células a combustível do tipo óxido sólido.

Valter Ussui

Resumo

Cerâmicas do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 foram preparadas, utilizando a técnica da co-precipitação em meio amoniacal, com a finalidade de estudar a eficácia desta rota de síntese, o desempenho da cerâmica com a variação da composição química e das condições de processamento e seu possível uso em dispositivos eletroquímicos, principalmente como anodo em células a combustível. Soluções aquosas, preparadas a partir de hidróxido de zircônio produzido no IPEN/CNEN-SP e óxidos de ítrio e de titânio comerciais, foram misturadas em proporções calculadas para produzir cerâmicas com 3 (série ZY3) e 9 (série ZY9) mol% de ítria e teor de titânia variando de 0 a 20 mol%. Os pós cerâmicos produzidos foram caracterizados por difração de raios X, difração a laser, BET e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que os pós possuem características semelhantes. Após conformação em matriz cilíndrica, as cerâmicas sinterizadas em duas condições: a 1400 °C por 5 horas e 1500°C por 1 hora, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espectroscopia de impedância, indentação Vickers e difração de raios X associada ao refinamento de Rietveld. Os resultados mostraram que a titânia tem solubilidade limitada na zircônia estabilizada, sendo 19,6 mol% na série ZY3 e, na série ZY9, o limite é de 11 mol% na fase cúbica e acima de 20 mol% na fase tetragonal. Acima destes limites de solubilidade formam-se fases secundárias, constituídas de titanatos, cuja formação também é favorecida por longos períodos de sinterização. A adição da titânia provoca alterações na microestrutura (crescimento de grãos), na estrutura cristalina (aumento da fase tetragonal) e nas propriedades mecânicas e elétricas das séries ZY3 e ZY9, que tendem a convergir para valores semelhantes, com exceção da tenacidade à fratura na série com 3 mol% de ítria, que apresenta valores mais elevados para 15 mol% de titânia ($7,74 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Concluiu-se que estas composições apresentam melhores propriedades nas condições estudadas e potencial para utilização como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido.

**Synthesis and characterization of ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 ceramics for
solid oxide fuel cell**

Valter Ussui

Abstract

Ceramics of ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 system were prepared by coprecipitation technique with ammonium hydroxide, to study its effectiveness, the ceramic behavior with the variation of chemical composition and processing conditions and its possible use in electrochemical devices, mainly as anode in fuel cells. Aqueous solutions of metals were prepared from zirconium hydroxide produced at IPEN/CNEN-SP, and commercial yttrium and titanium oxides. The solutions were mixed in calculated proportions to yield ceramics with 3 (ZY3 series) and 9 (ZY9 series) mol% yttria and titania levels in the range of 0 to 20 mol%. The ceramic powders were analyzed by X-ray diffraction, laser diffraction, gas sorption(BET) and scanning electron microscopy. Results showed that powders have similar characteristics with a slight lowering of specific surface with increasing titania concentrations. Cylindrical ceramics were pressed and sintered at: 1400 °C for 5 hours and 1500 °C for 1 hour. The ceramics were analyzed by scanning and transmission electronic microscopy, impedance spectroscopy, Vickers indentation and X-ray diffraction associated to Rietveld analysis. Results showed that titania has limited solubility in stabilized zirconia, that is 19,6 mol% in the ZY3 series and in the ZY9 series, the limit is 11mol% in the cubic phase and above 20 mol% in the tetragonal phase. Above these solubility limit, titanates are formed as second phases, and its formation are also favored by longer sintering time. Titania addition causes changes in ceramic microstructure (grain growth), crystal structure (tetragonal phase increasing) and mechanical and electric properties, regarding that the properties studied in the series with 3 and 9 mol% yttria trend to converge to similar values, with the exception of de fracture toughness in the 3 mol% series, that present higher values for 15 mol% titania (7,74 Mpa.m^{1/2}). It can be concluded that these compositions presents better properties in the studied conditions and potential for applications as anode in solid oxide fuel cell.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão da Literatura	4
2.1. Aspectos gerais dos constituintes da cerâmica ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2	4
2.1.1. Zircônia	4
2.1.2. Ítrio	7
2.1.2. Titânio	7
2.2. A estabilização de cerâmicas à base de zircônio.....	9
2.3. As relações entre os constituintes da cerâmica.....	12
2.3.1. O sistema ZrO_2 - Y_2O_3	12
2.3.2. O sistema ZrO_2 - TiO_2	13
2.3.3. O sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2	14
2.4. Propriedades das cerâmicas de zircônia estabilizada.	18
2.4.1 Propriedades mecânicas	18
2.4.2. Propriedades elétricas.....	21
2.5. Células a combustível.....	27
2.5.1. Propriedades requeridas e materiais para componentes de células a combustível	31
3. Procedimento experimental	35
3.1. Matérias-primas	35
3.2. Preparação dos pós	35

2. Revisão da Literatura

2.1. Aspectos gerais dos constituintes da cerâmica ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2

2.1.1. Zircônia

O zircônio é um elemento químico pertencente ao grupo IVB da tabela periódica, com número atômico 40, número de oxidação é quase exclusivamente 4 e formação de ligações covalentes limitada apenas pelo arranjo espacial dos ligantes.

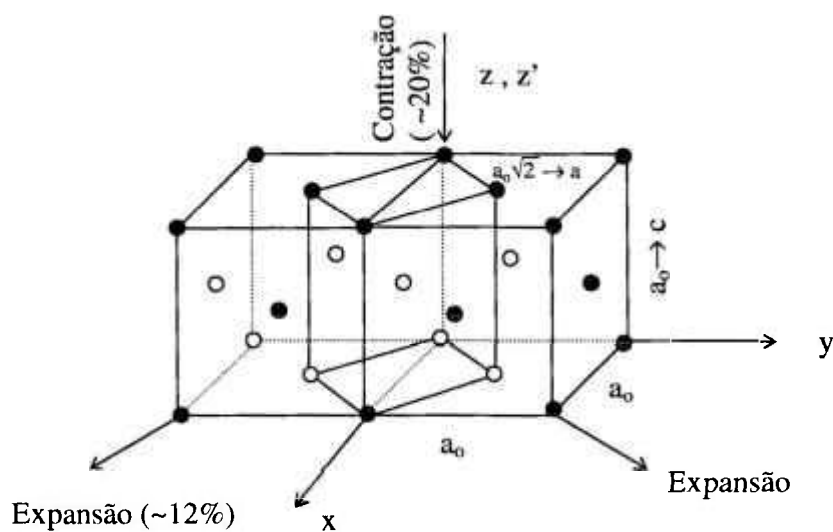
As principais ocorrências de minérios de zircônio são os ortossilicatos (*zirconita* - $ZrSiO_4$), óxidos (*badeleíta* - ZrO_2) e outros silicatos complexos. O háfnio é sempre encontrado associado ao zircônio em teores de cerca de 2% em massa, e apresenta propriedades químicas tão semelhantes que, exceto para algumas aplicações específicas, como em reatores nucleares, é computado como zircônio²⁹.

A zirconita é geralmente empregada como matéria-prima na síntese de compostos químicos de zircônio de elevada pureza, a partir de um processamento que envolve a abertura do minério por fusão alcalina, a purificação por precipitação de sulfato básico de zircônio e a sua transformação em hidróxido de zircônio, que é o precursor para os principais compostos³⁰, dentre os quais o dióxido de zircônio, ou zircônia (ZrO_2). Algumas de suas propriedades de destaque da zircônia são o elevado ponto de fusão, cerca de 2680 °C, baixo coeficiente de expansão térmica e elevada resistência ao ataque químico¹.

No entanto, a zircônia pura não é empregada como material cerâmico em razão das transformações de fases cristalinas que sofre ao ser submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento. À pressão ambiente, a fase monoclinica (grupo espacial $P2_1/C$) é estável a até cerca de 1170 °C, a partir da qual se transforma na fase tetragonal($P4_2/nmc$), estável até 2370 °C, quando assume a estrutura cúbica($Fm3m$) até o seu ponto de fusão a 2680 °C^{3,31,32}. Ao ser

Tabela 2.1.1.1. Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia^{3,32}.

Sistema	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)	Densidade (g.cm ⁻³)
monoclínica	P2 ₁ /c	a=5,156 b=5,191 c=5,304	5,83
tetragonal	P4 ₂ /nmc	a=3,64 c=5,27	6,10
	P4m2	a=5,12 c=5,25	
cúbica	Fm3m	a=5,124	6,09

Figura 2.1.1.2. Ilustração da transformação das estruturas cúbico de face centrada para tetragonal de corpo centrado, mostrando as distorções dos parâmetros de rede³³.

2.1.2. Ítrio

O ítrio é um elemento químico do grupo IIIB, seu número atômico é 39, o número de oxidação mais estável é 3.

As propriedades químicas do ítrio são semelhantes aos de elementos de terras raras e a sua ocorrência está associada a estes elementos. Os minérios de maior interesse comercial estão na forma de fluorcarbonatos (*bastnaesita*) e fosfatos (*monazita* e *xenotima*)³⁴. A separação dos elementos de terras raras é complexa, requerendo a utilização de técnicas como a extração por solventes. Como resultado, os elementos individuais com alta pureza têm custo elevado, fato que motivou estudos propondo a substituição dos sais de ítrio por concentrados, isto é, compostos onde o ítrio é o componente de maior concentração, mas contendo teores significativos de outras terras raras³⁵.

O óxido de ítrio, ou ítria (Y_2O_3), exibe a estrutura cúbica de corpo centrado ($Ia3(T_h^7)$)³⁶ e o número de coordenação mais provável é 8^{6,37}.

2.1.2. Titânio

O titânio também pertence ao grupo IVB, seu número atômico é 22 e seu número de oxidação mais estável é 4, mas em ambientes redutores pode também apresentar os estados de oxidação 3 ou 2.

Minérios de titânio de interesse econômico são encontrados na natureza na forma de óxidos (*rutilo* - TiO_2), associados a outros minérios (*ilmenita* - $TiO_2.FeO$) e um pequeno número de suas variações. A preparação de óxido de titânio é feita por meio da digestão de ilmenita em ácido sulfúrico a quente ou pela cloração e oxidação do rutilo³⁸.

O óxido de titânio, ou titânia (TiO_2), tem 03 polimorfos, o rutilo (tetragonal - $P4_2/mmm$), o anatásio (tetragonal - $I4_1/amd$) e brookite (ortorrômbico - $Pcab$)³⁹. O rutilo é a única forma estável, enquanto o anatásio e a brookite são metaestáveis em todas as temperaturas e se transformam em rutilo, de forma irreversível, sendo esta transição

fortemente dependente do método de síntese do óxido, da atmosfera, tamanho de grãos e impurezas⁴⁰⁴¹. O número de coordenação do titânio com o oxigênio no rutilo é 6³⁹. Os parâmetros de rede das estruturas do titânio são apresentadas na tabela 2.1.3.1, e na figura 2.1.3.1 são apresentadas as estruturas cristalinas do rutilo (a) e anatásio (b).

Tabela 2.1.3.1. Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da titânia³⁹.

Estrutura cristalina	Sistema	Parâmetro de rede (nm)		
		a	b	c
Rutilo	tetragonal	0,4584	-	0,2953
anatásio	tetragonal	0,3733	-	0,937
brookite	romboédrico	0,5436	0,9166	0,5135

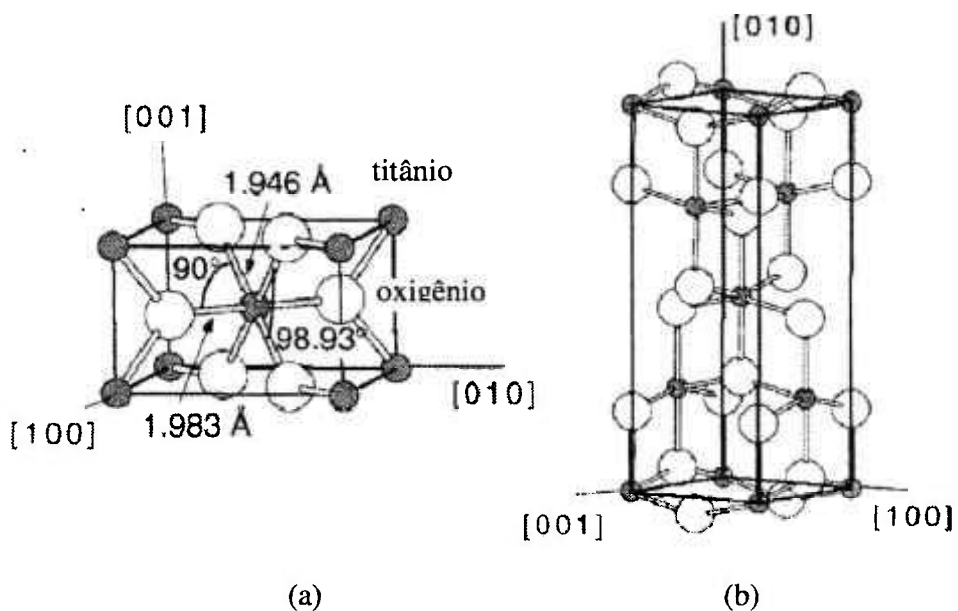


Figura 2.1.3.1. Estruturas do rutilo (a) e anatásio(b)³⁹

2.2. A estabilização de cerâmicas à base de zircônio

Em 1975, Garvie e colaboradores⁴² associaram o polimorfismo da zircônia a um mecanismo de reforço onde a adição de cálcia à zircônia estabiliza as estruturas tetragonal e cúbica à temperatura ambiente. Ao ser submetida a uma tensão, as partículas tetragonais dispersa na matriz cúbica se transformam em monoclinica absorvendo a energia de deformação provocada pela tensão. Estudos posteriores possibilitaram uma melhor compreensão deste mecanismo de reforço por transformação⁴³ e outros mostraram que propriedades mecânicas superiores podiam ser obtidas ao se estabilizar totalmente a fase tetragonal⁴⁴.

O processo de estabilização é consequência do singular comportamento químico e do caráter das ligações do zircônio. A partir da sua localização na tabela periódica, a valência do íon zircônio deveria ser +4 e seu número de coordenação máximo seria 8. No entanto, o zircônio dificilmente forma um íon monoatômico na forma Zr^{4+} à temperatura ambiente. Blumenthal²⁹ afirma que átomos de zircônio não cedem elétrons, de forma que nunca exibem estruturas com cargas positivas, mas aceitam elétrons, formando redes com cargas negativas. Também ressalta que o zircônio não forma ligações com outros átomos por atração eletrostática a uma distancia característica, fato típico nos elementos que formam ligações iônicas. Sidgwick⁴⁵ sugeriu que o átomo de zircônio não é suficientemente grande para a ionização quádrupla e Mathieu⁴⁶ supôs que compostos de zircônio não poderiam existir na forma de íons, mostrando seu caráter não iônico. Estudando o comportamento das ligações químicas da zircônia em meio aquoso, Cotton and Wilkinson⁴⁷ propuseram que o zircônio não forma complexos catiônicos e consideraram também que a forma $Zr(OH)_4$ de fato não existe. Na realidade, a forma correta seria $ZrO_2.nH_2O$, e que sais simples de zircônio devem ser considerados como moléculas covalentes. As considerações acima indicam que de fato átomos de zircônio em solução formam complexos, compostos polinucleados e polímeros nos quais as ligações são principalmente covalentes.

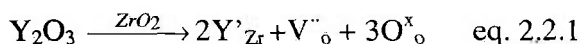
O caráter fortemente covalente⁴⁸ das ligações Zr-O determina um elevado grau de orientação e faz com que o número de coordenação 8 seja inadequado à temperatura ambiente em função do pequeno raio iônico do zircônio. Como consequência, a sua forma estável à temperatura ambiente é a estrutura monoclinica com número de coordenação 7, enquanto na

fase tetragonal o número de coordenação do zircônio é 8 em uma estrutura distorcida. Por sua vez, a fase cúbica tem a estrutura da fluorita (CaF_2) em um arranjo regular com todas as distâncias Zr-O iguais e número de coordenação igual a 8, como apresentado na Figura 1.1.1.1.

Desta forma, a retenção das estruturas tetragonal ou cúbica, à temperatura ambiente, não é favorecida tendo em vista que a rede catiônica é tencionada e apresenta excesso de oxigênio. A adição de dopantes com características apropriadas, no entanto, pode criar as condições necessárias para se acomodar estas tensões e atingir a estabilização.

Estes dopantes, na forma de óxidos de metais como o CaO , Y_2O_3 , CeO_2 e outros, podem introduzir vacâncias de oxigênio para compensar diferenças na valência ou aliviar as tensões como efeito de alterações estruturais decorrentes de diferenças nos tamanhos e de sua coordenação com o oxigênio.

Para ilustrar a criação de vacâncias de oxigênio, apresenta-se o exemplo da adição de ítria em cerâmicas de zircônia, em reação que pode ser descrita utilizando a notação Kroger-Vink⁴⁹, como se segue:



onde:

Y'_{Zr} representa o íon de ítria que substitui o de zircônio na rede cristalina da zircônia,

V''_{O} representa a vacância de oxigênio criada para compensar a diferença nas valências entre os cátions¹ e

$3\text{O}^{\text{x}}_{\text{O}}$ representa o ânion de oxigênio, de carga efetiva nula, ocupando um sítio da rede.

Para cada molécula de Y_2O_3 que substitui uma de ZrO_2 , é criada uma vacância de oxigênio.

A estrutura da zircônia estabilizada é fortemente dependente do tamanho do dopante. Dopantes com raio iônico maior do que o do zircônio, como o ítria, adotam a estrutura da zircônia em termos de distância dopante-oxigênio e dopante-cátion. Baseados em estudos

utilizando EXAFS (*extended x-ray absorption fine structure*), Li e colaboradores⁶ sugerem que o ítrio assume o número de coordenação 8, quando em solução sólida com o zircônio. Nestas condições tem completada a sua camada de valência e apresenta a mesma estrutura da rede matriz, o que permite que a vacância de oxigênio criada possa se localizar próxima ao zircônio.

A presença de vacâncias de oxigênio na camada mais próxima, associada à presença do dopante, reduz o número de coordenação médio do zircônio de 8 para valores próximos de 7, similar ao da fase monoclínica. Desta forma, quando se adiciona dopante em quantidades que resultem em concentração de vacâncias relativamente baixa, pode-se estabilizar a estrutura tetragonal, enquanto se a concentração de vacâncias é suficientemente alta, pode-se estabilizar a estrutura cúbica⁵⁰.

Dopantes trivalentes com raio iônico menor do que o zircônio, como o Cr^{3+} e Fe^{3+} substituem o zircônio aleatoriamente e adotam número de coordenação 6, e competem com o zircônio pela vacância de oxigênio. Como consequência, somente cerca da metade das vacâncias produzidas ficam disponíveis e a formação da fase cúbica é pelo menos duas vezes mais difícil do que com dopantes maiores e a fase tetragonal é aparentemente menos estável⁷.

No caso de dopantes tetravalentes, não há criação de vacâncias de oxigênio e o processo de estabilização é atingido pelo alívio das tensões internas. Dopantes tetravalentes com raio iônico maior do que o do zircônio, como o Ce^{4+} , de forma similar aos demais dopantes, adotam a estrutura do zircônio. Por serem maiores, ficam comprimidos e tendem a dilatar a rede catiônica, fato este que reduz a superpopulação de oxigênio e, portanto, aumenta a estabilidade da fase tetragonal devido à diminuição das forças de tensão. A estabilização da fase cúbica só é possível quando a concentração de dopantes é alta o suficiente (acima de 18 mol%) para formar regiões de domínio cúbico, pelo fato da céria apresentar esta estrutura. Dopantes tetravalentes com raio iônico menor do que o do zircônio, como o Ge^{4+} ficam dilatados na rede catiônica do zircônio, e o seu mecanismo de estabilização baseia-se, aparentemente, na ordenação de cátions. O cátion Ge^{4+} induz, através de um ordenamento, a formação de estruturas como o Zr_3GeO_8 , que favorecem o aumento da tetragonalidade, aliviando as forças de tensão e a superpopulação de oxigênio de modo a aumentar a estabilidade da estrutura tetragonal. Acredita-se que este mecanismo seja aplicável a todos os

dopantes tetravalentes com raio iônico similar, entre eles o titânio, cuja influência, quando em solução sólida com o zircônio é de especial interesse no presente trabalho⁷.

2.3. As relações entre os constituintes da cerâmica.

2.3.1. O sistema ZrO_2 - Y_2O_3

O diagrama de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 tem sido estudado por muitos pesquisadores^{51,52}. O diagrama proposto por Scott⁵³, apresentado na Figura 2.3.1.1, é

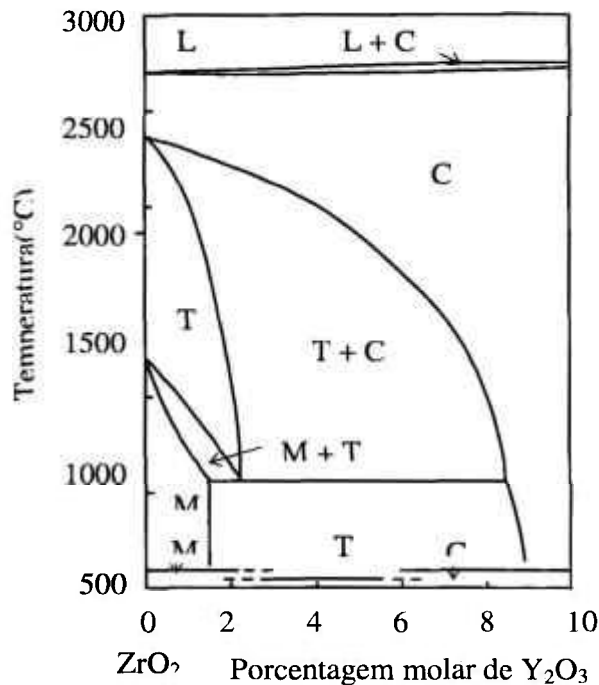


Figura 2.3.1.1. Diagrama de fases proposto por Scott⁵³ do sistema zircônia-ítria na região rica em zircônio, onde M,T e C representam as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, respectivamente.

normalmente aceito como representativo do sistema, visto que seus resultados qualitativos concordam com os demais, embora apresente alguma discrepância de ordem quantitativa. O aspecto mais relevante observado neste diagrama é o abaixamento da temperatura de transição entre as fases tetragonal→monoclínica e cúbica→tetragonal, determinantes na retenção destes à temperatura ambiente.

2.3.2. O sistema ZrO_2 - TiO_2

O sistema zircônia-titânia tornou-se objeto de interesse, recentemente, em razão das propriedades do titanato de zircônio, pelas suas aplicações em dispositivos elétricos e ópticos, como capacitores, sensores piezoelétricos, motores ultrassônicos e ressonadores dielétricos para microondas, além das aplicações usuais como material refratário, pigmentos de alta temperatura e catalisadores. O titanato de zircônio é sintetizado em altas temperaturas a partir de óxidos de titânio e zircônio, formando $ZrTiO_4$, que cristaliza na estrutura ortorrômbica do tipo α - PbO_2 (Pbcn)⁵⁴ e $Zr_5Ti_7O_{24}$ (Pbcn)⁵⁵. Todavia estas cerâmicas apresentam uma cinética de transição de fases extremamente lenta, demandando longos períodos de tratamento térmico para atingir o equilíbrio destas fases, mas que tem como outra consequência a sua decomposição parcial em ZrO_2 monoclínica e TiO_2 . Um diagrama de fases ainda incompleto, do sistema zircônia-titânia, revisto por McHale⁵⁶, é apresentado na figura 2.3.2.1, com a ressalva de que as relações de fases indicadas ainda precisam de confirmação experimental. McHale⁵⁶ mostrou que adições de ítria em baixas concentrações (da ordem de 0,5 mol%) aumenta significativamente a cinética destas reações e estabiliza as fases de titanato ricas em zircônio, como o $ZrTiO_4$ existindo uma fase de $ZrTi_2O_6$ estável a baixas temperaturas.

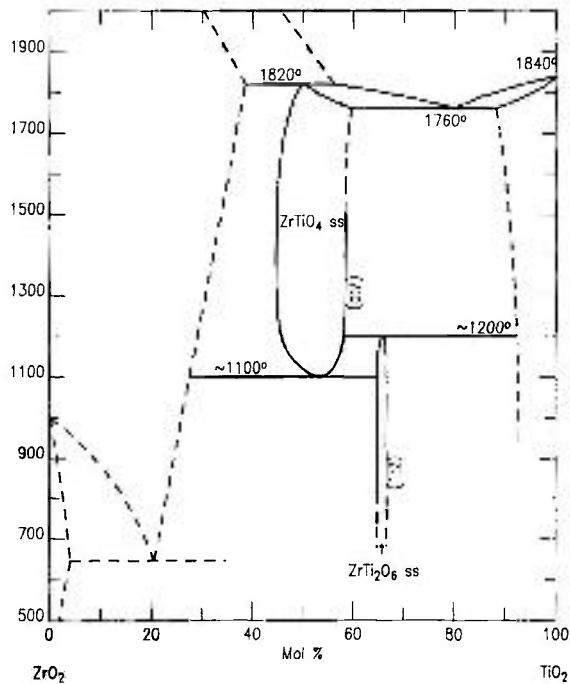


Figura 2.3.2.1. Diagrama de fases do sistema zircônia-titânia, revisado por McHale⁵⁶.

2.3.3. O sistema ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂

As propriedades das cerâmicas deste sistema ternário a colocam como candidato para uma série de aplicações tecnológicas, como separadores de gás oxigênio⁵⁷, catalizadores que atuam por promoção eletroquímica²⁰ e, principalmente, como anodo para células a combustível^{58,59}. Para esta última aplicação, uma revisão do tema é apresentada no capítulo 2.5.

As primeiras investigações envolvendo o sistema zircônia-ítria-titânia visavam estudar o efeito da titânia como aditivo de sinterização para cerâmicas de zircônia estabilizada. Radford e Bratton⁶⁰ concluíram que a adição de 5 mol% de titânia melhora a sua sinterização,

aumentando a densidade e o tamanho de grãos por meio de um mecanismo de sinterização em fase líquida. Tsukuma e colaboradores^{61,62} também utilizaram a titânia como dopante para a preparação de cerâmicas translúcidas de zircônia estabilizada com ítria.

Também são reportados estudos empregando estas cerâmicas ternárias para aplicações estruturais^{21,22,63} e aplicações elétricas. Neste último caso, o interesse deriva de estudos do efeito da adição de dopantes tetravalentes na condutividade iônica em soluções sólidas de zircônia na fase cúbica.

Calès e Baumard¹⁸, estudando o sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 , observaram um decréscimo da condutividade iônica das cerâmicas ZrO_2 - Y_2O_3 com a adição de pequenas quantidades de céria e puderam detectar o surgimento de condutividade mista, iônica e eletrônica. Posteriormente, determinou-se que o dopante mais adequado para esta finalidade é a titânia^{64,65}.

Na figura 2.3.3.1 apresenta-se o diagrama de fases determinado experimentalmente por Feighery e colaboradores⁶⁶ para o sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 a 1500 °C, que encontraram regiões com as fases cúbicas da zircônia e da ítria, tetragonal da zircônia, a fase rutilo da titânia, titanato de zircônio, os compostos $Y_2Ti_2O_7$ e Y_2TiO_5 , além de regiões com duas e três fases.

A observação das estruturas cristalinas de cerâmicas de zircônia pode ser feita, por difração de raios X e de nêutrons, sendo também em alguns casos utilizada a espectroscopia Raman⁶⁷. A identificação e quantificação das estruturas monoclinica (M), tetragonal (T) e cúbica (C) no caso das técnicas de difração, pode ser feita usando o método dos polimorfos⁶⁸ ou o método de Rietveld^{69,70}.

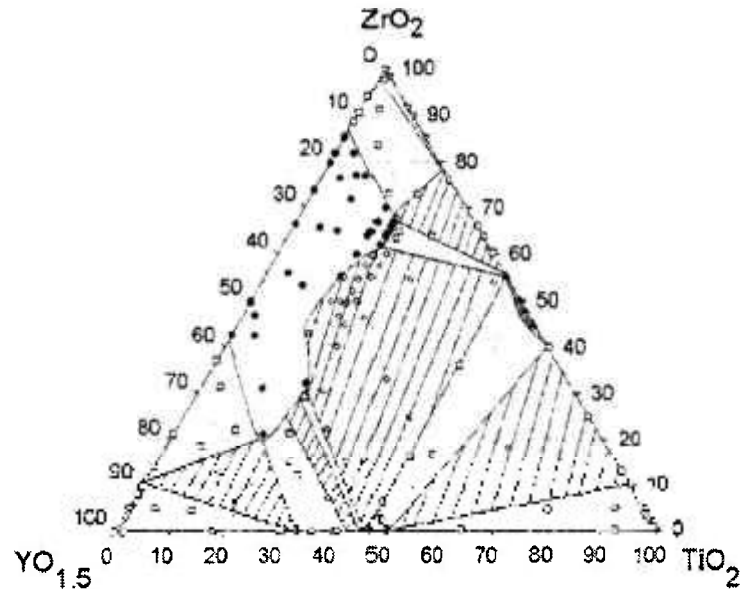


Figura 2.3.3.1. Diagrama de fases do sistema zircônia-ítria-titânia a 1500 °C, determinado por Feighery⁶⁶ mostrando: ●-zircônia cúbica, ▼-zircônia tetragonal, ◆-ítria cúbica, ▲-ZrTiO₄, ⊖-Y₂Ti₂O₇, ○ Y₂TiO₅, △ rutilo, □ duas fase, ◇ três fases.

O método dos polimorfos é baseado na medida das intensidades de reflexões selecionadas, no caso das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica, do plano {111}, para valores de 2θ em torno de 30°, para radiação CuKα. A quantificação da fase monoclinica (X_m) é dada pela relação:

$$X_m = \frac{I(111)_M + I(111)_M}{I(111)_M + I(111)_M + I(111)_{C,T}} \quad (\text{eq. 2.3.1})$$

Para a determinação das fases tetragonal e cúbica, geralmente é necessário utilizar reflexões de planos com ângulos de difração mais altos, preferindo-se, geralmente o pico

{400}, cuja intensidade é relativamente baixa além de apresentar interferência devido à superposição dos picos. Nestes casos, é preferível utilizar o método de Rietveld, que oferece a vantagem de analisar o padrão de difração em toda a sua amplitude, em lugar de poucas reflexões, permitindo a aquisição de informações mesmo em casos não resolvidos pelo método dos polimorfos.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração a partir de dados cristalográficos e a sua comparação com padrões obtidos experimentalmente. Este procedimento é chamado de refinamento e se refere ao ajuste dos parâmetros utilizados no cálculo do modelo estrutural, e é conduzido pela minimização das somas das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração, utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Desta forma, o problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo a obtenção do máximo de informações do padrão de difração.

Os parâmetros considerados podem ser estruturais (posições atômicas, parâmetros de rede, fatores de ocupação e outros) ou relacionados à largura à meia altura, assimetria e orientação preferencial.

Os requisitos para se atingir um refinamento de melhor qualidade são a determinação de um padrão de difração experimental com medidas precisas de intensidade dadas em intervalos 2θ , um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg. A qualidade do refinamento e a concordância entre o perfil calculado e observado são avaliadas pela análise dos resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades calculadas e observadas.

A aplicação do método de Rietveld permite que:

- a estrutura cristalina e os parâmetros do perfil de difração sejam refinados simultaneamente, de forma que o ajuste seja feito automática e dinamicamente;
- todas as reflexões do padrão de difração são incluídas na análise, de forma que os resultados sofrem menor influência dos efeitos de extinção e orientação preferencial, que tendem a afetar apenas algumas reflexões mais intensas;
- a contagem de fundo é determinada com maior precisão pelo ajuste polinomial em todo o padrão;

- as quantidades relativas das fases em uma mistura são calculadas a partir dos seus fatores relativos de escala, utilizando expressões mais simples e
- valores absolutos das composições mássicas dos componentes podem ser obtidos com a utilização de padrões internos.

2.4. Propriedades das cerâmicas de zircônia estabilizada.

2.4.1 Propriedades mecânicas

A mudança de volume, que ocorre durante a transformação de fase tetragonal/monoclínica, e as forças de tensão que causam a instabilidade das cerâmicas de zircônia pura, podem ser direcionadas, por meio da estabilização, a exercer uma oposição à abertura de trincas e agir para aumentar a resistência à sua propagação. Como resultado, cerâmicas de zircônia estabilizada podem desenvolver propriedades significativamente superiores a partir de dois diferentes mecanismos: a *transformação de fase induzida por tensão*¹ e a *formação de microtrincas*³.

2.4.1.1. Transformação induzida por tensão.

A comprovação experimental da transformação induzida por tensão é feita por meio de diversas técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e outras, em que se observam que muitos grãos tetragonais na superfície de fratura de cerâmicas de zircônia na fase tetragonal se transformam na fase monoclínica. Estas observações implicam que as tensões associadas à propagação da trinca induzem a transformação de fase e conduzem a um aumento na resistência mecânica. A propagação de uma trinca, como resultado da ação

de uma força aplicada, gera um campo de tensão ao redor da trinca, especialmente na sua ponta. Na zircônia estabilizada, estas tensões aliviam a pressão de confinamento da matriz cerâmica nas partículas tetragonais, que sob estas condições se transformam na simetria monoclinica, absorvendo a energia de propagação da trinca³³. Na figura 2.4.1.1.1 apresenta-se uma ilustração esquemática mostrando este mecanismo. A atuação deste mecanismo depende da existência de partículas tetragonais dentro de um tamanho crítico, se as partículas forem menores, elas não se transformam, e se forem maiores, se transformam espontaneamente.

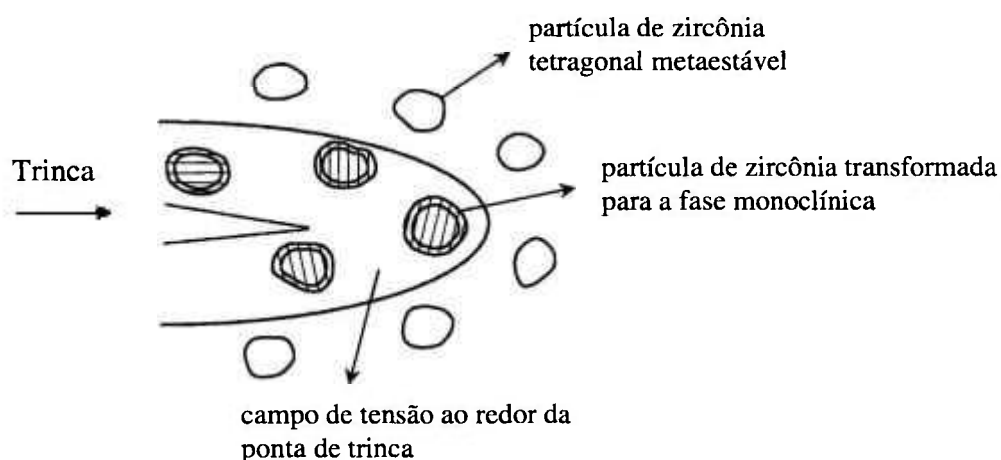


Figura 2.4.1.1.1. Ilustração esquemática mostrando o mecanismo de transformação induzida por tensão³.

Lange⁷¹ demonstrou que o tamanho crítico pode ser estimado a partir da variação da energia de superfície e posteriormente, estudando o sistema zircônia-íttria⁷², mostrou que o tamanho crítico é função da concentração do dopante, variando de 0,1 a 1 μm com o incremento do teor de ítria de 1,5 a 3 mol%.

2.4.1.2. A formação de microtrincas

A formação de microtrincas ocorre como consequência da presença de grãos de zircônia na fase tetragonal confinados na matriz cerâmica, com um tamanho de partícula adequado para que ocorra a transformação de fase durante o seu processo de fabricação. A expansão volumétrica associada induz, ao redor da partícula, um estado de tensão e compressão, que é responsável pela formação de microtrincas, em regiões de baixa tenacidade, como os contornos de grãos. Durante a propagação de uma trinca crítica, a energia de propagação é defletida para estas microtrincas, sendo atenuada ou mesmo absorvida neste processo⁵¹. Na Figura 2.4.1.2.1 é apresentada uma representação esquemática deste mecanismo, que é geralmente associado a aumento da tenacidade e melhoria na resistência ao choque térmico da cerâmica.

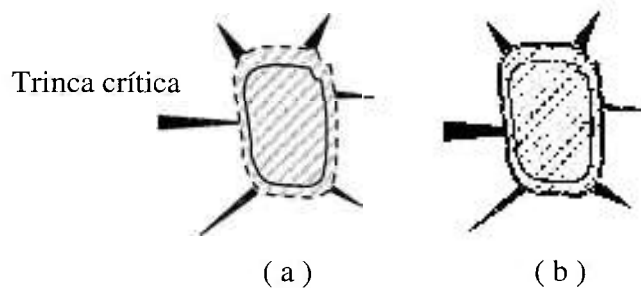


Figura 2.4.1.2.1. Diagrama esquemática mostrando a ação de uma trinca crítica em uma partícula de zircônia transformada com microtrincas (a) e a deflexão e absorção da energia de propagação da trinca (b)³.

2.4.2. Propriedades elétricas.

2.4.2.1. A condução iônica nas cerâmicas de zircônia estabilizada.

Conforme já descrito anteriormente, a incorporação de cátions di ou trivalentes em soluções sólidas de zircônia resulta na criação de vacâncias de íon oxigênio na sub-rede do oxigênio para manter a neutralidade elétrica, que desempenham um importante papel na estabilização da zircônia, principalmente da fase cúbica e na condução de íons oxigênio. Para estas finalidades, podem ser empregados óxidos de metais como o CaO, MgO, Gd₂O₃, Sc₂O₃, Y₂O₃ e outros, sendo este último um dopante particularmente efetivo e o mais empregado^{73,74}.

O transporte de íons oxigênio pela rede cristalina das cerâmicas de zircônia baseia-se no fato de que as vacâncias são sítios preferenciais para a ocupação por íons oxigênio e que a sua mobilidade em altas temperaturas possibilita a difusão dos íons por saltos entre sítios de oxigênio vizinhos mais próximos⁷⁵.

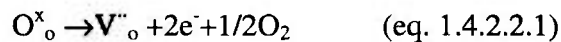
A condutividade mais elevada é obtida quando o dopante é adicionado na quantidade mínima para estabilizar a fase cúbica. Estudos com simulações moleculares dinâmicas (MDS - *molecular dynamics simulations*) sugerem que os dopantes, quando estão próximos entre si, podem se associar e aprisionar vacâncias de oxigênio. Estas associações aumentam em número e tamanho com o aumento da concentração de dopantes, e que quanto maior a quantidade e tamanho destas associações, maior a quantidade de vacâncias aprisionadas, sendo este mecanismo responsável pelo decréscimo da condutividade em concentrações elevadas de dopantes⁷⁶.

Estudos recentes enfocam a formação de associações entre as vacâncias de oxigênio nas cerâmicas deste sistema em temperaturas abaixo de 900 °C, em um mecanismo chamado de regime associado⁷⁷. Alguns autores propõem que abaixo de 700 °C, todas as vacâncias estão associadas, de modo que a energia de ativação para o processo de condução precisa considerar as energias de associação das vacâncias e de migração das espécies iônicas e em

temperaturas acima de 900 °C, assume-se que todas as vacâncias são livres e portanto a energia de ativação está somente associada à energia de migração⁷⁸.

2.4.2.2. A condutividade mista.

O óxido de titânio é um condutor eletrônico e forma solução sólida, dentro de uma faixa limitada, com a zircônia.⁶⁴ Em baixas pressões parciais de oxigênio, a seguinte reação ocorre em cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e titânia.



O excesso de elétrons produzido não constitui uma banda de condução, mas são aprisionados pelo íon Ti^{4+} alterando seu estado de valência, como se segue:



O elétron aprisionado pode saltar entre íons titânio adjacentes em um mecanismo de condução eletrônica conhecido como “*small polaron*”⁷⁹, que ocorre quando elétrons ou vacâncias podem ser aprisionados em um sítio, devido a uma polarização e a conseqüente distorção de rede induzida pela carga. Os elétrons com o campo de polarização podem ser considerados uma quase-partícula, que é comumente chamada de polaron. Se as dimensões do polaron são menores que o parâmetro de rede, ele é chamado de “*small polaron*”⁸⁰. Alguns autores sustentam que no sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ não há evidência clara para este mecanismo²⁴, enquanto outros propõem o mecanismo conhecido como “*large polaron*”²³.

A condutividade iônica nas cerâmicas do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ diminui com o aumento dos teores de titânia. Esta diminuição é atribuída ao efeito da diluição causado pela adição de titânia que, no entanto, só poderia justificar uma pequena parte desta diminuição. Entre as hipóteses para justificar o decréscimo global da condutividade, alguns autores o

atribuem à formação de regiões de domínios tetragonais em cerâmicas de zircônia na fase cúbica²³, ao aprisionamento de vacâncias de oxigênio pelo dopante²⁴ e à formação de associados entre o titânio e as vacâncias²⁶.

Alguns autores comprovaram, recentemente, a condutividade mista no sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ e propõe a adição de escândia (Sc_2O_3) para manter elevada a condutividade iônica⁸¹. Outros trabalhos compararam o sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ com outros sistemas semelhantes ($ZrO_2-Y_2O_3-Nb_2O_5$, $ZrO_2-CaO-Nb_2O_5$, $ZrO_2-CaO-TiO_2$ e $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$)⁵⁹, concluindo que o sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ apresenta o melhor desempenho para condução mista⁵⁹. Avaliaram também a adição de NiO e TiO_2 à zircônia estabilizada com ítria, concluindo que as cerâmicas do sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ apresentam o conjunto de propriedades elétricas mais indicado para utilização como no anodo e que apresenta superiores propriedades mecânicas, que possibilitam a construção de células suportadas pelo anodo⁵⁸.

2.4.2.3. A caracterização das propriedades elétricas de materiais cerâmicos

A caracterização elétrica de um material, consiste, geralmente, na avaliação de sua condutividade (σ) ou resistividade (ρ) elétrica. No caso de amostras homogêneas e de geometria simples, a medida da condutividade ou da resistividade elétrica pode ser realizada pela determinação da resistência (R), uma vez que a relação entre essas propriedades é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{A} \quad \text{Eq. 1.4.2.2.3}$$

e

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{Eq.1.4.2.2.4}$$

onde: L = espessura da amostra e

Para condutores iônicos (eletrólitos), a determinação de R é realizada utilizando-se células galvânicas, constituindo um arranjo eletrodo-eletrólito-eletrodo. No caso de eletrólitos sólidos, os eletrodos, geralmente metálicos, são depositados sobre as faces paralelas de uma amostra de geometria definida. A determinação da resistência é feita aplicando-se um estímulo elétrico (tensão ou corrente) às faces dos eletrodos e observando-se o sinal resposta (corrente ou tensão resultante). Vários fenômenos contribuem para esta resposta, quando um sinal elétrico atravessa a célula: o transporte de elétrons nos eletrodos, a transferência de elétrons nas interfaces eletrodos-eletrólito e o fluxo de íons no interior do material. O fluxo de corrente depende da resistência dos eletrodos e do eletrólito e das velocidades de transferência de carga nas interfaces eletrólito-eletrodo. Em sólidos cristalinos, regiões como contornos de grão, segunda fase ou poros podem oferecer uma resistência adicional ao fluxo de corrente⁸³.

A corrente resultante equivalerá à resposta global da célula, incluindo todos os fenômenos acima relacionados, quando se aplica um sinal contínuo (técnicas *dc*) às extremidades da célula galvânica. Por sua vez, a aplicação de um sinal alternado (técnicas *ac*) permite a separação das diferentes respostas relativas ao eletrólito e aos eletrodos⁸³.

A utilização da técnica *ac* de espectroscopia de impedância, em particular, permite separar as contribuições individuais das várias polarizações, de volume e de interface que ocorrem no eletrólito, pois estas contribuições podem ser separadas nos domínios de frequência⁸³.

As medidas consistem na aplicação de uma tensão senoidal, em frequências variáveis, ao eletrólito, recoberto pelos eletrodos, registrando-se a corrente resultante desta perturbação. Como a impedância é uma grandeza vetorial caracterizada por seu módulo $|Z(\omega)|$, dado pela razão entre as amplitudes da tensão e da corrente e pelo seu ângulo de fase $\theta(\omega)$, os resultados de impedância são, em sua grande maioria, apresentados pela representação gráfica no plano complexo, com a parte real (Z') em x e a parte imaginária (Z'') em y. Nesta representação, ω é a frequência angular da perturbação, dada por:

$$\omega = 2\pi f.$$

onde: f=frequência

O transporte de cargas em cerâmicas policristalinas em condições de corrente contínua é impedido por vários fatores, sendo os principais a resistência usual do grão, chamada também de resistência intragranular, e a resistência devida à presença do contornos de grãos^{82,83}. Bauerle⁸⁴, em 1969, estabeleceu que através da representação gráfica da parte imaginária da admitância contra a parte real, são obtidos semicírculos distribuídos ao longo de uma frequência variável, que permitem isolar as contribuições dos componentes da cerâmica. Posteriormente, tornou-se mais comum a utilização do seu inverso, a impedância por possibilitar uma relação mais direta entre o espectro e o circuito.

A interpretação de espectros de impedância requer a utilização de modelos. Deste modo, assumindo-se que a microestrutura de uma cerâmica policristalina pode ser representada por um arranjo de blocos alternados de grãos e contornos de grãos, conforme ilustração apresentada na figura 2.4.2.3.1 (a), pode ser empregado o modelo em série, proposto por Bauerle⁸⁴ (b). Neste modelo, existem regiões em que o contorno de grãos estabelece um bom contato intergranular, e é apropriado quando o contorno de grãos é coberto quase completamente por uma segunda fase. No modelo de Schouler (c), a migração do oxigênio é dividida por dois caminhos, um dos quais é bloqueado capacitivamente⁸³.

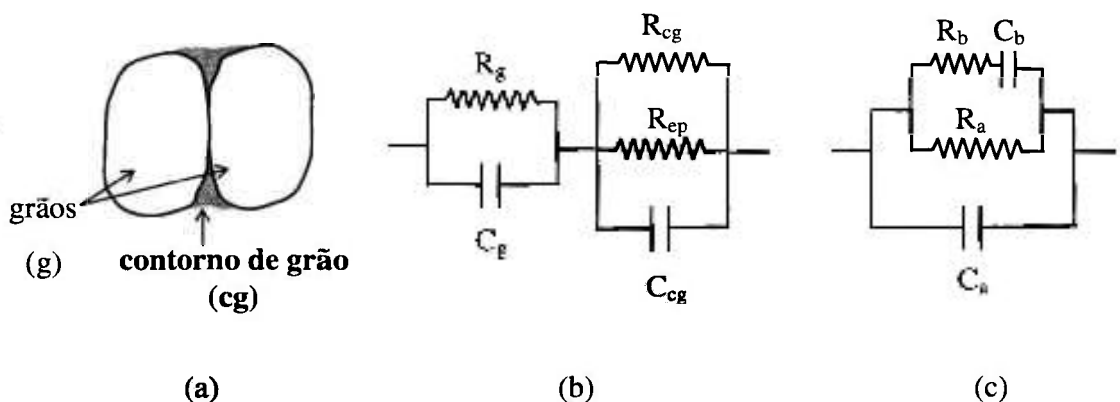


Figura 2.4.2.3.1. Ilustração esquemática mostrando em (a) grãos separados por uma segunda fase descontínua no contorno de grão; (b) circuitos equivalentes em série de acordo com o modelo de Bauerle; (c) circuito elétrico equivalente segundo Schouler⁸³.

Para simular o funcionamento de um sistema, um modelo é proposto e escolhe-se um circuito elétrico equivalente, consistindo de arranjos em série de capacitores e resistores em paralelo. Os parâmetros deste circuito podem ser estimados e comparados àqueles obtidos experimentalmente. Os diagramas de impedância característicos dos materiais cerâmicos policristalinos são constituídos de semicírculos, que correspondem à resistividade intragranular nas frequências mais altas, à resistência devida à presença dos contornos de grãos em frequências intermediárias e a reações na interface eletrodo-eletrólito em frequências mais baixas. Na figura 2.4.2.3.2 apresenta-se ilustração esquemática mostrando o circuito equivalente (a) e um diagrama de impedância ideal contendo os três semicírculos (b). O diâmetro dos semicírculos corresponde ao valor numérico das respectivas resistências⁸⁵.

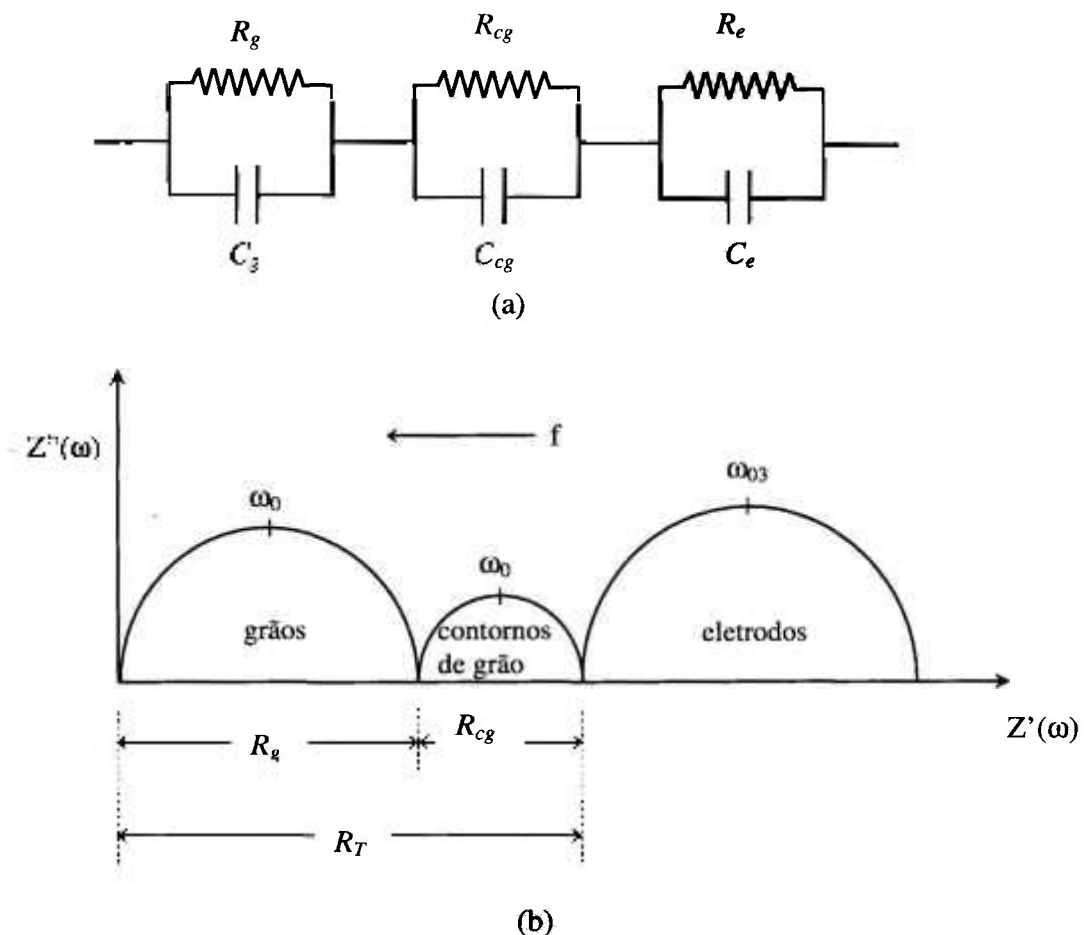
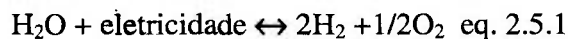


Figura 2.4.2.3.2. Circuito equivalente de um eletrólito cerâmico sugerido por Bauerle⁸⁴ (a) e diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos (b).

2.5. Células a combustível

As células a combustível são dispositivos que convertem a energia química, presente em combustível como o hidrogênio em energia elétrica, produzindo também calor e água como subprodutos. Esta conversão ocorre por meio de reações de oxidações eletroquímicas do combustível com o oxigênio do ar, e não está limitada pela regra de Carnot, pois ocorre diretamente, sem a necessidade da produção intermediária de energia térmica. As suas vantagens em relação a outros dispositivos conversores de energia são a elevada eficiência na conversão, possibilidade de construção modular, baixa emissão de poluentes, baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica e baixa restrição quanto à localização^{86,87}.

O primeiro relato de operação de uma célula de combustível foi feita em 1839 por Willian Grove⁸⁸. A descoberta foi baseada na reversibilidade termodinâmica da eletrólise da água, cuja reação é:



Grove teve sucesso em detectar corrente elétrica fluindo pelos condutores de uma célula eletrolítica ao inverter o seu funcionamento, suprindo seus eletrodos com hidrogênio e oxigênio.

Outros pesquisadores, como Mond e Langer^{88,89} desenvolveram, em 1888, células utilizando carvão e coque com combustível. Baur e Preis⁸⁹, em 1937, foram os primeiros a desenvolver células a combustível baseadas em materiais cerâmicos^{86,88}. Bacon⁸⁸, em 1954, desenvolveu células alcalinas e Weissbart e Ruka⁹⁰, em 1962, desenvolveram uma célula de combustível à base de zircônia estabilizada com cálcia.

Atualmente, diversos tipos de células a combustível estão sendo desenvolvidas, visando aplicações específicas, como por exemplo, células baseadas em eletrólitos de membranas trocadoras de prótons (*proton exchange membrane fuel cell - PEMFC*) para

aplicações automotivas⁹¹, células a combustível alcalinas (*alkaline fuel cell-AFC*) para o programa espacial norte-americano⁸⁸, células a combustível de óxidos sólidos (*solid oxide fuel cell – SOFC*) para sistemas estacionários de geração de energia⁹², entre outros.

As células a combustível de óxido sólido apresentam ainda, algumas características que as diferenciam dos demais tipos de células, como por exemplo, o uso de materiais não preciosos, o fato de não necessitar de líquidos e a estabilidade do eletrólito. A utilização de eletrólitos sólidos elimina os problemas de corrosão em materiais e de gerenciamento de eletrólitos. Além disso, as células a combustível de óxido sólido operam a altas temperaturas (>800°C), o que promove uma rápida cinética de reação e permite a reforma interna de hidrocarbonetos a serem usados como combustível, gerando também, como subproduto, calor que pode ser reaproveitado⁸⁶.

Deste modo, sistemas de geração de energia, baseados em células a combustível de óxido sólido, podem ser mais simples e eficientes do que aqueles que utilizam outras tecnologias. Adicionalmente, por serem constituídas de componentes sólidos, podem ser conformadas em camadas muito finas e em configurações que não são viáveis em células a combustível à base de eletrólitos líquidos. Por outro lado, temperaturas elevadas de operação requerem materiais com especificações rigorosas. Os processos de fabricação das cerâmicas envolvidas precisam ser desenvolvidos para que apresentem o melhor desempenho possível nas suas propriedades elétricas e estruturais e ao mesmo tempo, permitam que os materiais sejam produzidos em configurações empilháveis⁸⁶.

Uma unidade de célula de combustível consiste, basicamente, de três partes, um eletrólito e dois eletrodos, o catodo e o anodo. Estes componentes geralmente são produzidos em uma variedade de formas geométricas, como placas e tubos de forma que suas superfícies tenham uma grande área de contato. A voltagem obtida por cada unidade é pequena, de forma que para aplicações práticas, várias unidades são empilhadas em série, fazendo-se a ligação entre células consecutivas através de um quarto componente chamado de separador bipolar ou interconector.

A figura 2.5.1 mostra um diagrama esquemático do princípio de operação de uma célula de combustível. O eletrólito, que deve ser impermeável aos gases, tem a função de separar os reagentes e permitir a passagem de um dos componentes, o íon oxigênio. O anodo é o componente onde o combustível é oxidado, e o catodo, onde o oxigênio é reduzido.

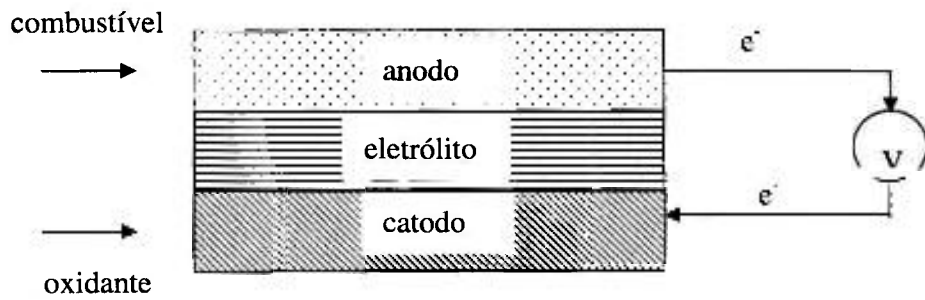


Figura 2.5.1. Diagrama esquemático do funcionamento de uma célula de combustível⁸⁶.

A figura 2.5.2 mostra um exemplo esquemático de uma unidade, que ao ser agrupada forma uma pilha de células a combustível.

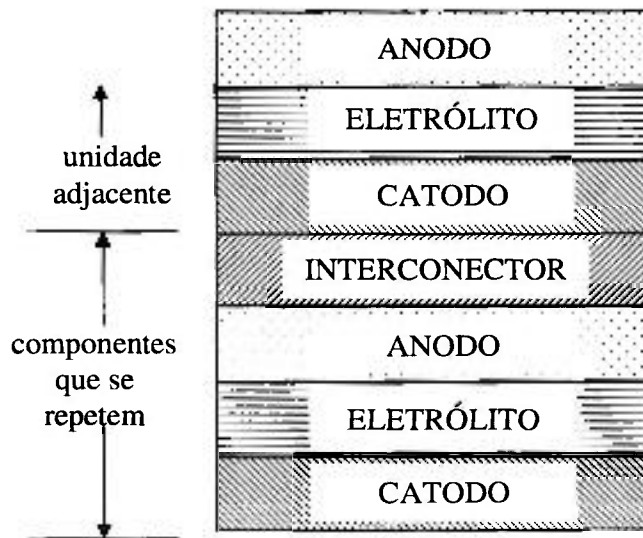


Figura 2.5.2. Componentes da célula de combustível que formam um conjunto unitário⁸⁶.

As reações que ocorrem durante o funcionamento das células a combustível são apresentadas na figura 2.5.3.

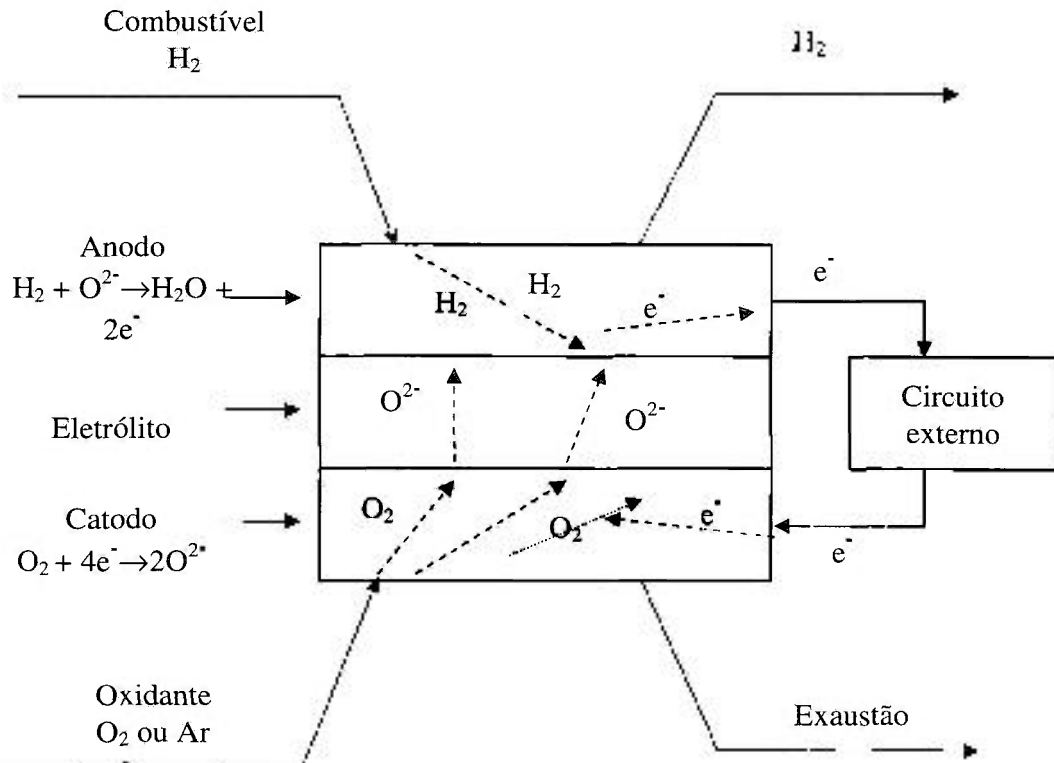
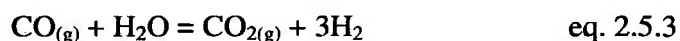
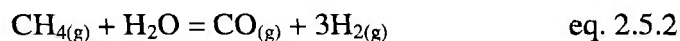


Figura. 2.5.3. Diagrama esquemático das reações envolvidas na célula a combustível⁸⁶.

Com relação à substituição de combustível, a utilização de hidrocarbonetos como o metano, provenientes de fontes como o gás natural, ou do etanol, proveniente do processamento de biomassa, são alternativas tecnologicamente importantes, em razão da disponibilidade, baixo custo, da importância estratégica destes combustíveis e da dificuldade de manuseio de pequenas quantidades de gás hidrogênio^{93,94,95}. A reação de reforma, quando se utiliza gás metano como combustível, é expressa pelas equações 2.5.2 e 2.5.3, que ocorrem associadas para promover a sua oxidação completa.



Ambas as reações são favorecidas em baixas pressões e temperaturas ao redor de 800°C.

Em células a combustível de baixa temperatura, a reforma deve ser realizada com aquecimento independente, em um sistema chamado reforma externa. Em células de alta temperatura, o combustível pode ser oxidado diretamente através de um processo eletroquímico denominado de reforma interna⁸⁶.

2.5.1. Propriedades requeridas e materiais para componentes de células a combustível

Os componentes da célula desempenham várias funções durante a sua operação, necessitando satisfazer alguns requisitos. Todos componentes precisam apresentar estabilidade de suas propriedades químicas e físicas frente ao ambiente de operação, compatibilidade química com os demais componentes, condutividade elétrica ou iônica e coeficiente de expansão térmica compatível com o conjunto da célula. Entre as propriedades específicas, podemos citar também que o eletrólito e o a interconector devem ser impermeáveis para prevenir a mistura dos gases reagentes, enquanto o anodo e o catodo devem ser porosos para permitir a passagem destes gases⁸⁶.

Adicionalmente, outras propriedades requeridas estão relacionadas ao fato que os componentes da célula devem apresentar os maiores valores possíveis de resistência mecânica e tenacidade à fratura, que a sua fabricação seja tecnicamente viável e seu custo o mais baixo possível⁸⁶.

A seguir são discutidos os principais materiais utilizados nos componentes da célula.

- **Eletrólito**^{86,89}: Os requisitos para o eletrólito estão relacionados à existência de condutividade iônica, para permitir alta mobilidade dos íons de oxigênio e estabilidade nos ambientes redutores e oxidantes presentes na célula. O material mais utilizado é a zircônia estabilizada, geralmente com ítria.
- **Catodo**^{86,89}: A exposição a ambientes oxidantes em altas temperaturas de operação (acima de 800°C), implica que apenas metais nobres ou óxidos condutores podem ser usados como material para os catodos. Devido ao elevado custos dos metais nobres, os óxidos têm despertado maior interesse. No momento, o manganito de lantânio (LaMnO₃) dopado com estrôncio é o material mais usado.
- **Interconectores**⁸⁶: Os requisitos para os materiais a serem usados nos interconectores incluem elevados valores de condutividade elétrica, estabilidade nos ambiente de operação e compatibilidade com os outros componentes da célula. O cromito de lantânio (LaCrO₃) é o material mais utilizado.
- **Anodo**^{86,89}: Na operação do anodo, o ambiente é redutor em razão da presença do combustível, gás hidrogênio, de forma que metais podem ser utilizados para esta finalidade. Níquel, cobalto e metais nobres são adequados e o primeiro é o mais usado em razão do menor custo.

No caso dos eletrodos contendo níquel, para manter a estrutura porosa, necessária ao transporte de gases, assim como para se obter as propriedades desejadas, este níquel deve estar disperso sobre um suporte cerâmico de zircônia estabilizada. A função da cerâmica é suportar e inibir a aglomeração das partículas metálicas e manter o coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula. Este material normalmente encontra-se na forma de um compósito metal-cerâmica ou “cermet”, representado como Y-CSZ / Ni.

As vantagens apresentadas pelo uso do compósito metal-cerâmica como anodo são o seu custo relativamente baixo, processo produtivo simples e a elevada atividade catalítica para a oxidação do hidrogênio. Esta reação de oxidação do hidrogênio ocorre somente em sítios ativos, nas regiões onde podem entrar em contato as três fases envolvidas no processo de oxidação, níquel metálico, eletrólito e gás, que pode ser chamada de contato das três fases (*three phase boundary – TPB*)^{86,96,97,98}. Em operações de células a combustível de alta

temperatura por longos períodos, ocorre uma degradação do desempenho da célula em razão da diminuição da área superficial ativa do anodo que ocorre devido à sinterização das partículas de níquel, diminuindo a área superficial⁹⁹. Outras desvantagens importantes do eletrodo fabricado com o compósito Y-CSZ / Ni são as perdas por polarização⁸⁶, associadas às reações eletroquímicas que ocorrem na interface entre o eletrodo e o eletrólito, e a deposição de carbono sobre o eletrodo, provocada pela atividade catalítica do níquel metálico no craqueamento de hidrocarbonetos. Isto significa que a oxidação direta de hidrocarbonetos não é viável em células com eletrodos fabricados do compósito de Y-CSZ / Ni. A incorporação de uma etapa adicional de processamento do combustível causa uma redução na eficiência e torna sua operação mais complexa⁸⁶.

Para contornar as restrições tecnológicas do emprego do anodo de Y-CSZ / Ni, está sendo estudado, como alternativa, a utilização de óxidos condutores mistos, como por exemplo ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 , que apresentam condutividade mista, tanto eletrônica quanto iônica com elevada mobilidade de elétrons e de íons oxigênio. Sob condições redutoras, o titânio pode mudar seu estado de valência de 4+ para 3+, disponibilizando elétrons e promovendo a participação da superfície do eletrólito no processo anódico da célula. Este efeito é interpretado como uma extensão da região de reação, onde as três fases estão em contato, devido à disponibilidade de portadores de carga móveis na superfície do eletrólito próximos às vacâncias de oxigênio²³. Como consequência da menor atividade catalítica no craqueamento de hidrocarbonetos e da elevada temperatura de operação, também se torna possível a reforma direta, aproveitando combustíveis como o metano e os componentes cerâmicos apresentam maior resistência à degradação do desempenho.

Recentemente, também tem sido observado um crescente interesse em SOFC suportadas pelo anodo, que apresentam um desempenho significativamente superior. A principal motivação para estes estudos são a redução de custos e o aumento da vida útil dos componentes da célula, viáveis com a redução da temperatura de operação de 950 °C para cerca 750 °C. No entanto, os processos químicos e de condução elétrica nas SOFC são fortemente ativadas termicamente, e a redução da temperatura implica em um aumento drástico na resistência interna da célula. Para atingir densidades de potência similares a 750 °C, busca-se reduzir a espessura do eletrólito (200 µm) a filmes de poucos micra. Isto requer que um dos eletrodos possa ser utilizado como suporte mecânico. Em células com geometria

planar, a utilização do anodo, quando comparado ao catodo, oferece vantagens em termos de custo, condutividade elétrica, resistência mecânica e menor complexidade nos processos de fabricação¹⁰⁰. Para a aplicação deste conceito, busca-se a fabricação de anodos com propriedades mecânicas superiores, tornando as cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 importantes candidatos para esta aplicação.

3. Procedimento experimental

3.1. Matérias-primas

As principais matérias-primas empregadas foram soluções de oxiclreto de zircônio, cloreto de titânio e cloreto de ítrio, cujos procedimentos de preparação são apresentados nas figura 3.1.1, a, b e c, respectivamente. A preparação da solução de oxiclreto de zircônio foi desenvolvida a partir da abertura do minério zirconita, implantada na Usina Piloto de Zircônio do IPEN. Para a preparação da solução de cloreto de ítrio, foi empregada a dissolução do óxido de ítrio PA, da Aldrich. A preparação da solução de cloreto de titânio foi adaptada a partir de um método analítico³⁰ e aprimorado neste trabalho, constituindo uma etapa fundamental para que o processo de co-precipitação pudesse ser empregado.

3.2. Preparação dos pós

Para a preparação dos pós cerâmicos foi adotada a rota da co-precipitação dos hidróxidos dos metais em meio amoniacal. As etapas que constituem este processo são apresentadas no fluxograma esquemático da figura 3.2.1 que também engloba as etapas de processamento e caracterização.

A etapa de co-precipitação consistiu, inicialmente, na mistura das soluções de partida nas proporções desejadas, mantendo-se a concentração de óxidos em cerca de 30 g/L. Para minimizar a segregação dos componentes, esta mistura foi adicionada, sob forte agitação, a uma solução aquosa de hidróxido de amônio 3 molar, de tal forma a manter o pH de precipitação em valores ao redor de 10.

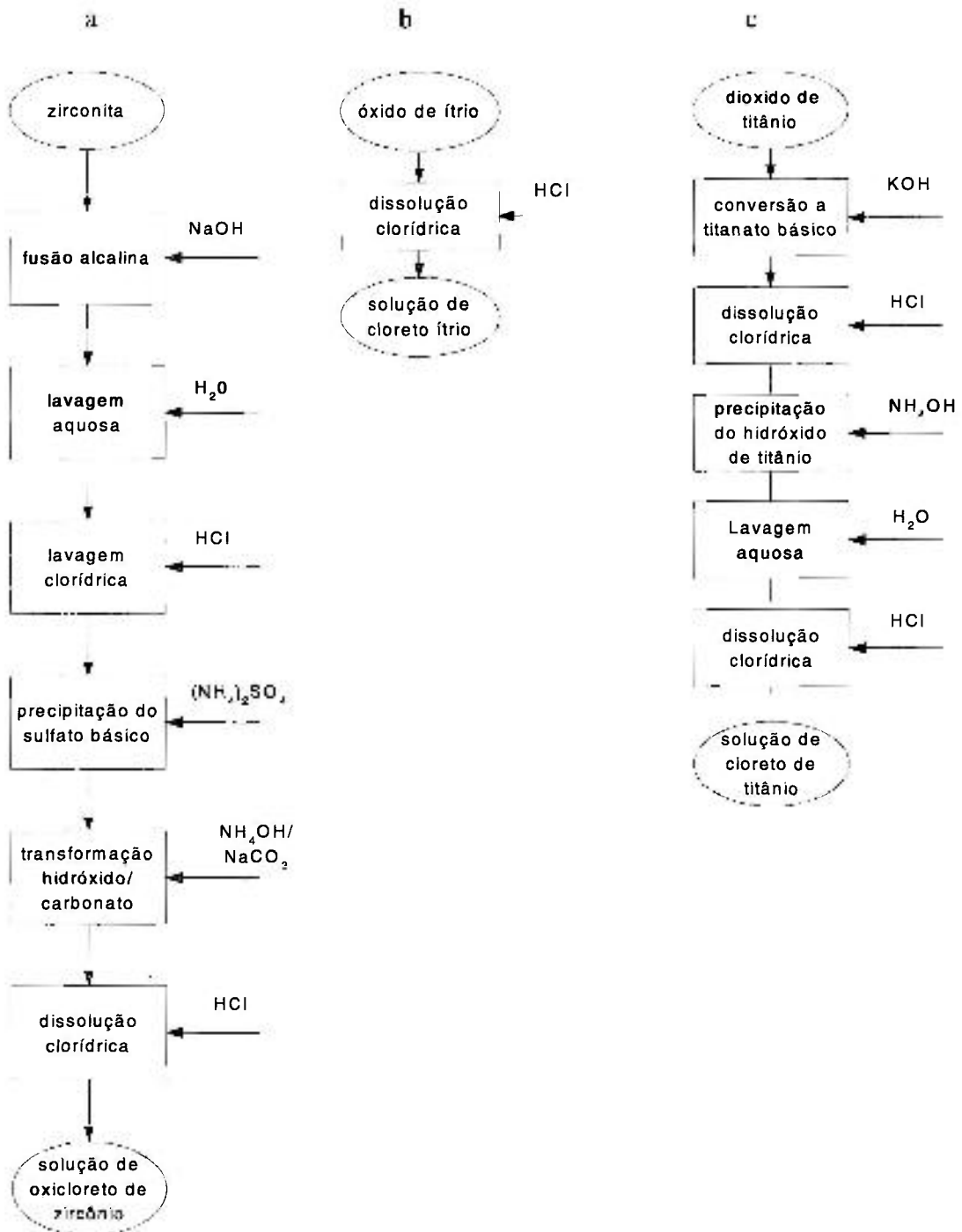


Figura 3.1.1. Fluxogramas esquemáticos dos procedimentos de preparação das soluções de oxicloreto de zircônio (a), cloreto de ítrio (b) e cloreto de titânio (c).

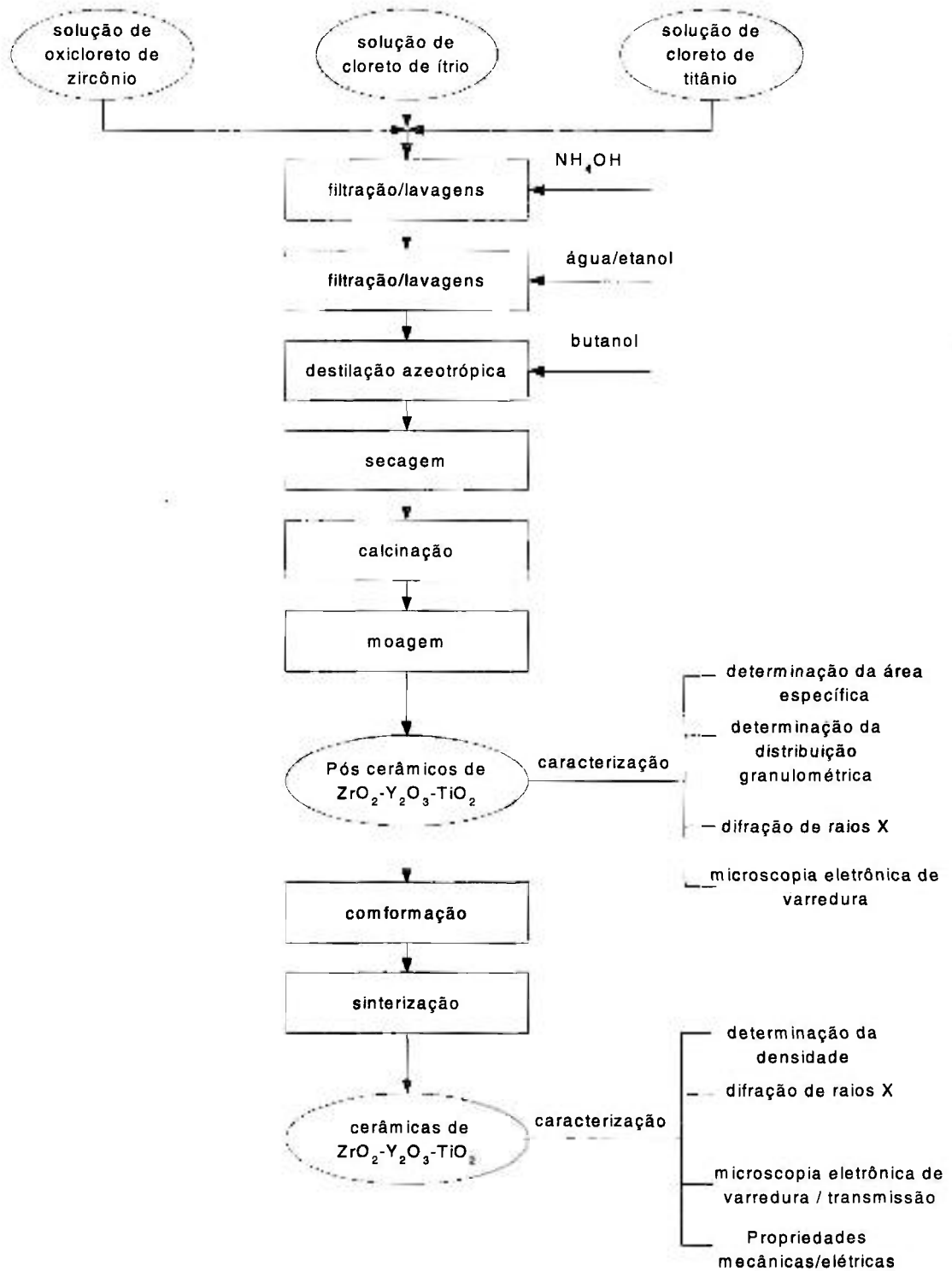


Figura 3.2.1. Fluxograma esquemático do procedimento empregado na síntese, processamento e caracterização das cerâmicas de $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$.

Forma-se um precipitado branco e gelatinoso que foi separado do sobrenadante por filtração e a seguir lavado com água destilada até que não foram detectados íons cloreto, cuja presença é deletéria para a densificação da cerâmica na etapa de sinterização¹⁰¹. O precipitado foi então tratado, sucessivamente, com etanol absoluto (99% CH₃CH₂OH) e com n-butanol (99,5 % CH₃(CH₃)₂CH₂OH). O tratamento com o etanol teve a finalidade de formar grupos etoxi na superfície dos precipitados, criando uma camada repulsiva e minimizando a ação de forças capilares, pontes de hidrogênio e cargas eletrostáticas, que atuam na superfície das partículas dos precipitados. Visou-se também dificultar a formação da ligação Zr-O-Zr, responsável pela formação de aglomerados fortes^{102,103,104}. Este tratamento se completa com a adição do n-butanol, que forma uma mistura azeotrópica com a água, com ponto de ebulição de 92,5 °C. A destilação desta mistura em um rotoevaporador, até a temperatura de ebulição do n-butanol, 117,5 °C, assegura a remoção da água residual¹⁰⁵, resultando em um pó fino que foi então seco em estufa a 80 °C por 24 horas e desagregado em almofariz de ágata.

Após calcinação a 800 °C por 01 hora, o pó foi submetido a moagem em etanol, utilizando-se meios de moagem de zircônia, seguida por uma nova etapa de secagem a 80 °C por 24 horas e desagregação em almofariz de ágata, resultando no pó cerâmico.

A composição das amostras foi definida com base nos resultados de solubilidade da titânia nas cerâmicas de zircônia, que segundo alguns pesquisadores^{66,106,107}, situa-se na faixa de 13 a 18 mol%. Desta forma, foram preparadas amostras fixando-se a relação zircônia/ítria em 3 e 9 mol%, denominadas, de série ZY3, que corresponde à zircônia estabilizada na estrutura tetragonal, e ZY9, cuja estrutura é predominantemente cúbica. Variou-se a concentração de titânia de 0 a 30 mol% na série ZY3 e 5 a 20 mol% na série ZY9. As composições estudadas e as codificações adotadas são apresentadas na tabela 3.2.1. Incluiu-se também uma amostra, ZT50, preparada pela mistura de zircônia/titânia na relação 1:1, apropriada para a formação do titanato de zircônio (ZrTiO₄)¹⁰⁸.

Tabela 3.2.1. Composição das amostras cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 preparadas.

Código da amostra	Composição (mol%)		
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	TiO ₂
ZY3	97	3	0
ZY3T5	92,15	2,85	5
ZY3T10	87,30	2,70	10
ZY3T15	82,45	2,45	15
ZY3T20	77,6	2,40	20
ZY3T30	67,9	2,10	30
ZY9	91	9	0
ZY9T5	86,45	8,55	5
ZY9T10	81,90	8,10	10
ZY9T15	77,35	7,65	15
ZY9T20	72,80	7,20	20
ZT50	50	0	50

3.3. Caracterização dos pós

A caracterização dos pós produzidos foi realizada utilizando-se as seguintes técnicas:

- Determinação da área específica por adsorção gasosa (BET), Analisador Quantachrome modelo Nova 1200.
- Distribuição granulométrica por difração a laser, granulômetro Cilas modelo 1064.

- Observação da forma e do estado de aglomeração das partículas por microscopia eletrônica de varredura, Microscópio Phillips modelo XL30.
- Observação da dimensão das partículas por microscopia eletrônica de transmissão, microscópio JEOL modelo 200-C.

3.4. Processamento cerâmico

Os pós cerâmicos foram conformados em matrizes cilíndricas utilizando uma prensa uniaxial e pressão de 100 MPa.

A condição de sinterização, otimizada em trabalhos anteriores para o processamento de cerâmicas de zircônia estabilizada com densidade relativa superior a 95%, é de 1500 °C por 01 hora^{12,35}. Por sua vez, para o processamento de cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 são reportadas investigações empregando temperaturas na faixa de 1350 a 1650 °C, por períodos mais longos^{24,25,27,26,81}. A definição das condições de sinterização utilizadas neste trabalho tem como base, além destas informações contidas na literatura, um estudo variando tempo e temperatura de sinterização. As sinterizações foram realizadas ao ar em um forno elétrico de alta temperatura, utilizando-se taxas de aquecimento de 10 °C. min⁻¹, até 800 °C, e de 05 °C.min⁻¹, até a temperatura final de sinterização.

3.5. Caracterização das cerâmicas

As técnicas e os ensaios empregados na caracterização das amostras sinterizadas são descritos a seguir.

- A densidade aparente das cerâmicas foi determinada utilizando uma técnica de imersão baseada no princípio de Arquimedes.
- A análise microestrutural das superfícies de fratura e polidas foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura Philips, modelo XL 30, e a distribuição dos elementos químicos determinada por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas de tamanho médio de grãos foram realizadas utilizando o programa Quantikov¹⁰⁹. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas, cortadas no sentido longitudinal sendo a superfície desbastada e polida com suspensões de diamante de 30, 15, 06 e 01 μm . Para a revelação dos contornos de grãos, foi realizado tratamento térmico a 1450 °C por 30 minutos.
- O microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM – 200 a 200 kV foi utilizado para uma caracterização detalhada da microestrutura, visando a observação das fases formadas nos grãos e contornos de grãos e a identificação das estruturas cristalinas. As amostras foram inicialmente cortadas na forma de lâminas, utilizando o equipamento Isomet com discos adiamantados, e a seguir cortadas na forma de discos de 3mm de diâmetro utilizando um cortador abrasivo tubular. A espessura dos discos foi reduzida utilizando-se suspensão de carbetto de silício em um desbastador dimpler. Este procedimento permite o afinamento inicial até cerca de 10 μm e a obtenção de superfície côncava, configuração necessária para o afinamento final até a perfuração de um orifício através da incidência de um feixe acelerado de íons argônio. As imagens destas amostras foram observadas nos campos claro e escuro e pela difração eletrônica da área selecionada. As análises das estruturas cristalinas e das orientações cristalográficas foram feitas utilizando-se o aplicativo DIFPAT, desenvolvido por Graham Carpenter e Laris Benkins no Metallurgical Laboratory – CANMET, em Ottawa, Canadá.

- Os padrões de difração das amostras na forma de pastilhas cilíndricas após polimento foram registrados em um difratômetro Rigaku modelo DMAX 2000, utilizando radiação $K\alpha_1$ do cobre, com passo de varredura de 0,02 graus e tempo fixo de contagem de 9 segundos em cada medida. A identificação, a quantificação das fases cristalinas assim como a determinação dos parâmetros de rede foram feitas utilizando o método de refinamento de Rietveld⁷⁰. Este método é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural, pela introdução direta dos dados cristalográficos, e é ajustado ao padrão observado experimentalmente, pelo método dos mínimos quadrados. A avaliação do progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado são feitas pela estimativa dos resíduos e dos indicadores de qualidade do ajuste. O índice de qualidade de refinamento, S^2 (GOF - goodness of fit indicator), apresentado na equação 3.5.1., é calculado pelo quociente dos resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades calculadas e observadas. O resíduo R_{WP} considera o erro, associado a cada valor da intensidade, uma função do número de contagens, enquanto R_{EXP} é o erro esperado derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas.

$$S^2 = (R_{WP}/R_{EXP})^2 \quad \text{eq. 3.5.1.}$$

O valor ideal para S é a unidade, embora valores até 3 sejam aceitáveis. O ajuste foi realizado utilizando-se o aplicativo DBWS9807¹¹⁰.

- A dureza e a tenacidade à fratura das amostras da série TZP e a dureza das amostras da série CSZ foram avaliadas empregando o ensaio de impressão Vickers, em um indentador Buehler VMT-7. As amostras cerâmicas foram cortadas no sentido longitudinal, embutidas em baquelite e polidas

seqüencialmente com pastas de diamante com granulometria 15, 6 e 1 μm . Para o cálculo da dureza Vickers utilizou-se a equação 3.5.2.

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d} \quad (\text{eq. 3.5.2.})$$

onde:

H_v é a dureza Vickers

0,18544 é uma constante relativa ao ângulo de 136° da face do indentador piramidal,

P é a força aplicada (N) e

d é o comprimento da diagonal da indentação (m).

A determinação da tenacidade à fratura está associada às trincas que se formam no processo de indentação. Estas trincas são classificadas em dois tipos, Palmqvist e radial-mediana, representadas na figura 3.5.1. As trincas do tipo Palmqvist decorrem da aplicação de forças de intensidade relativamente baixa, em materiais que apresentam tenacidade à fratura elevada, sendo então adequadas para cerâmicas do tipo TZP. Nas cerâmicas CSZ, teoricamente o comportamento poderia ser descrito pelas trincas radial-mediana, porém na prática estas cerâmicas não apresentam boa resposta a este ensaio. Na literatura é proposto um grande número de equações para o cálculo da tenacidade à fratura. Neste trabalho, adotou-se a equação 3.5.3. desenvolvida por Shetty, Wright, Mincer e Clauer¹¹¹ e normalizada por Ponton e Rawlings¹¹², que é considerada adequada quando o ensaio de impressão Vickers é realizado em amostras cerâmicas à base de zircônia^{113,12,15}.

$$K_{IC} = 0,0319 \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad (\text{eq. 3.5.3.})$$

onde:

K_{IC} = tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$),

0,0319 = constante relativa a fatores geométricos,

P = força aplicada (N),

a = comprimento da semidiagonal de impressão (m) e

l = comprimento da trinca (m).

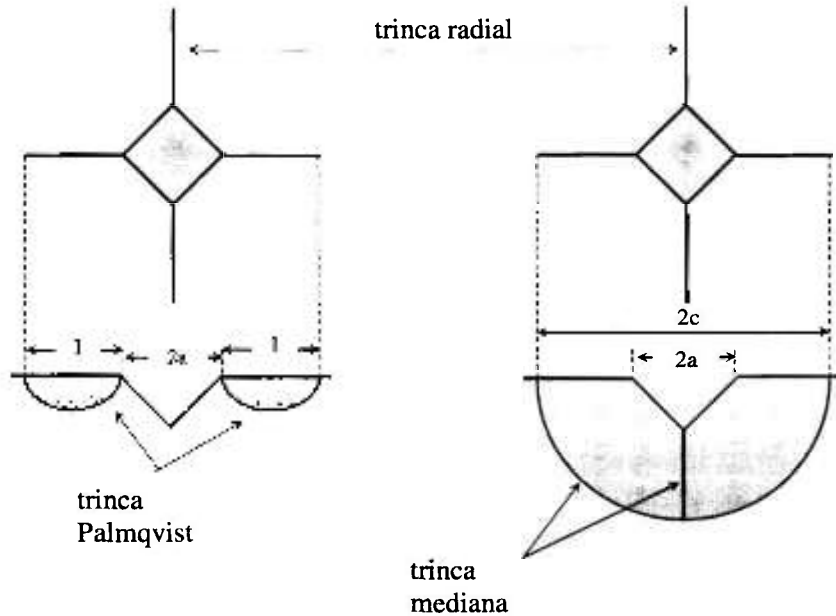


Figura 3.5.1. Diagrama esquemático ilustrando as trincas do tipo Palmqvist e radial mediana.

- A resistividade elétrica de dois grupos de amostras de cerâmicas TZP e CSZ, o primeiro sinterizado a 1400 °C por 05 horas e outro a 1500 °C por 01 hora, foi medida em um analisador de impedância 4192A e um controlador 9000, da Hewlett Packard. As amostras consistiram de pastilhas cilíndricas cujas faces foram polidas e eletrodos de prata foram aplicados por pintura. A cura dos eletrodos foi feita por um tratamento térmico com taxa de aquecimento de 05 °C.min⁻¹ até 400 °C, mantida por 15 minutos. As medidas foram realizadas ao ar entre 247 a 560°C, e faixa de frequências entre 5 Hz e 13 MHz. As medidas de impedância foram analisadas utilizando-se um aplicativo desenvolvido por M. Kleitz e J.H. Kennedy¹¹⁴.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos pós cerâmicos

Na figura 4.1.1 são apresentadas as micrografias MEV representativas dos pós das séries ZY3 e ZY9. Observa-se que os pós são constituídos por partículas de dimensões submicrométricas formando aglomerados.

A análise das curvas de distribuição granulométrica dos pós, apresentadas na figura 4.1.2, mostra que as curvas são semelhantes entre si, com diâmetro médio ao redor de 1,5 μm . Ressalta-se que nesta técnica, embora seja feita a dispersão dos pós, os resultados refletem a medida do tamanho dos aglomerados dos pós.

No entanto, é importante considerar que, embora a distribuição granulométrica dos pós e a observação ao microscópio eletrônico mostrem características semelhantes, o grau de reatividade é variável, conforme resultados de área específica apresentados na tabela 4.1.1. Observa-se uma tendência à diminuição da superfície específica com o aumento dos teores de titânia, com maior intensidade na série com 9 mol% de ítria.

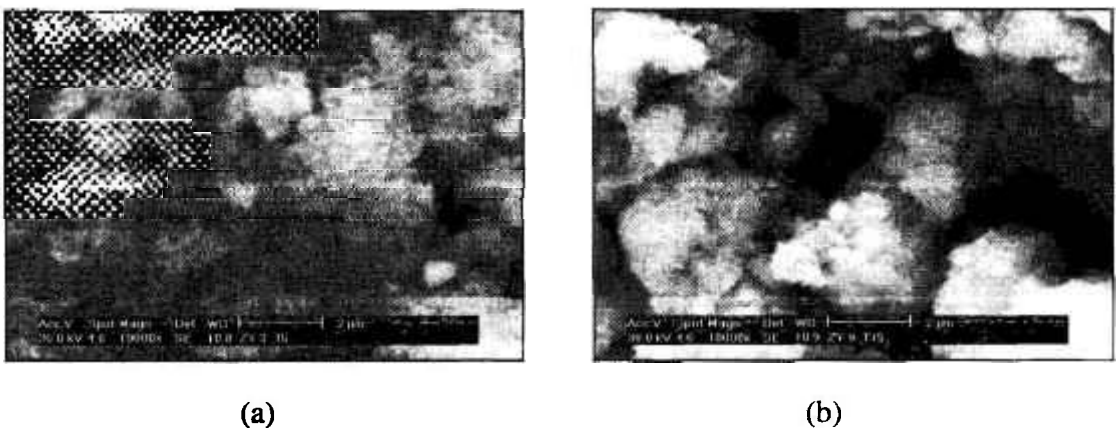


Figura 4.1.1. Micrografias MEV dos pós cerâmicos referentes às amostras ZY3T5(a) e ZY9T15(b), calcinados a 800 °C por 01 hora e submetidas à moagem por 15 horas.

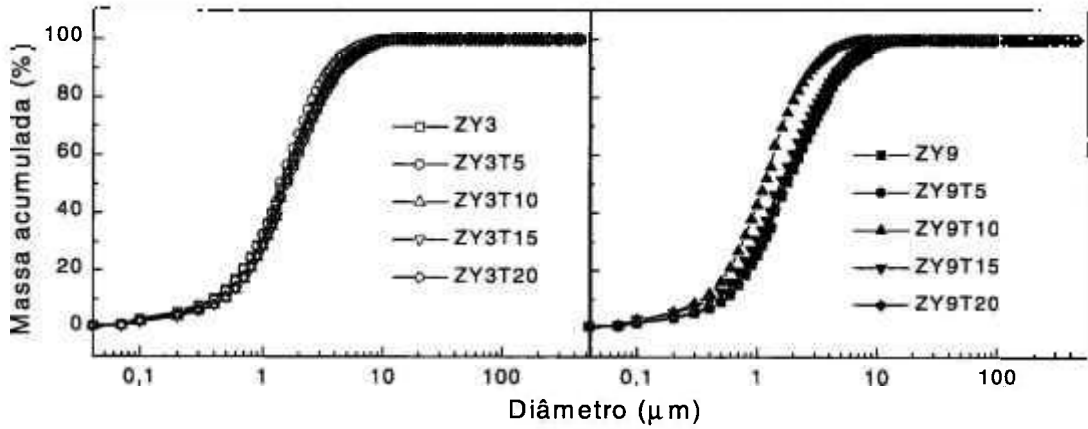


Figura 4.1.2. Curvas de distribuição granulométrica de pós cerâmicos de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 .

Tabela 4.1.1. Área específica de amostras de pós cerâmicos de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 .

Amostra	Área específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Amostra	Área específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)
ZY3	61,2	ZY9	70,2
ZY3T5	59,5	ZY9T5	61,4
ZY3T10	55,5	ZY9T10	49,4
ZY3T15	55,1	ZY9T15	49,9
ZY3T20	57,7	ZY9T20	46,9

4.2. Otimização das condições de processamento cerâmico

A densidade das cerâmicas a verde apresenta um valor médio de $2,21 \pm 0,14 \text{ g.cm}^{-3}$. A influência do tempo de patamar de sinterização na densidade aparente das cerâmicas, na faixa de 01 a 05 horas e utilizando temperaturas de 1400 e 1500 °C, é apresentada na figura 4.2.1.

Observa-se que, na ausência de titânia (amostras ZY3 ou ZY9) ou em baixos teores deste óxido (amostras ZY3T5 e ZY9T5), a densidade das cerâmicas tende a aumentar com o aumento do tempo de patamar. Nas amostras em que a concentração de titânia é superior a 10 mol%, a densidade aparente tende a diminuir com o aumento do tempo de patamar de sinterização. No caso de amostras sem a adição de titânia, estes resultados são atribuídos à eliminação de porosidade e ao crescimento de grãos, provocados pela exposição à temperatura de sinterização por maior intervalo de tempo. Nas demais amostras, a diminuição da densidade é atribuída ao aumento da concentração de titânia, que provoca o surgimento de titanato de zircônio, cuja densidade teórica é de $5,084 \text{ g.cm}^{-3}$, e a densidade aparente da amostra ZT50, com composição predominante de ZrTiO_4 , é de $5,05 \text{ g.cm}^{-3}$. Nas amostras com baixos teores de titânia, a melhoria na densificação é atribuída à atividade do titânio como auxiliar de sinterização, quando em baixas concentrações¹¹⁵.

Tendo em vista que a sinterização de cerâmicas de zircônia estabilizada é realizada usualmente a 1500 °C por 01 hora e que elevados valores de densidade podem ser obtidos para as cerâmicas de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sinterizadas a 1400°C por 05 horas, estas duas condições de processamento foram adotadas para a preparação e caracterização detalhada das amostras.

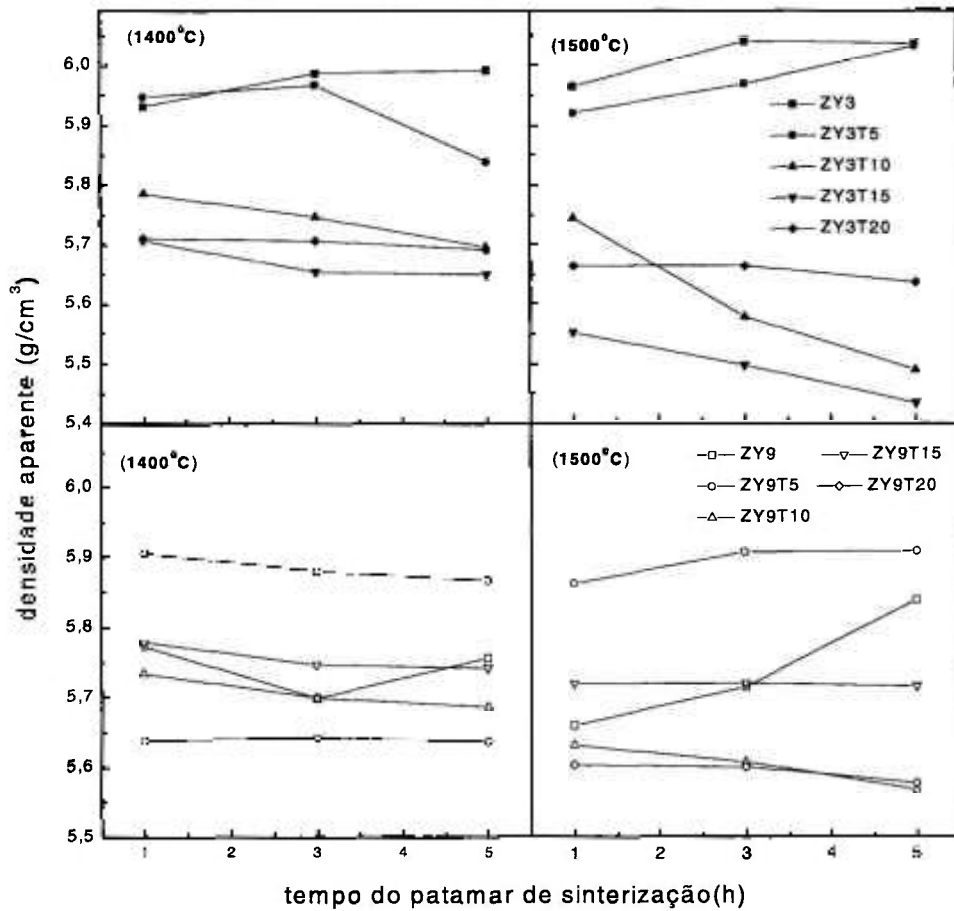


Figura 4.2.1. Densidade aparente das cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 , em função do tempo de sinterização nas temperaturas de 1400 e 1500 °C. Os dois gráficos situados no campo superior da figura se referem à série ZY3 e os do campo inferior à série ZY9.

4.3. Caracterização das amostras sinterizadas

4.3.1. Análise microestrutural

Na figura 4.3.1.1a é apresentada a micrografia da superfície de fratura da amostra ZY3, mostrando microestrutura característica de cerâmicas de zircônia na fase tetragonal, com grãos submicrométricos distribuídos homogeneamente, sendo que o modo de fratura intergranular predomina de forma quase integral. Na figura 4.3.1.1b apresenta-se a micrografia da amostra ZY9, cuja microestrutura é característica de cerâmicas de zircônia com estrutura cúbica, constituída por grãos relativamente maiores e cujo modo de fratura é principalmente intragranular.



(a)



(b)

Figura 4.3.1.1. Micrografias MEV de superfície de fratura das amostras ZY3(a) e ZY9(b), sinterizadas a 1500 °C por 01 hora.

As micrografias referentes às superfícies de fratura das amostras da série ZY3, com adição de titânia, são apresentadas na figura 4.3.1.2. Nas amostras sinterizadas a 1400 ° C por 05 horas (ZY3T5a, ZY3T10c, ZY3T15e e ZY3T20g), observa-se que o tamanho dos grãos aumenta à medida que aumentam os teores de titânia. Nas amostras sinterizadas a 1500 ° C por 01 hora (ZY3T5b, ZY3T10d, ZY3T15f e ZY3T20h), esta característica é ainda mais acentuada, e o modo de fratura intragranular torna-se significativo.

Na figura 4.3.1.3 apresenta-se as micrografias da superfície de fratura da série com 9 mol% de ítria em que a fratura intragranular é predominante. Nas amostras sinterizadas a 1500 ° C por 01 hora (ZY3T5a, ZY9T10c, ZY9T15e e ZY9T20g), não são observadas alterações relevantes, porém observa-se que naquelas sinterizadas a 1400 ° C por 05 horas (ZY3T5b, ZY9T10d, ZY9T15f e ZY9T20h) a superfície é mais irregular, mostrando que a fratura intergranular começa a ocorrer com o aumento da concentração de titânio.

Na figura 4.3.1.4 são apresentadas as micrografias das cerâmicas ZY3 e ZY9, sinterizadas a 1500 ° C por 1 hora, após polimento e ataque térmico, confirmando-se que os grãos da amostra ZY3 apresentam dimensões submicrométricas e são distribuídos de forma homogênea. No caso da amostra ZY9, observa-se que os grãos são maiores com aspecto de polígonos e que os contornos dos grãos apresentam menor definição em relação à amostra ZY3.

Na figura 4.3.1.5 são apresentadas as micrografias da série ZY3. Observa-se, nas amostras ZY3T5a, ZY3T10c, ZY3T15e e ZY3T20g, que o tamanho de grãos aumenta com a adição de titânia e que apesar deste crescimento, as características de grãos tetragonais são mantidas, observando-se bordas arredondadas e não adquirindo características das fases monoclinica, (maclas), ou cúbica, (bordas formando cantos angulados). Observou-se também que o comportamento foi similar nas duas condições de sinterização estudadas.

Na série ZY9 (figura 4.3.1.6) observa-se que, nas amostras sinterizadas a 1400 ° C por 05 horas (ZY9T5a, ZY9T10c, ZY9T15e e ZY9T20g), os grãos apresentam características da estrutura cúbica, mas também algumas da estrutura tetragonal, como as bordas arredondadas, e que as características desta última se acentuam com o aumento progressivo do teor de titânia. Nas amostras sinterizadas a 1500 ° C por 01 hora (ZY9T5b, ZY9T10d, ZY9T15f e ZY9T20h), o comportamento é similar.

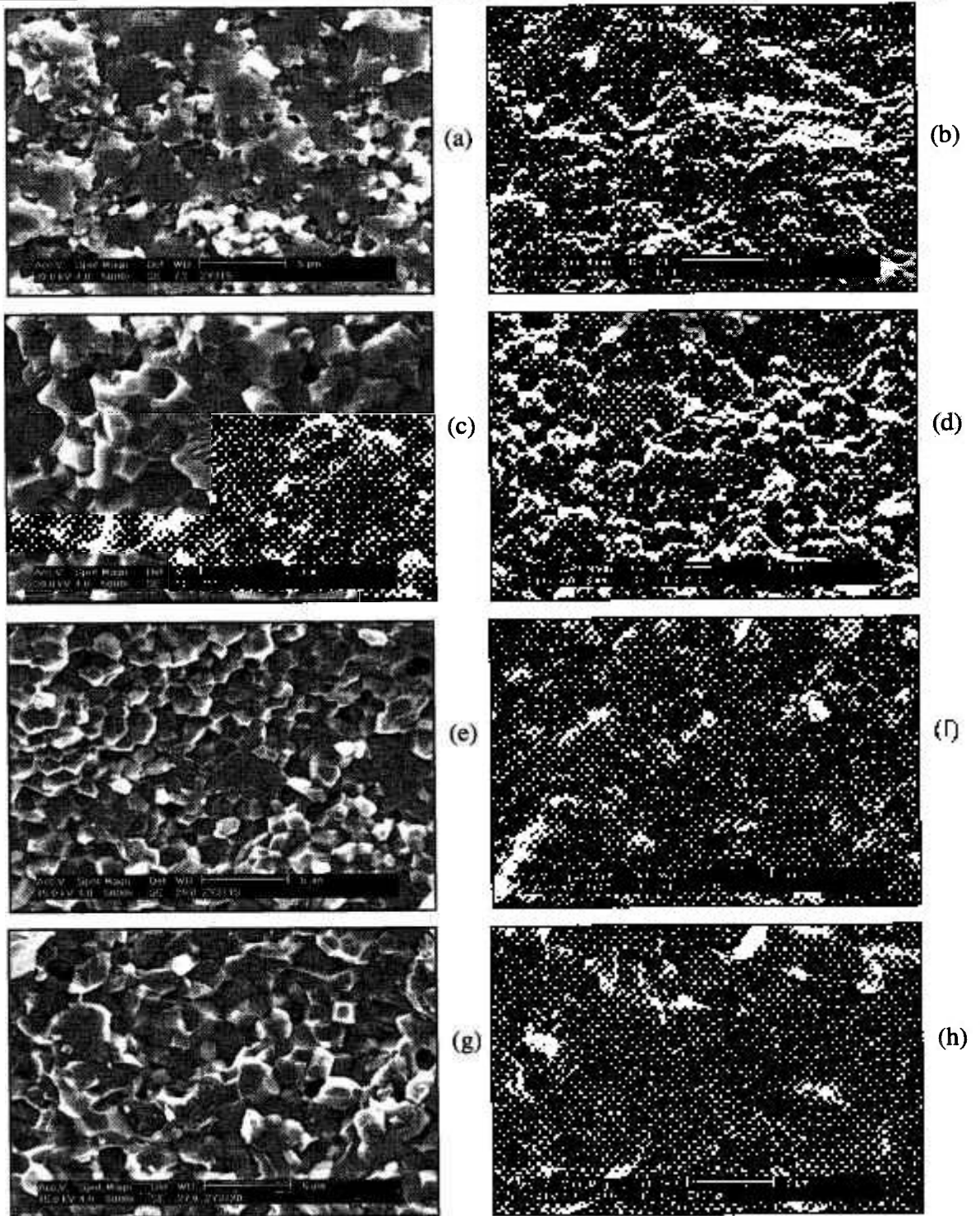


Figura 4.3.1.2. Micrografias MEV de superfícies de fratura das amostras ZY3T5 (a), ZY3T10 (c), ZY3T15 (e) e ZY3T20 (g), sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, e ZY3T5 (b), ZY3T10 (d), ZY3T15 (f) e ZY3T20 (h) sinterizadas a 1500°C por 01 hora.

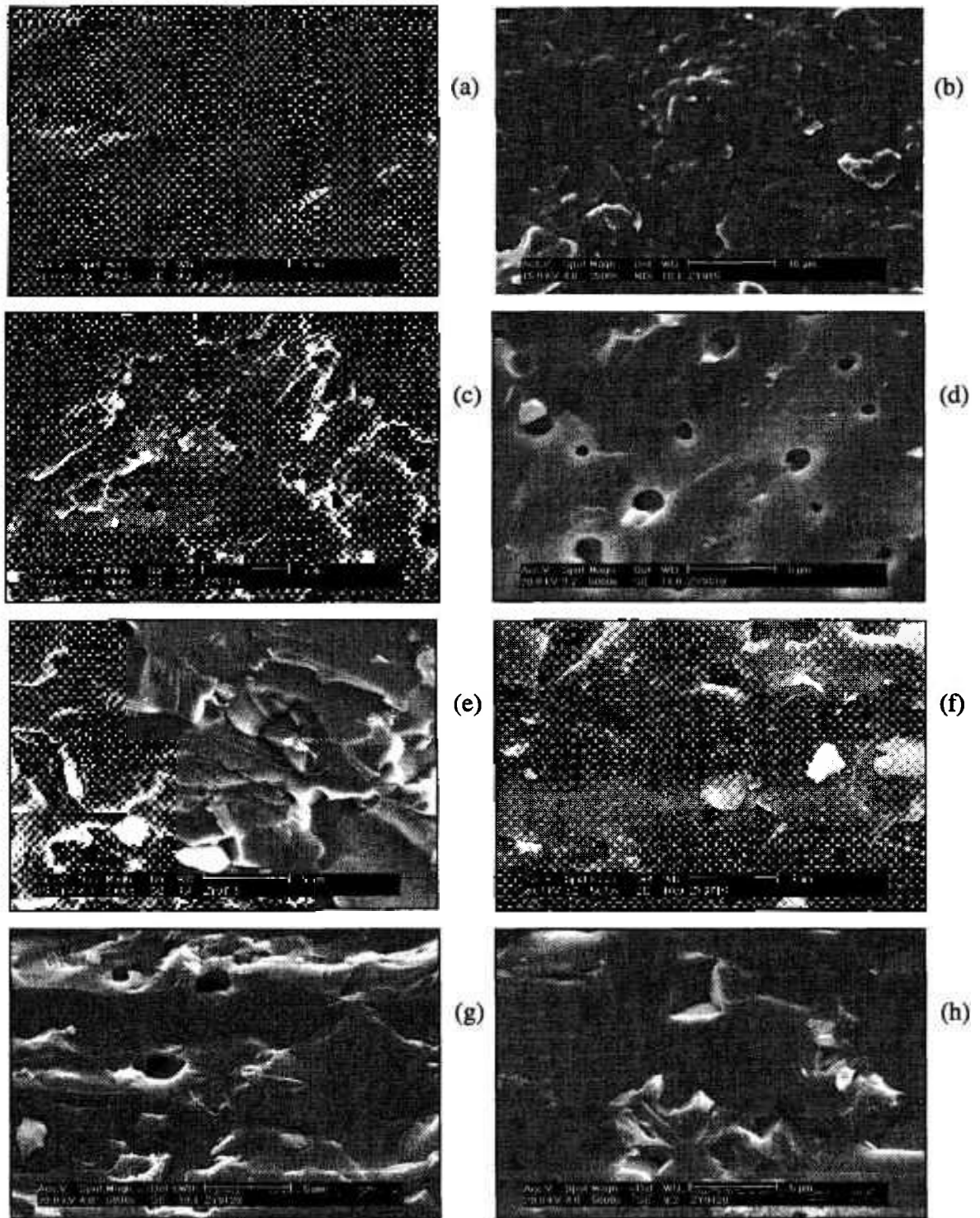


Figura 4.3.1.3. Micrografias MEV de superfícies de fratura das amostras ZY9T5 (a), ZY9T10 (c), ZY9T15 (e) e ZY9T20 (g), sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, e ZY9T5 (b), ZY9T10 (d), ZY9T15 (f) e ZY9T20(h), sinterizadas a 1500°C por 01 hora.

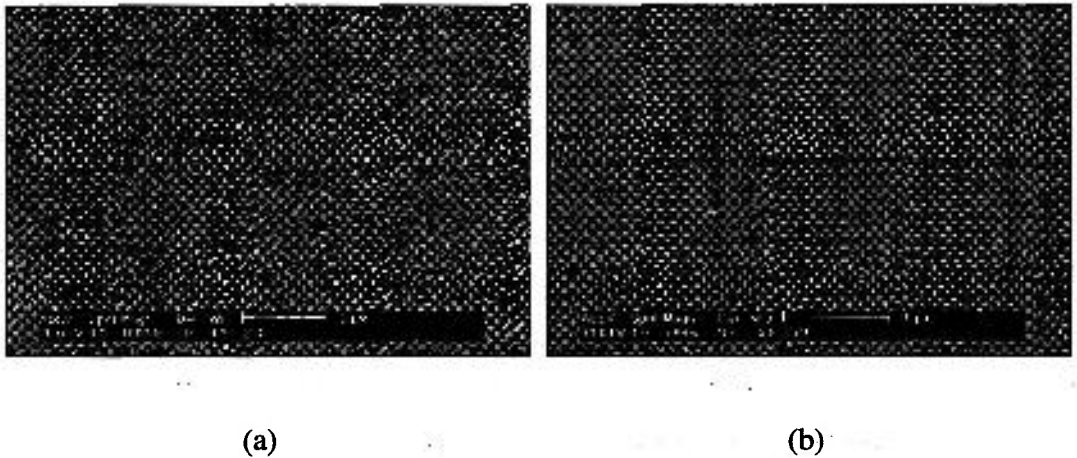


Figura 4.3.1.4. Micrografias MEV de superfícies obtidas após polimento e ataque térmico, das amostras ZY3 (a) e ZY9 (b), sinterizadas a 1500 °C por 01 hora.

A determinação do tamanho médio de grãos foi realizada utilizando o aplicativo Quantikov, nas amostras sinterizadas a 1400 °C por 05 horas e abrangendo a medição, em média, de 400 grãos. Na figura 4.3.1.7a observa-se que a adição de titânia provoca, inicialmente, um aumento no tamanho de grãos, que tende a se estabilizar com o aumento do teor de titânia. Na Figura 4.3.1.7b mostra-se que a adição da titânia provoca, em baixas concentrações, uma diminuição no tamanho de grãos que, tende a aumentar novamente com o incremento desta adição.

Destacam-se também na superfície de algumas das amostras cerâmicas (figuras 4.3.1.5 e 4.3.1.6), a presença de precipitados, na forma de cristais, que constituem uma segunda fase não claramente perceptível nas superfícies de fratura, e que não se formam na superfície sem ataque térmico.

A análise desta fase, por EDS, mostra que na sua composição estão presentes zircônio e titânio na proporção atômica aproximada de 1:1, sendo que o zircônio e o ítrio apresentam sobreposição dos picos característicos, dificultando a análise quantitativa para a identificação. Este composto apresenta composição similar ao titanato de zircônio ($ZrTiO_4$) e se forma, principalmente, nas superfícies das cerâmicas com concentrações mais elevadas de titânia, como se observa nas micrografias das figuras 4.3.1.5 e 4.3.1.6.

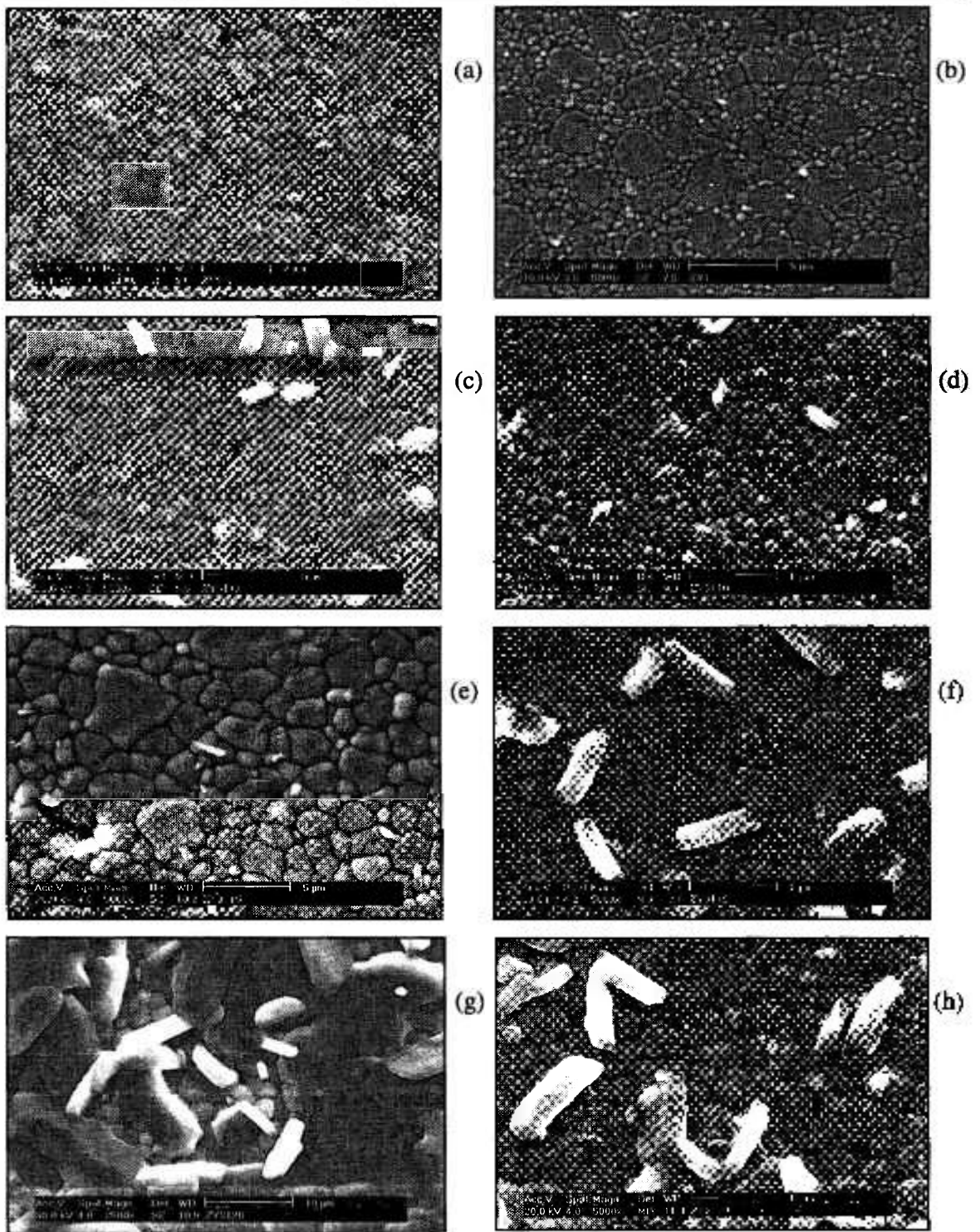


Figura 4.3.1.5. Micrografias MEV de superfícies obtidas após polimento e ataque térmico, das amostras ZY3T5 (a), ZY3T10 (c), ZY3T15 (e) e ZY3T20 (g), sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, e ZY3T5 (b), ZY3T10(d), ZY3T15 (f) e ZY3T20 (h), sinterizadas a 1500°C por 01 hora.

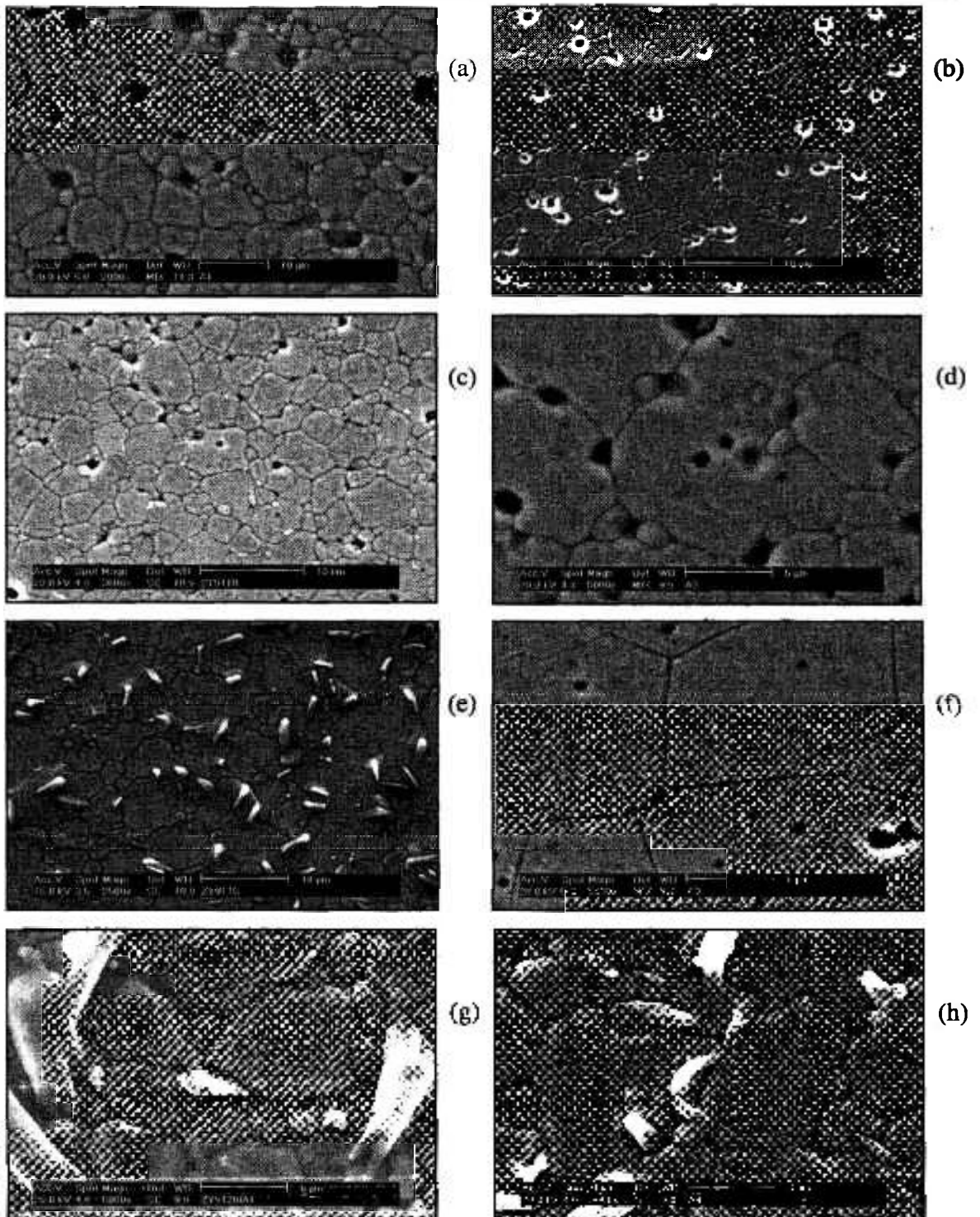


Figura 4.3.1.6. Micrografias MEV de superfícies obtidas após polimento e ataque térmico, das amostras ZY9T5 (a), ZY9T10 (c), ZY9T15 (e) e ZY9T20 (g), sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, e ZY9T5 (b), ZY9T10(d), ZY9T15 (f) e ZY9T20 (h), sinterizadas a 1500°C por 01 hora.

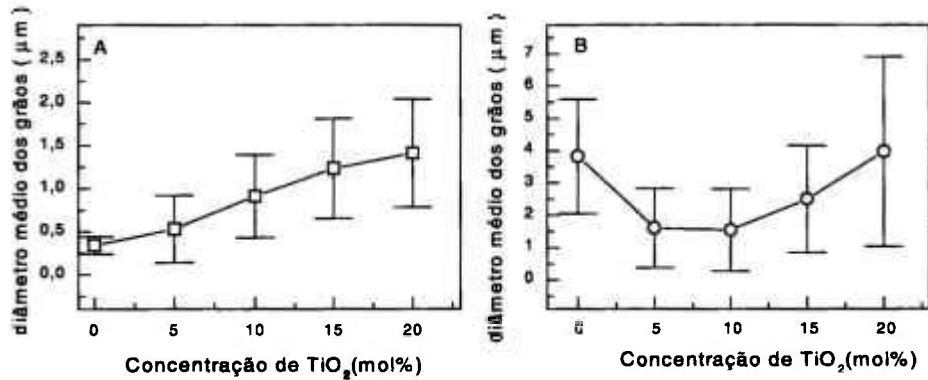


Figura 4.3.1.7. Diâmetro médio dos grãos das cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂, séries ZY3 (a) e ZY9, e (b em função da concentração molar de TiO₂ .

Os gráficos mostrando a distribuição de tamanhos de grãos das amostras ZY3 e ZY9 sinterizados a 1500 °C por 1 hora são apresentados nas figuras 4.3.1.8a e 4.3.1.8b. Na figura 4.3.1.9 são apresentados os gráficos da série ZY3, correspondentes às amostras ZY3T5 (a), ZY3T10 (b), ZY3T15 (c) e ZY3T20 (e), sinterizados a 1400 °C por 5 horas. Na figura 4.3.1.10\ são apresentados os gráficos da série ZY9, relativos às amostras ZY9T5 (a), ZY9T10 (b), ZY9T15 (c) e ZY9T20, sinterizados a 1400 °C por 5 horas.

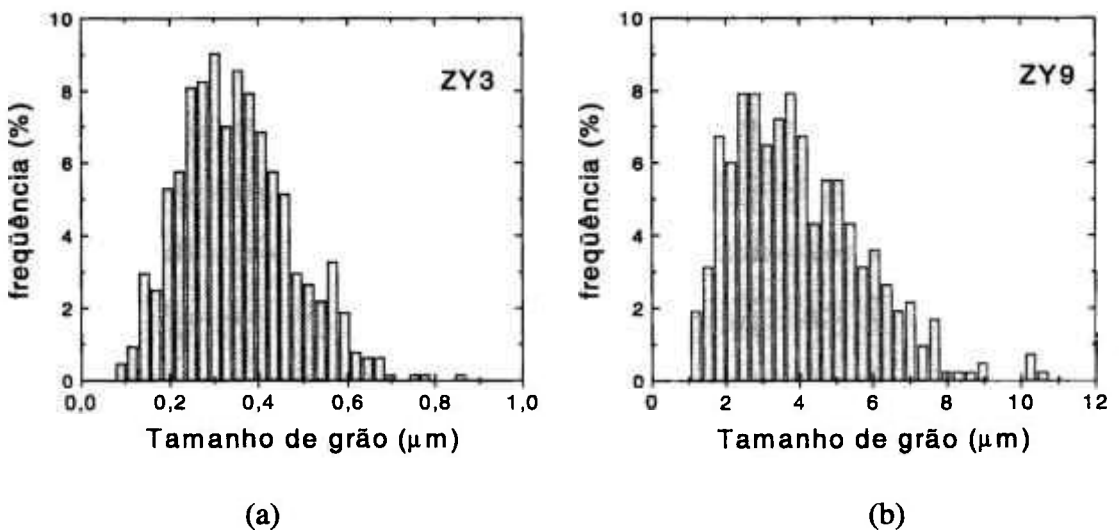


Figura 4.3.1.8. Distribuição de tamanho de grãos das amostras ZY3 (a) e ZY9 (b) sinterizadas a 1500 °C por 1 hora.

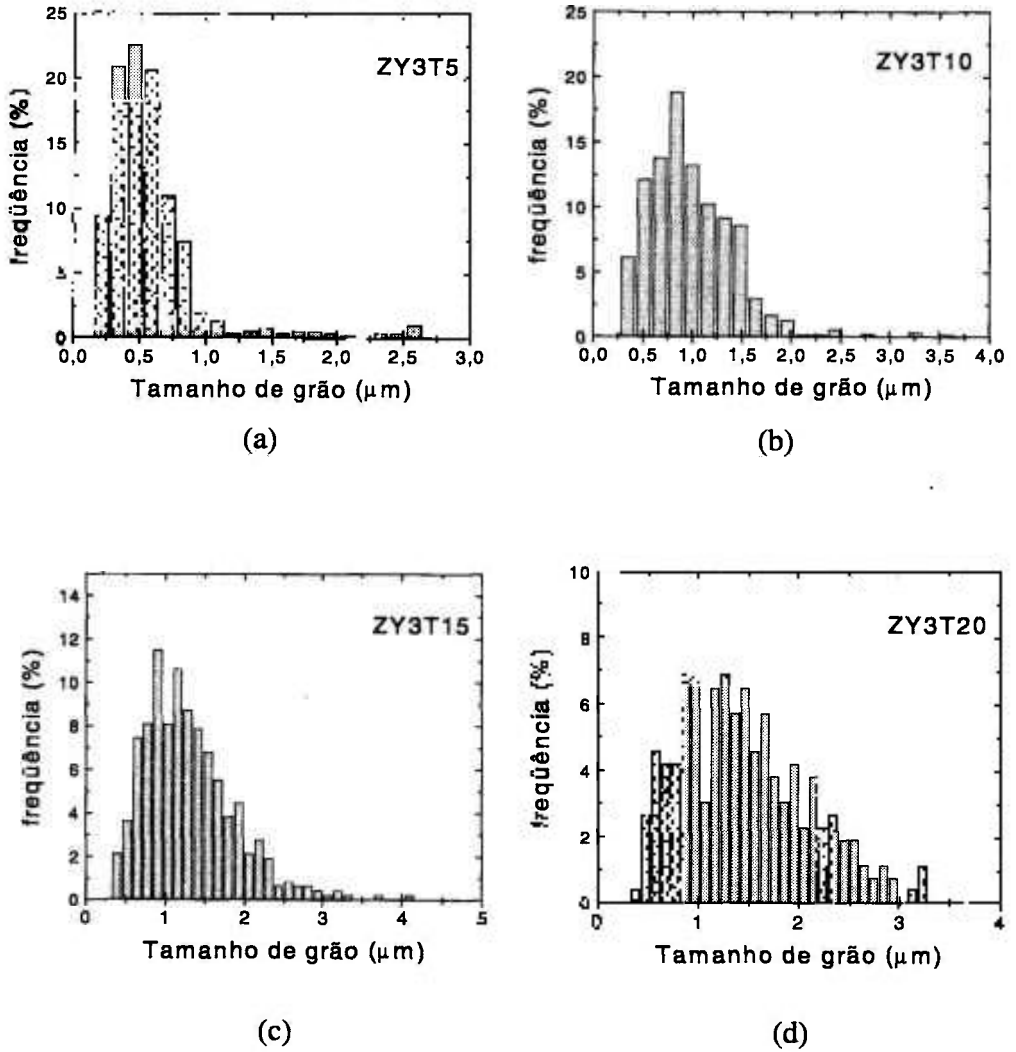
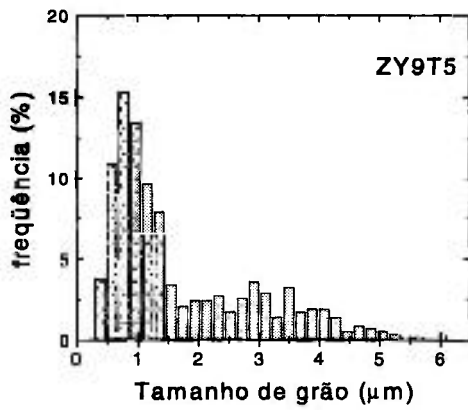
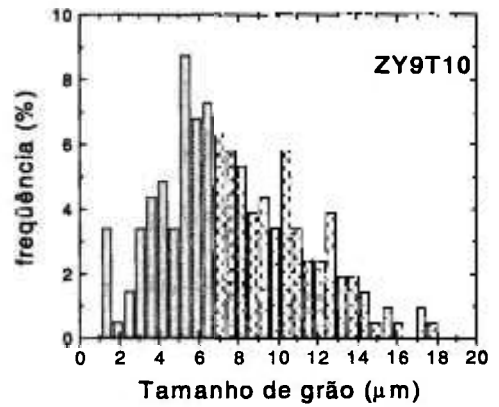


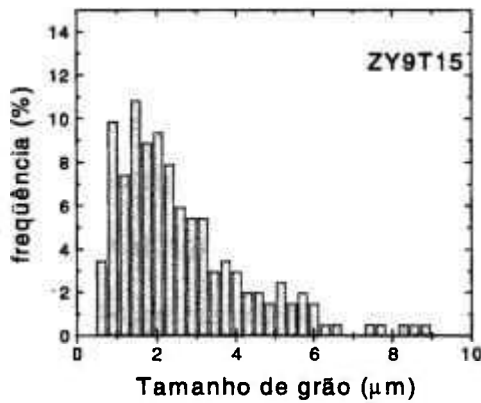
Figura 4.3.1.9. Distribuição de tamanho de grãos das amostras ZY3T5 (a), ZY3T10 (b), ZY3T15 (c) e ZY3T20 (d) sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.



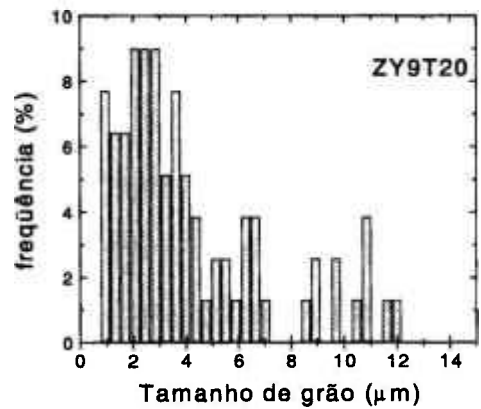
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.3.1.10. Distribuição de tamanho de grãos das amostras ZY9T5 (a), ZY9T10 (b), ZY9T15 (c) e ZY9T20 (d) sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

Com a finalidade de investigar a formação dos compostos que se solidificam na superfície da cerâmica, foi realizado um ensaio, onde as amostras cerâmicas polidas e termicamente atacadas foram cortadas da forma ilustrada pela figura 4.3.1.11a. Na superfície exposta foi determinada a concentração de titânio por EDS, em função da distância da superfície de ataque térmico. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.3.1.11b. Observa-se que, junto à borda da amostra, há uma elevação da concentração de titânio, a qual diminui à medida que se afasta da borda e aumenta novamente em distâncias maiores. Isto mostra que houve uma migração de um composto rico em titânio para a superfície, durante o tratamento térmico. Desta forma, conclui-se que a formação dos precipitados na superfície da amostra está associada à segunda fase no interior da cerâmica.

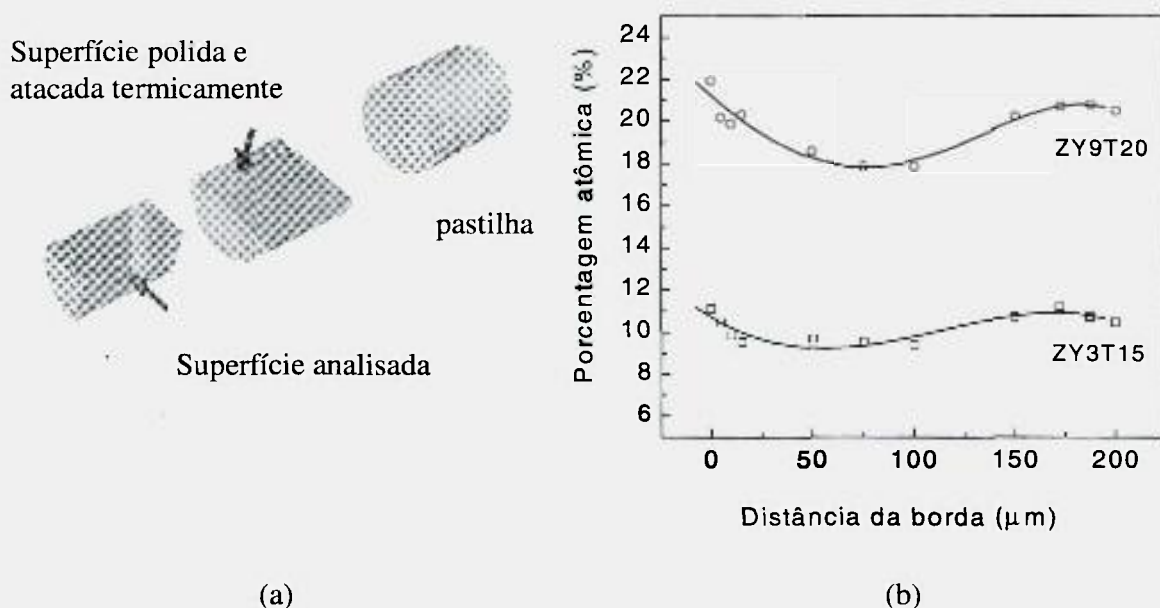


Figura 4.3.1.11. Ilustração esquemática mostrando a superfície analisada (a) e gráfico da variação da concentração de titânio com a distância da borda (b) de cerâmicas de ZY3T15 e ZY9T20, sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

Na figura 4.3.1.12a apresenta-se as micrografias MEV da amostra ZY9T20, sinterizada a 1400 °C por 5 horas, das regiões onde foram realizadas as medidas. O contraste da imagem permite observar grãos escuros, como indicado pela seta, cuja composição, determinada por EDS, corresponde ao $ZrTiO_4$. O aumento da porosidade nas regiões próximas à superfície, indica que este composto migra para a superfície, possivelmente através do contorno de grãos, considerando-se que o titanato de zircônio funde a 1760 °C, e o ataque térmico foi realizado a 1450 °C. Na figura 4.3.1.12b é apresentada a micrografia da amostra ZY3T15 obtida nas mesmas condições. Observa-se que, neste caso, tanto a formação da segunda fase, como da porosidade é menos intensa, em função da menor concentração de titânia. Um fenômeno similar é descrito na preparação de cerâmicas de SnO_2 quando se utiliza MnO_2 como um aditivo para auxiliar a densificação¹¹⁶.

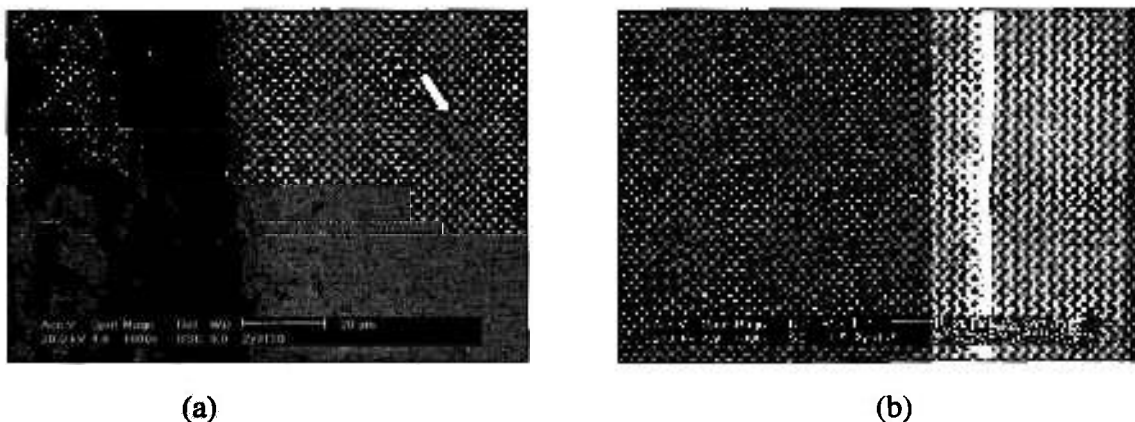


Figura 4.3.1.12. Micrografias MEV da superfície do corte transversal de amostras ZY9T20 (a) e ZY3T15 (b), sinterizadas a 1400 °C por 5 horas, polidas e atacadas termicamente. A seta indica um grão da segunda fase.

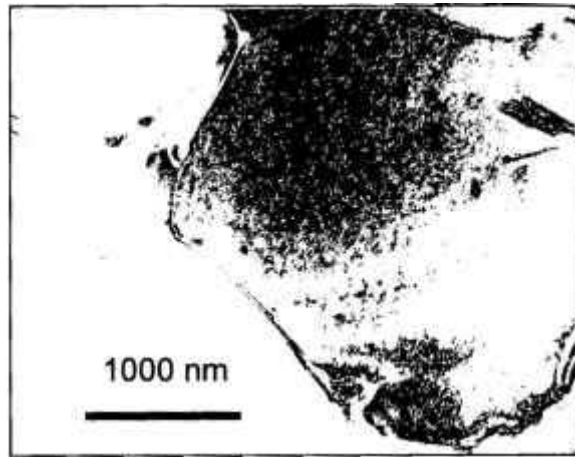
A observação da microestrutura de amostras, sinterizadas a 1400 ° C por 05 horas foi realizada também por microscopia eletrônica de transmissão. A observação das fases presentes foi feita utilizando as técnicas de campo claro e campo escuro, e a sua identificação foi feita combinando-se estas com a difração de área selecionada^{106,117,118,119,120}.

Na figura 4.3.1.13 apresenta-se micrografia da amostra ZY3T10, destacando o grão central, com estrutura tetragonal, em campo claro (a), o padrão de difração eletrônica (b) e o diagrama de indexação calculado utilizando o aplicativo DIFPAT (c). Como esperado, a adição de titânia causa um aumento no tamanho de grãos, que se situa na faixa de 1 µm, (figura 4.3.1.7), mas a estrutura tetragonal permanece estável, não se transformando na simetria monoclínica mesmo ultrapassando o tamanho crítico de 0,2 µm¹²¹.

Na Figura 4.3.1.14 apresenta-se micrografia da amostra ZY3T10 (a); o padrão de difração (b), onde as reflexões mais intensas são aquelas esperadas para a simetria cúbica, enquanto aquelas de menor intensidade são atribuídas à presença de uma variante da fase tetragonal; e os diagramas de indexação das reflexões de maior intensidade(c) e das reflexões de menor intensidade (d). Outras micrografias da mesma amostra são apresentadas na figura 4.3.1.15a, mostrando grão com simetria cúbica em campo claro (a) e campo escuro (b) destacando região que mostra nucleação de precipitados. O padrão de difração relativo a esta micrografia é apresentado na figura 4.3.1.16 (a) e os diagramas de indexação das reflexões de maior intensidade (b) na fase cúbica, e as reflexões de menor intensidade (c), onde é possível identificar a presença das três variantes da fase tetragonal.

Na Figura 4.3.1.17 é apresentada a micrografia de região de ponto triplo, constituído possivelmente por uma segunda fase, da amostra ZY9T15 em campo claro (a), o padrão de difração eletrônica correspondente (b), a micrografia da mesma amostra de um grão também constituído por uma fase secundária (c), e o respectivo padrão de difração eletrônica (d). Nestes dois últimos casos, a superposição das reflexões não permite a indexação.

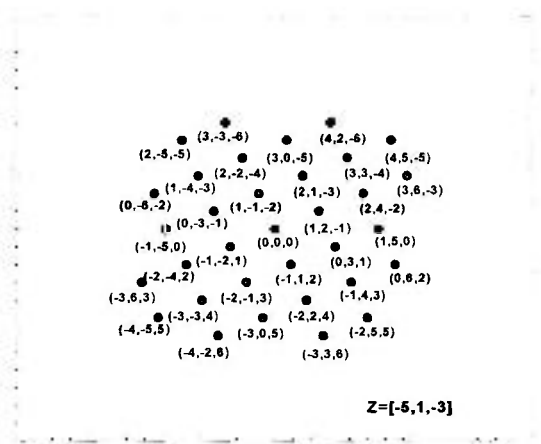
Os resultados mostram, que com a adição de titânia, a estrutura cristalina na fase tetragonal predomina, visto que ela é preservada à revelia do crescimento dos grãos, e também se origina da transformação a partir da fase cúbica. Observa-se a presença de uma possível segunda fase, não identificada, que se localiza preferencialmente nos pontos triplos que, nas regiões de maior concentração, pode coalescer formando grãos isolados.



(a)

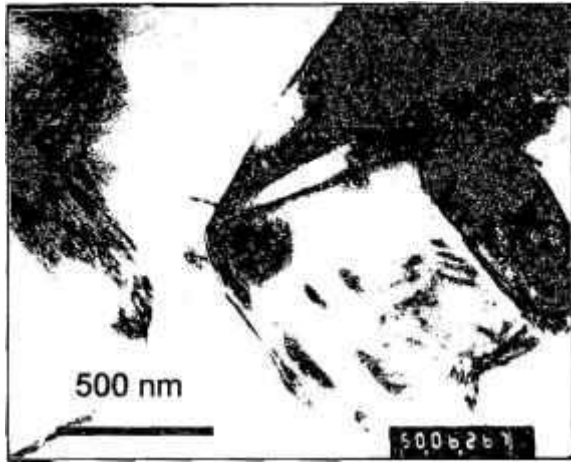


(b)

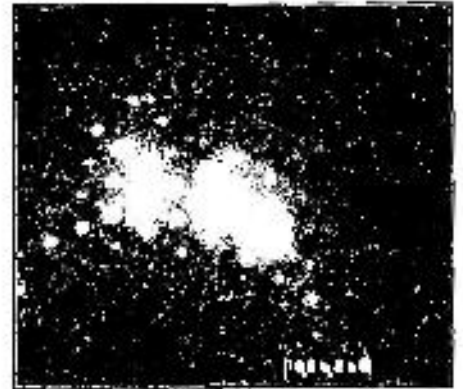


(c)

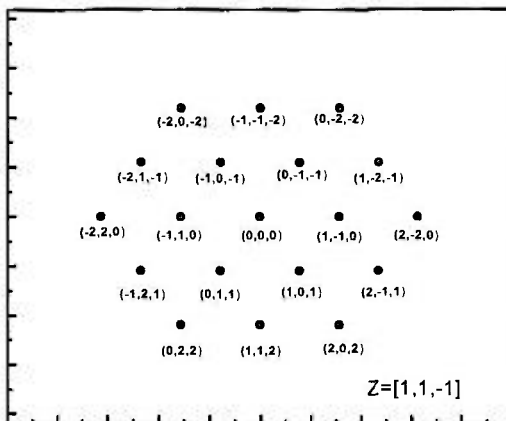
Figura 4.3.1.13. Micrografia MET em campo claro (a), padrão de difração eletrônica (b) e diagrama de indexação (c) de grão com estrutura tetragonal da amostra ZY3T10, sinterizada a 1400 °C por 05 horas.



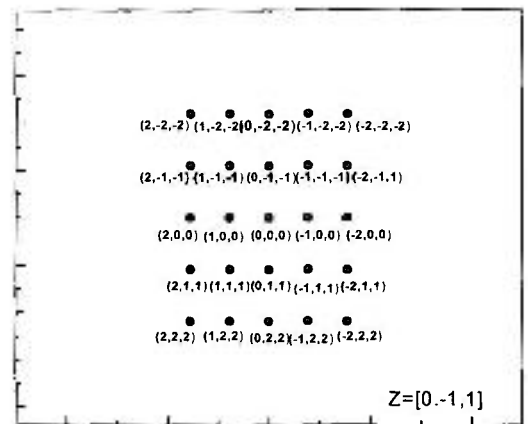
(a)



(b)



(c)

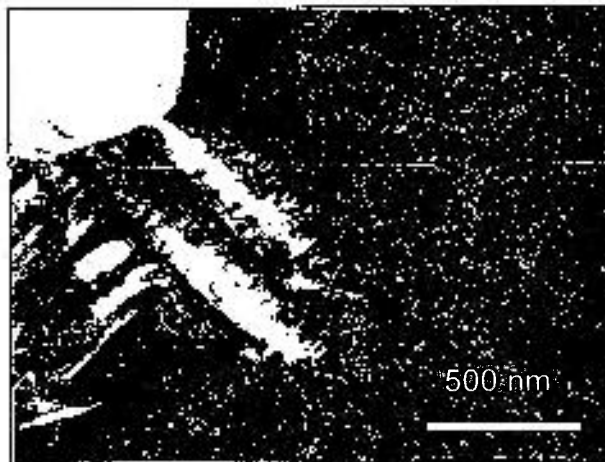


(d)

Figura 4.3.1.14. Micrografia MET em campo claro (a), padrão de difração eletrônica (b) e diagrama de indexação das reflexões de maior intensidade (c), de grão com matriz cúbica, e aquelas menor intensidade (d) relativos a precipitados de uma variante da estrutura tetragonal presente na amostra ZY3T10, sinterizada a 1400 °C por 05 horas.

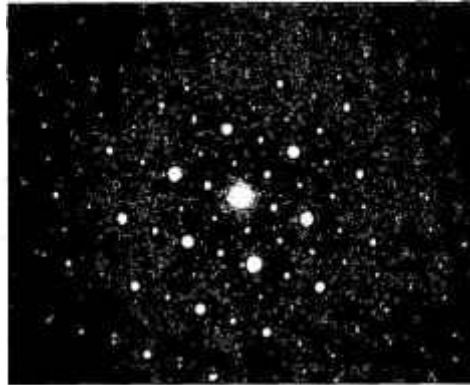


(a)

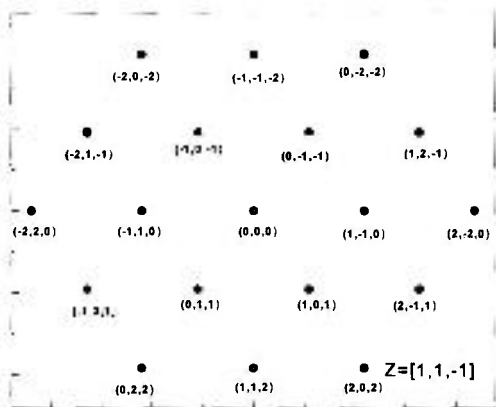


(b)

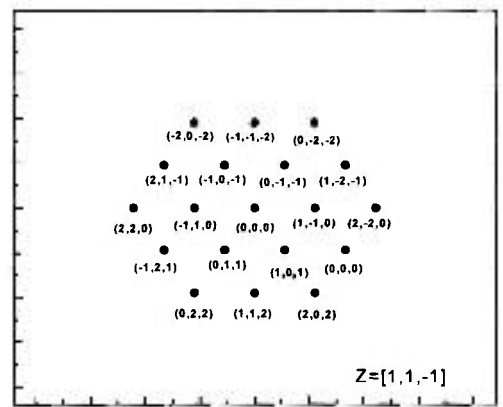
Figura 4.3.1.15. Micrografia MET em campo claro (a), campo escuro (b), da amostra ZY3T10, sinterizada a 1400 °C por 05 horas.



(a)

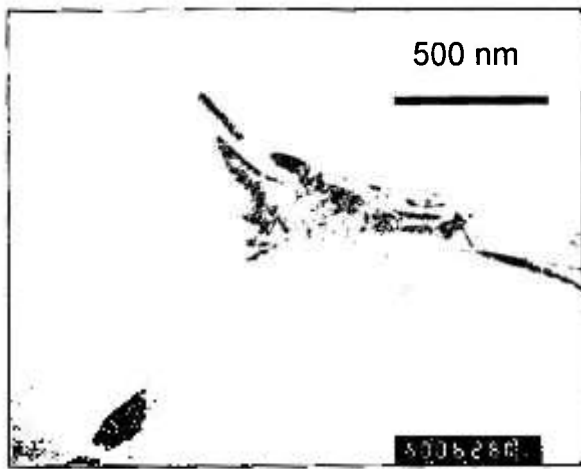


(b)

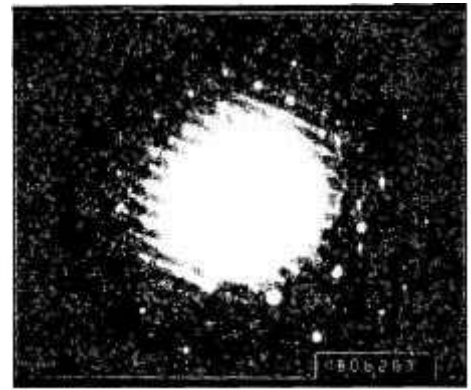


(c)

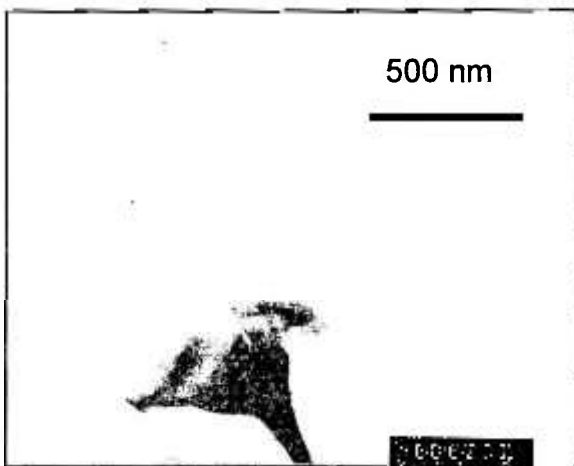
Figura 4.3.1.16. Padrão de difração eletrônica da micrografia apresentada na figura 4.3.1.12 (a) e diagramas de indexação das reflexões de maior intensidade referentes à matriz cúbica (b) e de menor intensidade (d) relativos aos precipitados onde estão presentes três variantes da estrutura tetragonal.



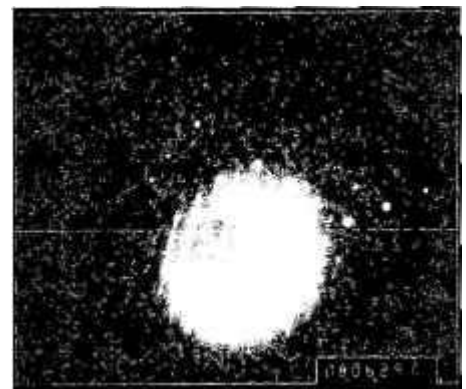
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.3.1.17. Micrografia MET em campo claro (a) e padrão de difração eletrônica (b) de região de ponto triplo; micrografia em campo claro (c) e padrão de difração eletrônica de grão (d) relativo possivelmente a uma segunda fase da amostra ZY9T15, sinterizada a 1400 °C por 05 horas.

4.3.2. Determinação da estrutura cristalina por difração de raios X e refinamento de Rietveld.

Os padrões de difração de raios X das amostras da série ZY3, sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, são apresentados na figura 4.3.2.1. Na amostra ZY3 observa-se predominância da estrutura tetragonal. Na amostra ZY3T5, reflexões relativas às estruturas cúbica e monoclinica são observadas, enquanto na amostra ZY3T10, os picos da fase monoclinica são mais acentuados e aqueles da fase cúbica são atenuados. Nas amostras ZY3T15, ZY3T20 e ZY3T30 a intensidade dos picos das fases monoclinica e cúbica diminuem e nas duas últimas podem ser identificadas reflexões correspondentes ao titanato de zircônio.

Estas observações são detalhadas na figura 4.3.1.2, onde é possível observar as reflexões dos planos (002) e (110) da fase tetragonal, e (002) da fase cúbica. A fase tetragonal é caracterizada por dupletos, como aquele formado pelas duas primeiras reflexões, e é predominante em todas as amostras. Com o aumento do teor de titânia, a separação entre os dupletos é maior, indicando uma distorção da rede cristalina. A formação da fase cúbica é atribuída à presença de titânio em baixas concentrações. Neste caso, aparentemente o efeito dos íons dopantes de titânio e de ítrio é somatório, tendo em vista que o primeiro é um estabilizante para fase tetragonal, enquanto o último, por ser aliovalente, causa a formação de vacâncias de oxigênio, permitindo a estabilização de uma fração da zircônia na fase cúbica. Acima destas concentrações o efeito do aumento da tetragonalidade, devido à adição do titânio prevalece, desestabilizando a fase cúbica e favorecendo a formação da fase tetragonal e, quando em maiores concentrações, é responsável pela formação do titanato de zircônio.

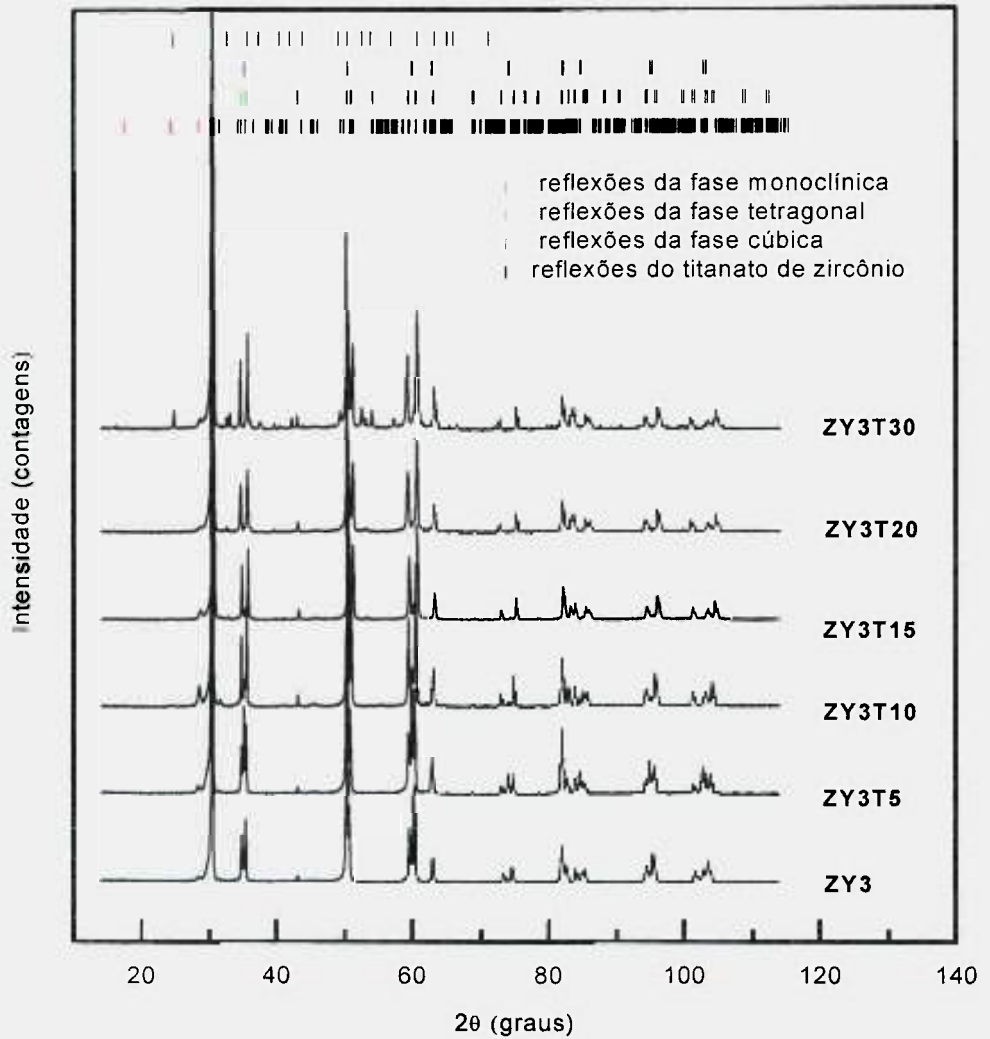


Figura 4.3.2.1. Difratogramas de raios X das amostras cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 , correspondentes à série ZY3, sinterizadas a 1400 °C por 05 horas.

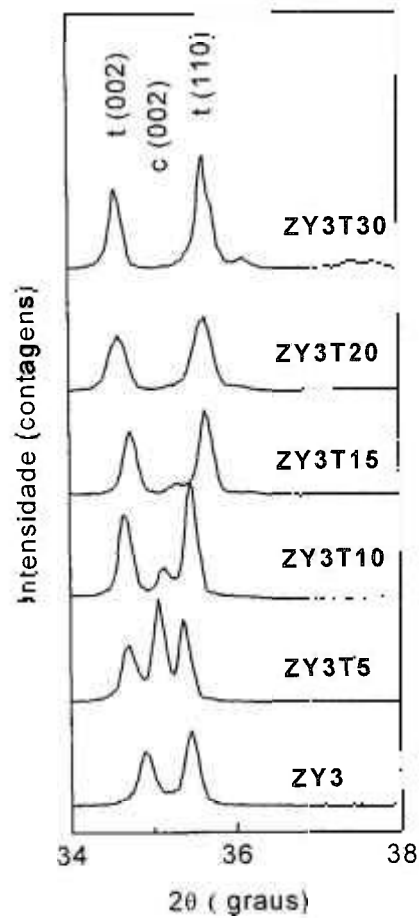


Figura 4.3.2.2. Difratomogramas de raios X das amostras da série ZY3, mostrando a ampliação da região contendo as reflexões dos planos (002) e (110) da fase tetragonal e (002) da fase cúbica.

Na Figura 4.3.2.3 apresenta-se a região onde as reflexões relativas ao titanato de zircônio tornam-se mais intensas com o aumento da concentração de titânia. Também podem ser observadas, a partir da amostra ZY3T15, reflexões indicadas por setas na figura, que não puderam ser identificadas através de comparação com fichas JCPDS, e que se tornam mais intensas com o aumento da concentração de titânio. Este composto é presumivelmente uma variação do titanato de zircônio, visto que a intensidade de suas reflexões aumenta com o aumento da concentração de titânio.

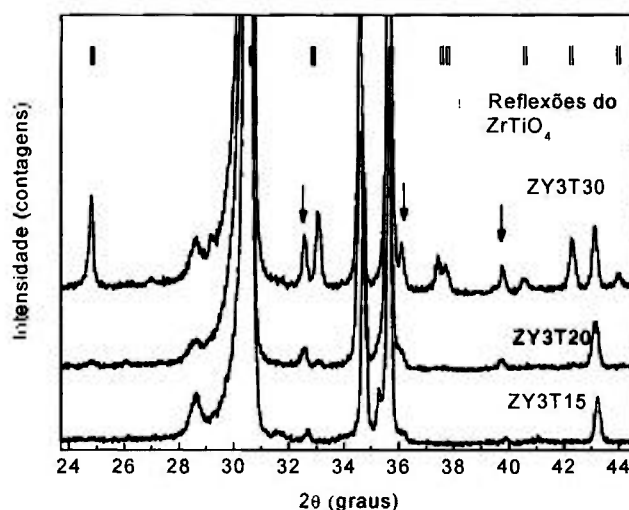


Figura 4.3.2.3. Difratogramas de raios X das amostras da série ZY3, mostrando a ampliação da região com as principais reflexões do titanato de zircônio. As setas indicam a fase não identificada.

Os parâmetros de rede e a composição das fases cristalinas, presentes na série com 3 mol% de ítria, foram determinados pelo método de Rietveld. Na Figura 4.3.1.4 apresentam-se, como ilustração, os difratogramas das amostras ZY3T5 (a) e ZY3T20 (b) com os gráficos produzidos no processo de ajuste dos modelos calculados. Na Tabela 4.3.2.1 são apresentados os resíduos R_{EXP} e R_{WP} , obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas, e o índice de qualidade do refinamento S, cujo valor resultados são considerados aceitáveis.

A quantificação das fases presentes na série ZY3, apresentada na Figura 4.3.2.5, mostra que a fase monoclínica está presente em todas as amostras em concentração na faixa de 2,5 a 5 %; a fase cúbica é formada em amostras contendo 5 a 15 mol % de TiO_2 ; e nas amostras contendo 20 e 30 mol% de TiO_2 , foi detectada a presença do titanato de zircônio e a ausência da fase cúbica. Considerando somente as variações da fase tetragonal, presente em maior proporção, observa-se, nas Figuras 4.3.2.6 (a) e (b) que, nas amostras com menor concentração de titânia, o parâmetro de rede “a” diminui enquanto “c” aumenta, e naquelas com maiores concentrações, os parâmetros de rede tendem a se estabilizar, indicando que foi atingido o limite de solubilidade do sistema. Conseqüentemente, a tetragonalidade, relação c/a , (c), também aumenta inicialmente, estabilizando-se com adições posteriores de titânia. Com base nesses resultados, o limite de solubilidade para a fase tetragonal foi determinado em cerca de 19,6 mol%.

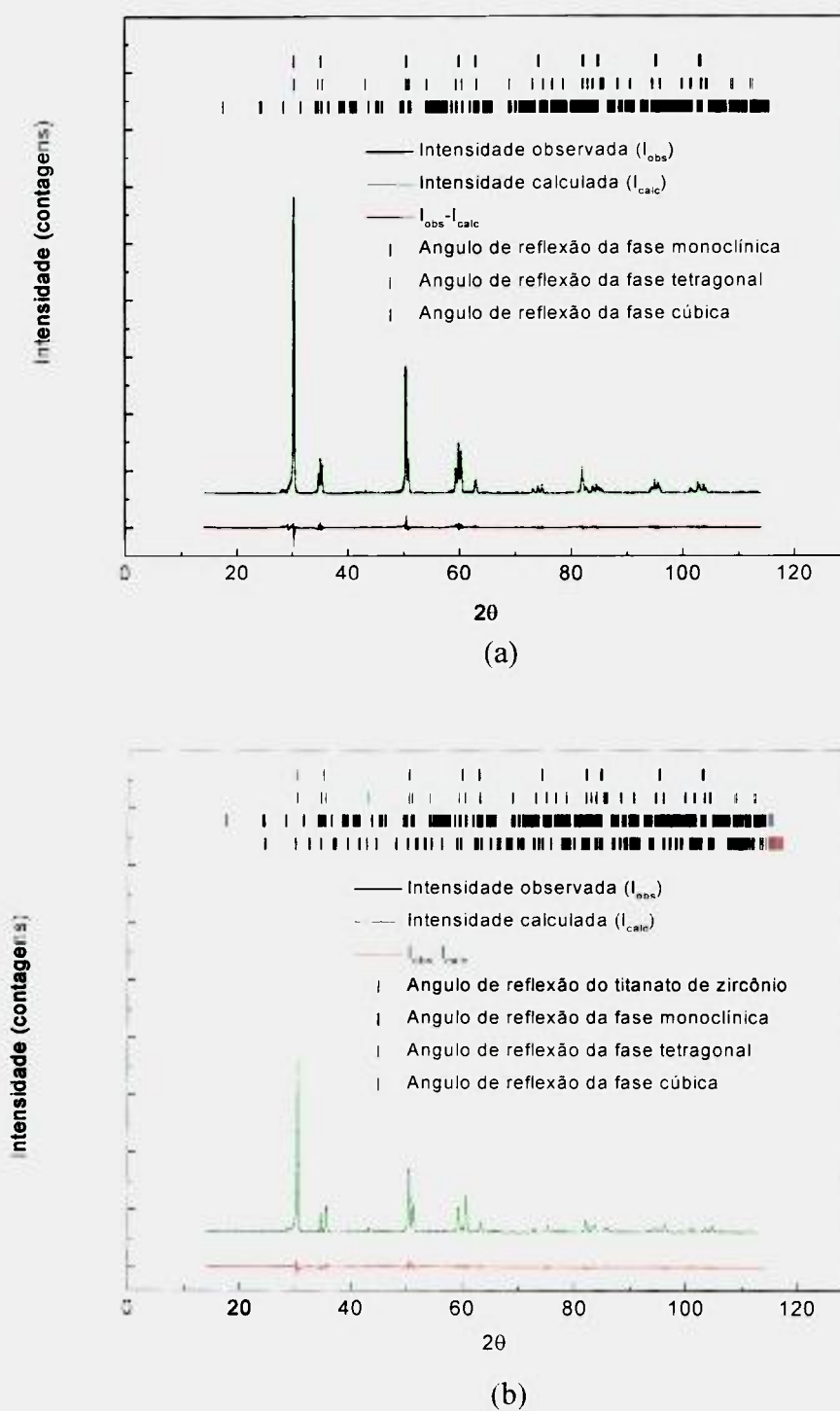


Figura 4.3.2.4. Difratogramas de raios X observados experimentalmente e calculados pelo refinamento Rietveld das amostras ZY3T5 (a) e ZY3T20 (b), sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

Tabela 4.3.2.1. Resíduos e indicador de qualidade obtidos no processo de ajuste de refinamento Rietveld das amostras da série ZY3, sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

Amostra	R _E (%)	R _{WP} (%)	S
ZY3	7,36	15,38	2,09
ZY3T5	6,08	11,99	1,97
ZY3T10	6,12	12,70	2,07
ZY3T15	6,99	13,76	1,96
ZY3T20	6,57	14,71	2,24
ZY3T30	5,66	13,88	2,45

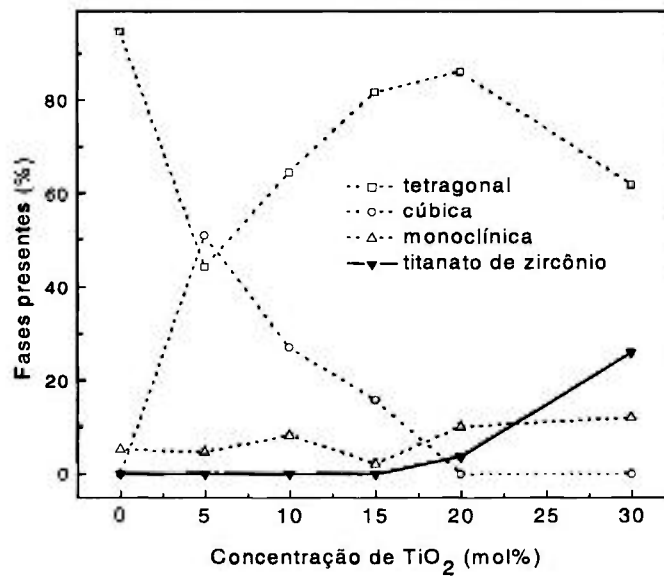


Figura 4.3.2.5. Composição das fases presentes calculada pelo método Rietveld em função da concentração molar de TiO₂, nas amostras da série ZY3, sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

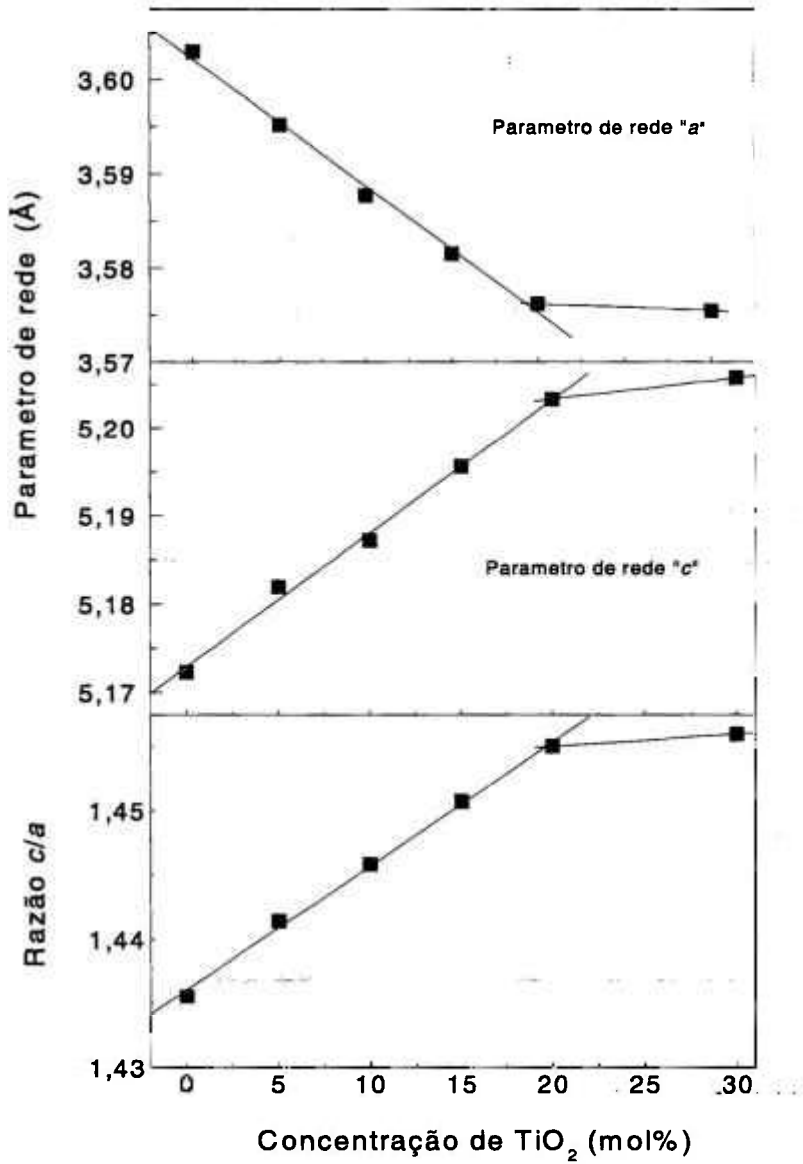


Figura 4.3.2.6. Resultados obtidos pelo método Rietveld: parâmetros de rede a e c , e tetragonalidade (razão c/a), em função da concentração molar de TiO_2 , nas amostras da série ZY3.

Na Figura 4.3.2.7 são apresentados os padrões de difração da série com 9 mol% de ítria sinterizados a 1400 °C por 5 horas. Observa-se que em todas as amostras predominam as reflexões características da estrutura cúbica. Na amostra ZY9T10 podem ser observadas reflexões de baixa intensidade correspondentes às estruturas monoclinica e tetragonal, sendo que os picos desta última se acentuam, gradativamente, nas amostras ZY9T15 e ZY9T20. Nesta última amostra, é possível identificar as reflexões do titanato de zircônio. Na figura 4.3.2.8 são apresentadas ampliações das regiões contendo as reflexões dos planos (002) e (110) da fase tetragonal e (002) da fase cúbica. Com a adição progressiva de titânia, as reflexões da fase tetragonal surgem e se tornam mais intensas, comprovando a ação da titânia na desestabilização da fase cúbica, pela distorção dos parâmetros de rede, provocando a estabilização da fase tetragonal. Na figura 4.3.2.9 mostra-se a faixa angular onde as reflexões do titanato de zircônio podem ser identificadas na amostra ZY9T20, podendo também ser observados os picos da fase não identificada.

Na figura 4.3.2.10 são apresentados, como exemplo, os difratogramas experimentais das amostras ZY9T5 (a) e ZY9T20 (b) e os gráficos produzidos no processo de ajuste do refinamento Rietveld. Na tabela 4.3.2.2 são apresentados os resíduos R_{EXP} e R_{WP} e o índice de qualidade S. Também neste caso, os valores foram obtidos em uma faixa considerada aceitável. A composição de fases obtidas para a série ZY9, apresentadas na figura 4.3.1.11, confirmam as observações acima e revelam também que a concentração de titanato de zircônio é mais elevada, em comparação à amostra com 20 mol% de TiO_2 da série ZY3. Na Figura 4.3.2.12 é apresentada a variação do parâmetro de rede “a” da fase cúbica, em função da concentração de titânia. Observa-se que o limite solubilidade é cerca de 13,2 mol%, inferior aos dados publicados na literatura, que indicam valores ao redor de 18 mol%^{25,27,32}. No entanto, os resultados da análise pelo refinamento Rietveld mostram uma expressiva formação da fase tetragonal, onde a variação dos parâmetros de rede “a” e “c”, apresentada na figura 4.3.2.13, mostra que o limite solubilidade não é atingido nas composições estudadas. Supõe-se que o limite de solubilidade total seja, na realidade, a composição das solubilidades nas duas fases observadas.

Outro fato relevante observado é que o crescimento de grãos, provocado pela adição de titânia, não causa a estabilização da fase cúbica, embora as dimensões dos grãos correspondam a esta fase, e tampouco a desestabilização para a simetria monoclinica.

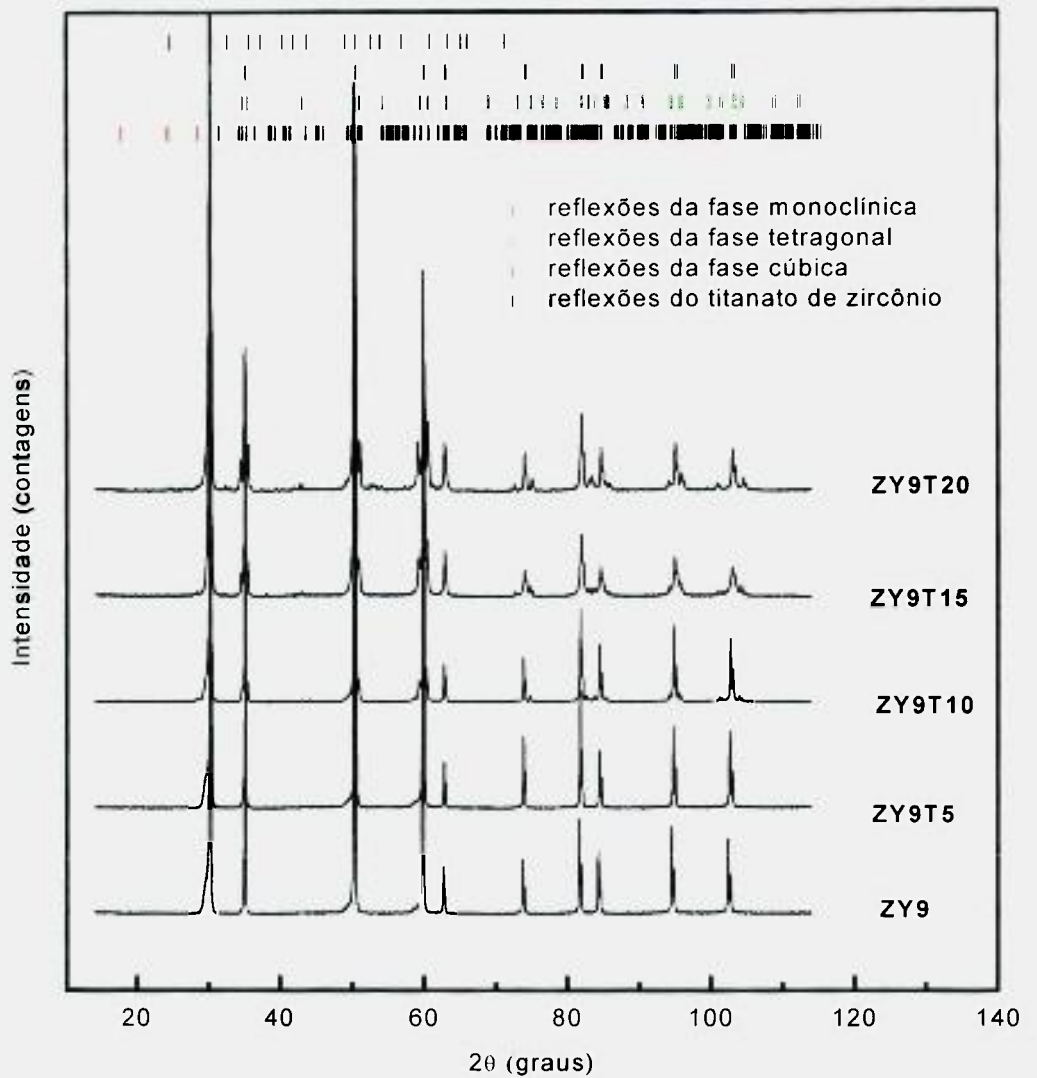


Figura 4.3.2.7. Difratogramas de raios X das amostras cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 , correspondentes à série ZY9 sinterizados a 1400 °C por 5 horas.

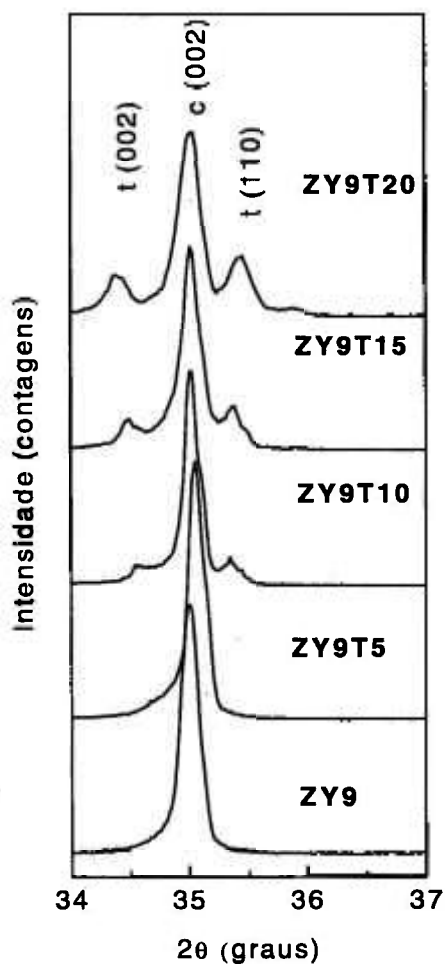


Figura 4.3.2.8. Difratomogramas das amostras da série ZY9, mostrando a ampliação da região contendo as reflexões dos planos (002) e (110) da fase tetragonal e (002) da fase cúbica.

Na Figura 4.3.2.14 é apresentado o padrão de difração da amostra ZT50, cujas principais reflexões correspondem ao titanato de zircônio, ficha JCPDS 34-415, não sendo observadas reflexões de outras fases ou elementos.

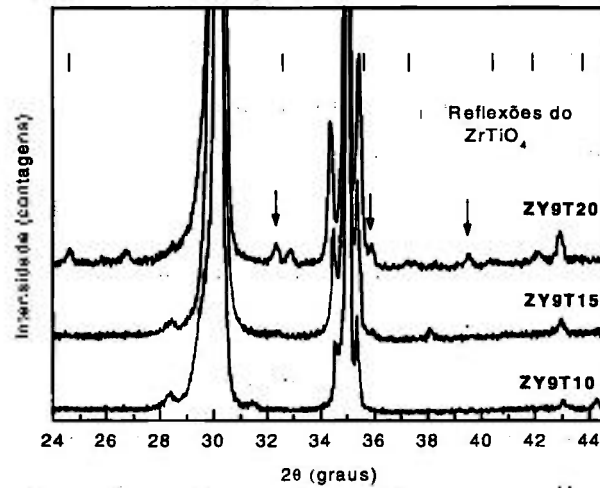
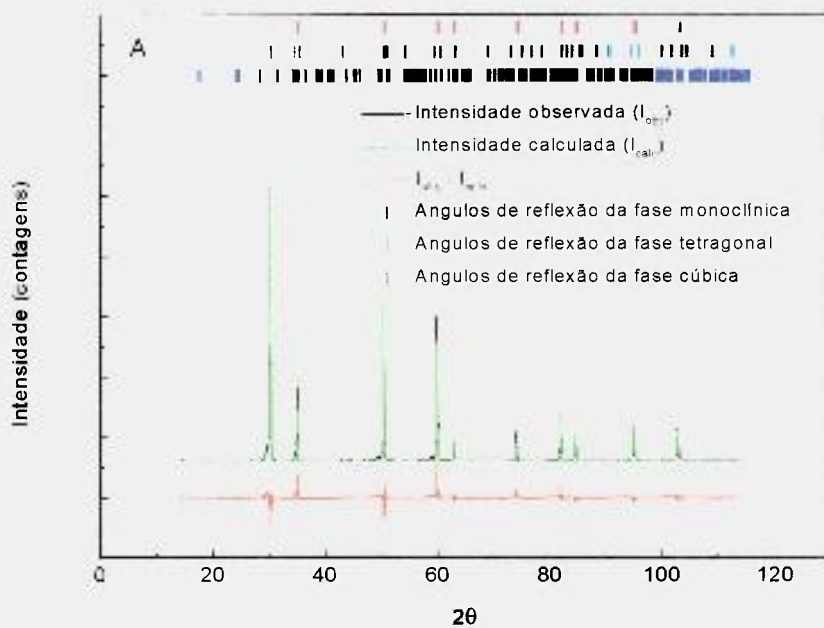


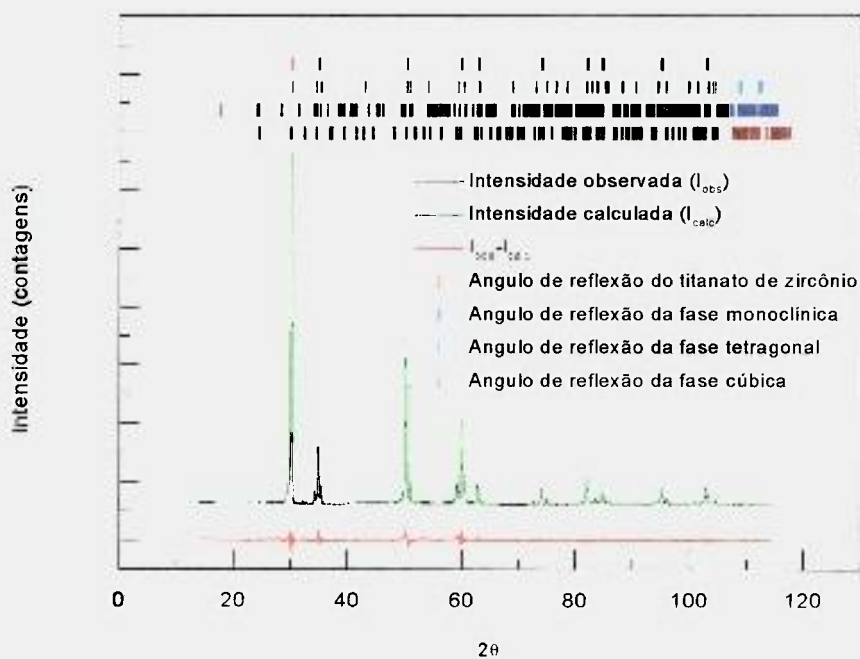
Figura 4.3.2.9. Difratoogramas de raios X da série ZY9, mostrando ampliação da região com as principais reflexões do titanato de zircônio. As setas indicam a fase não identificada.

Tabela 4.3.2.2. Resíduos e indicador de qualidade obtidos no processo de ajuste de refinamento Rietveld das amostras da série ZY9, sinterizados a 1400 °C por 5 horas.

Amostra	R _E (%)	R _{WP} (%)	S
ZY9	7,28	14,93	2,05
ZY9T5	6,46	21,33	3,29
ZY9T10	6,30	16,70	2,65
ZY9T15	5,76	13,72	2,38
ZY9T20	4,99	13,83	2,77



(a)



(b)

Figura 4.3.2.10. Difratomogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento Rietveld, das amostras ZY9T5 (a) e ZY9T20 (b), sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

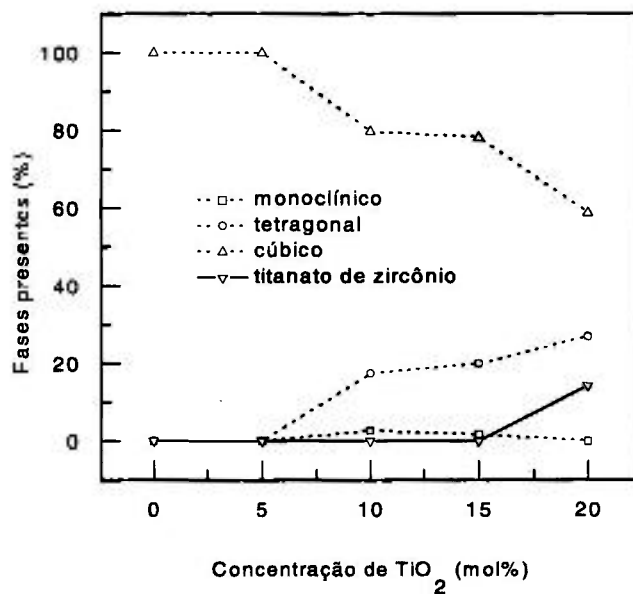


Figura 4.3.2.11. Composição das fases presentes, calculada pelo método de Rietveld, em função da concentração molar de TiO₂, nas amostras da série ZY9, sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

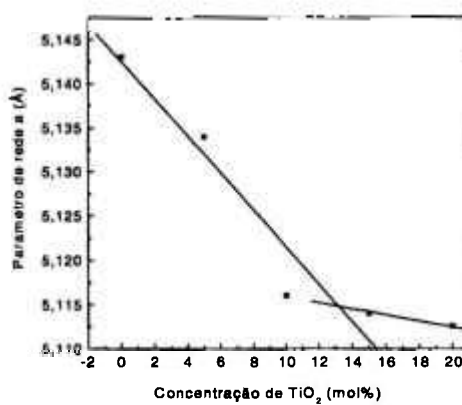


Figura 4.3.2.12. Parâmetro de rede a da fase cúbica, em função da concentração molar de TiO₂, calculado pelo método Rietveld para as amostras da ZY9.

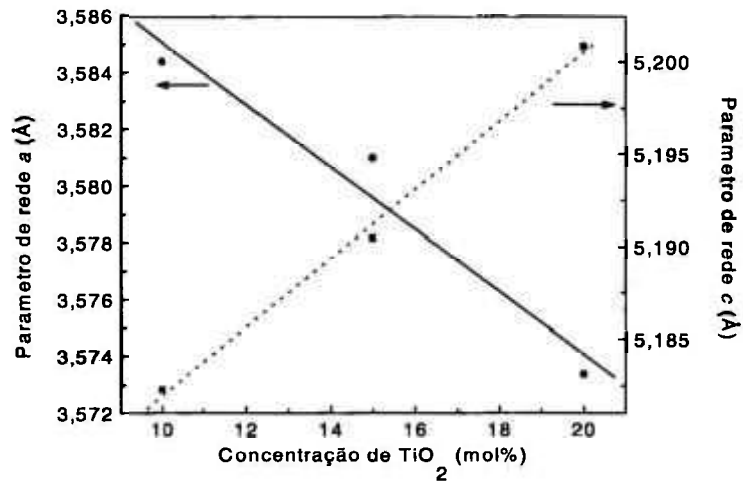


Figura 4.3.1.13. Parâmetros de rede a e c da fase tetragonal em função da concentração molar de TiO_2 , calculados pelo método Rietveld para as amostras da série ZY9 sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.

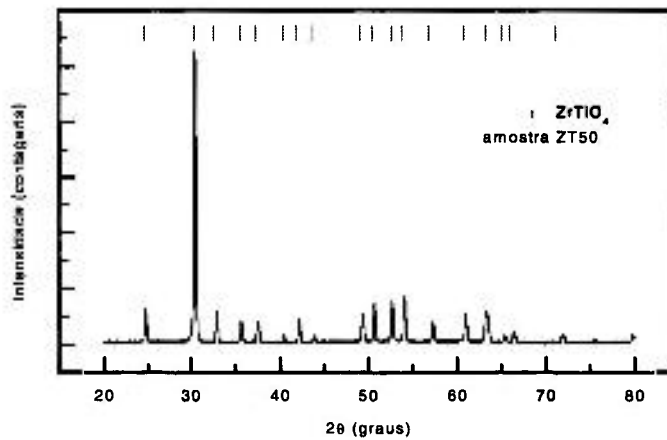


Figura 4.3.2.14. Difratograma de raios X da amostra ZT50 e principais reflexões do composto ZrTiO_4 .

Para investigar o comportamento da segunda fase registrou-se o padrão de difração de amostras nas quais sua formação é mais intensa, antes e após a realização do ataque térmico (AT). Na figura 4.3.2.15a são apresentados os padrões de difração referentes à amostra ZY3T20, em que se observa, após o ataque térmico, um expressivo aumento nas intensidades das reflexões, indicadas por setas na figura, que coincidem com aquelas da fase secundária não identificada.

Na figura 4.3.2.15b são apresentados os padrões de difração relativos à amostra ZY9T20, observando-se também um aumento destas reflexões, porém com menor intensidade. Estes resultados são coerentes com as micrografias das figuras 4.3.1.5e e 4.3.1.6e.

Conclui-se que o composto observado na superfície das cerâmicas após polimento e ataque térmico, é formado em grande parte pela fase não identificada.

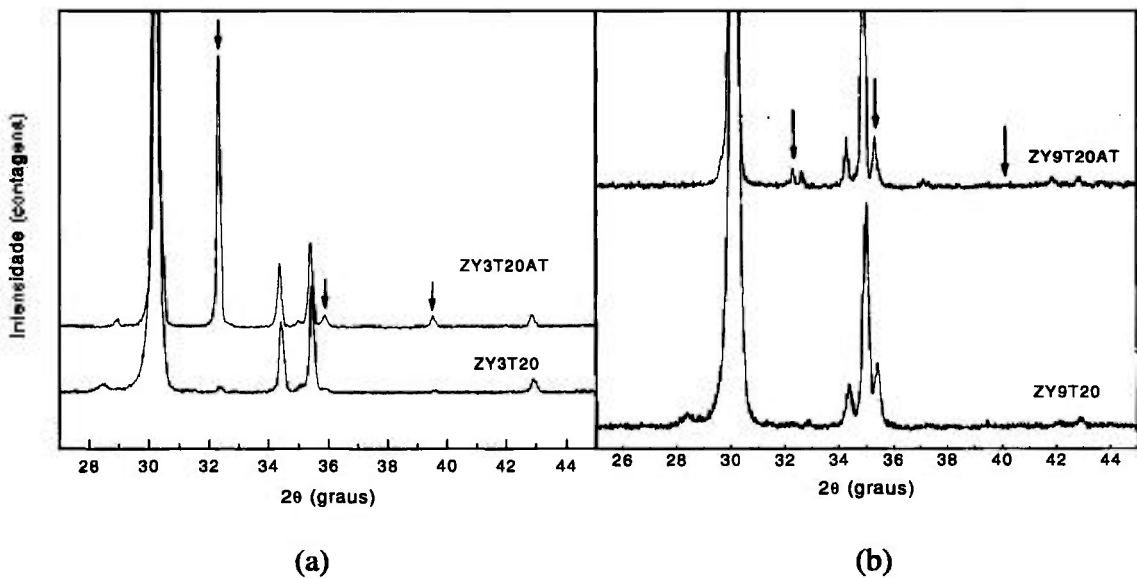


Figura 4.3.2.15. Difratogramas de raios X das amostras ZY3T20(a) e ZY9T20 (b), sinterizadas a 1400 °C por 5 horas, antes e após (AT) ataque térmico.

4.3.3. Ensaio de dureza Vickers

Para a avaliação da dureza e da tenacidade à fratura, foi realizado, inicialmente, um ensaio para a definição da força a ser aplicada pelo indentador. Na figura 4.3.3.1 é apresentado o gráfico da dureza Vickers, em função da força aplicada, para a amostra ZY3T5, sinterizada a 1400 °C por 05 horas. Observa-se, neste gráfico, que a dureza diminui com o aumento da força aplicada e que esta variação diminui até que se torna praticamente constante em cerca de 200 N. No entanto, este valor não é adequado para todas as amostras, em razão da variação no comportamento mecânico das cerâmicas com a composição química. Desta forma, para as amostras com 3 mol% de ítria as forças aplicadas foram de 200 e 300 N, enquanto para as amostras com 9 mol% de ítria, foi utilizada 50 N.

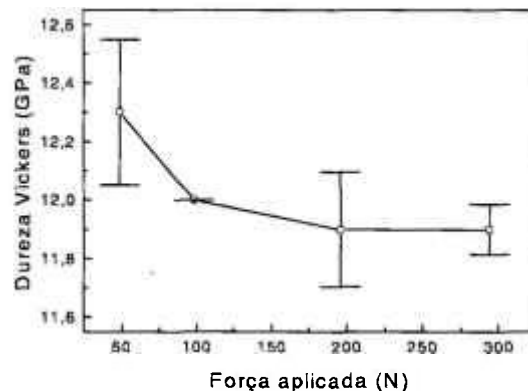


Fig. 4.3.3.1. Dureza Vickers da amostra ZY3T5, sinterizada a 1400 °C por 05 horas, em função da força aplicada.

Na Figura 4.3.3.2 apresenta-se o comportamento da dureza Vickers em função da composição das cerâmicas sinterizadas a 1400 °C por 05 horas. A dureza da amostra ZY9T20 não foi medida neste ensaio porque não conservou sua integridade durante as indentações. Observa-se que nas amostras com 3 mol% de ítria (a), a dureza diminui com o aumento da concentração de titânia, enquanto naquelas com 9 mol% de ítria (b), ocorre um ligeiro aumento. Em ambos os casos, a variação tende a se estabilizar em concentrações mais elevadas de titânia.

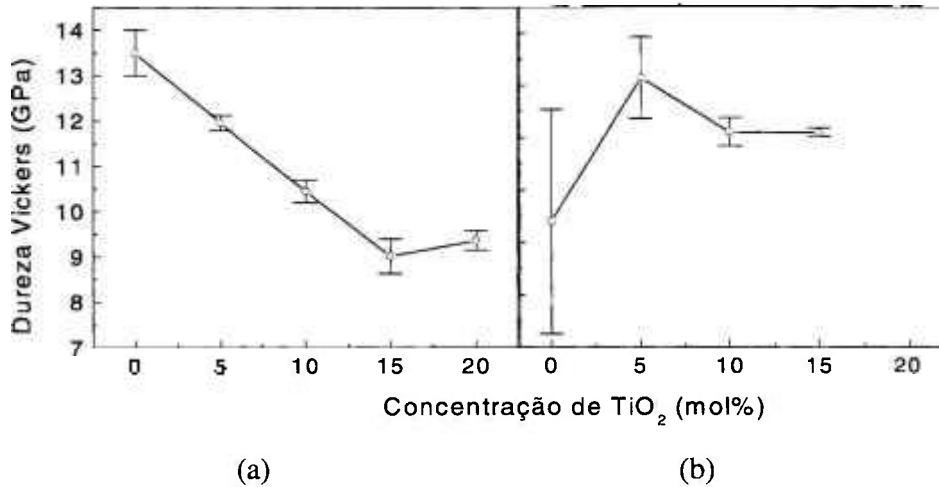


Figura 4.3.3.2. Dureza Vickers das amostras das série ZY3 (a) e ZY9 (b) de cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 sinterizadas a 1400 °C por 05 horas, em função da concentração molar de TiO_2 .

O resultado obtido para a tenacidade à fratura correspondente à série com 3 mol% de ítria, sinterizada a 1400 °C por 05 horas, é apresentado na Figura 4.3.3.3. Observa-se que a tenacidade à fratura aumenta com a adição de até 10 mol% de TiO_2 , atingindo valores expressivamente elevados para as amostras ZY3T10 e ZY3T15 em comparação ao resultado obtido para a amostra ZY3, diminuindo em maiores concentrações. Nas amostras da série ZY9, embora apresentando elevada dureza, as trincas produzidas durante as indentações não permitiram a determinação da tenacidade à fratura.

Comparando-se com as figuras 4.3.1.7 e 4.3.3.2, observa-se que a dureza Vickers varia inversamente com o tamanho de grãos, mostrando que nas cerâmicas relativas ao sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 , a adição de titânia promove a estabilização da estrutura tetragonal e ao mesmo tempo o crescimento de grãos. Em baixas concentrações de titânia, na série ZY3, a dureza Vickers diminui, visto que o aumento do tamanho de grãos altera os mecanismos de reforço estrutural, enquanto na série ZY9 a dureza aumenta. Em elevadas concentrações, na série ZY3, observa-se uma tendência à estabilização, e na série ZY9 a diminuição observada pode ser atribuída à formação de fases secundárias, que exercem um efeito deletério sobre as propriedades mecânicas.

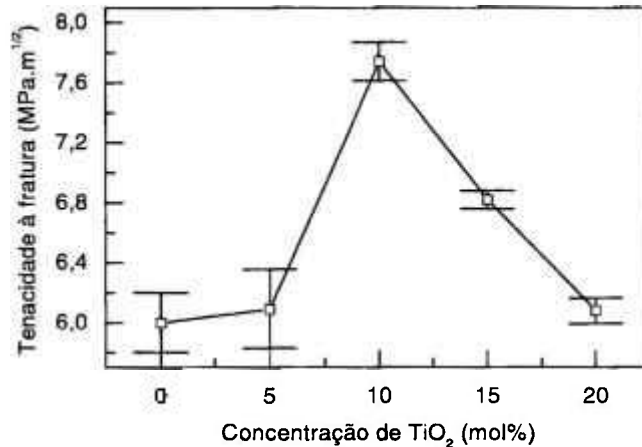


Figura 4.3.3.3. Tenacidade à fratura de cerâmicas de $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ (série ZY3), sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 05 horas, em função da composição molar de TiO_2 .

Na Figura 4.3.3.4 (a) e (b) apresenta-se as micrografias ópticas de indentações na amostras ZY3T5 e ZY9T5, respectivamente, sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 05 horas. Observa-se nas séries ZY3 que a indentação e a trinca apresentam as características típicas da zircônia estabilizada neste ensaio, enquanto na série ZY9, a trinca apresenta ramificações, não permitindo o cálculo da tenacidade.

Na figura 4.3.3.5 (a) apresenta-se a micrografia MEV da amostra ZY3, referente às regiões onde se propaga a trinca originada nas indentações. Conforme já observado nas figuras 4.3.1.1 e 4.3.1.4, os grãos são relativamente uniformes nas dimensões e o modo de fratura da trinca é basicamente intergranular. Quanto à propagação das trincas, não ocorreram desvios significativos na direção original.

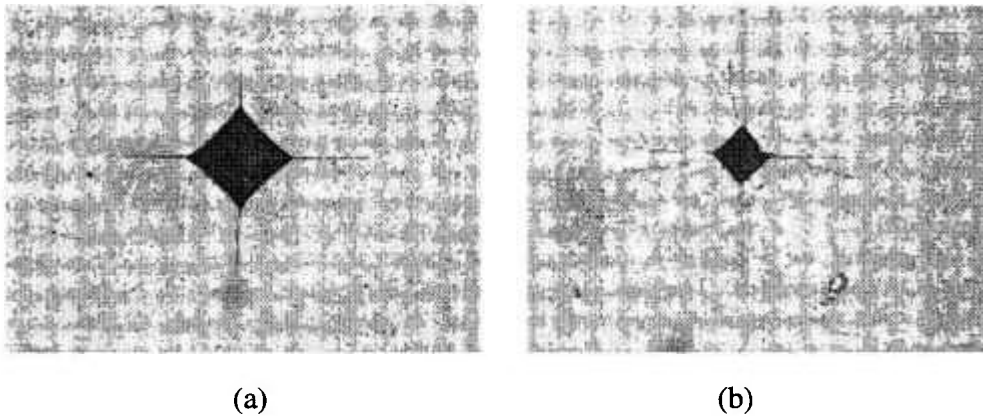
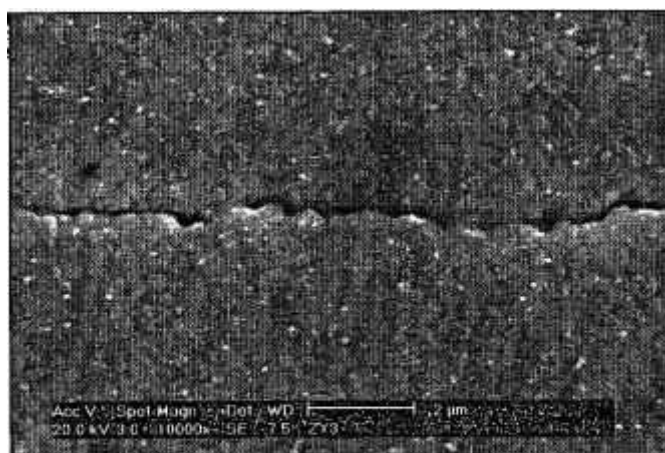


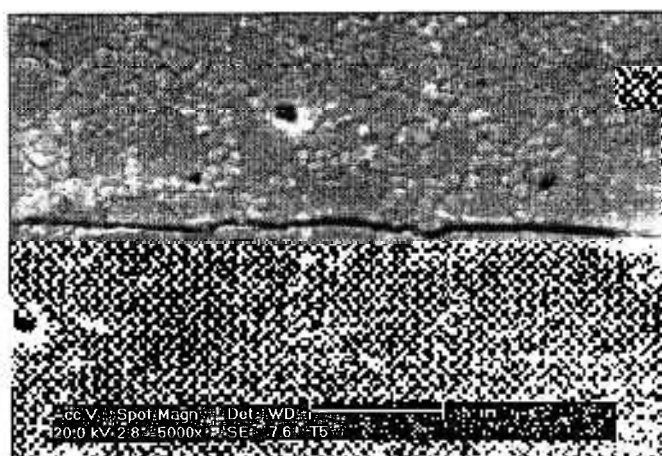
Figura 4.3.3.4. Micrografias ópticas das indentações Vickers nas amostras ZY3T5 (a) e ZY9T5 (b), sinterizadas a 1400 °C por 05 horas.

Na amostra ZY3T5 (figura 4.3.3.5b) observa-se que nas regiões, onde a trinca encontra grãos menores, o modo de fratura é intergranular, enquanto com grãos maiores ocorre a fratura intragranular mantendo a direção de propagação da trinca. Os resultados do refinamento Rietveld mostram que esta amostra apresenta teores significativos da fase cúbica (>50%), fato que se reflete na tendência à fratura intragranular. O aumento da tenacidade à fratura é, portanto, consequência da energia dissipada na fratura destes grãos.

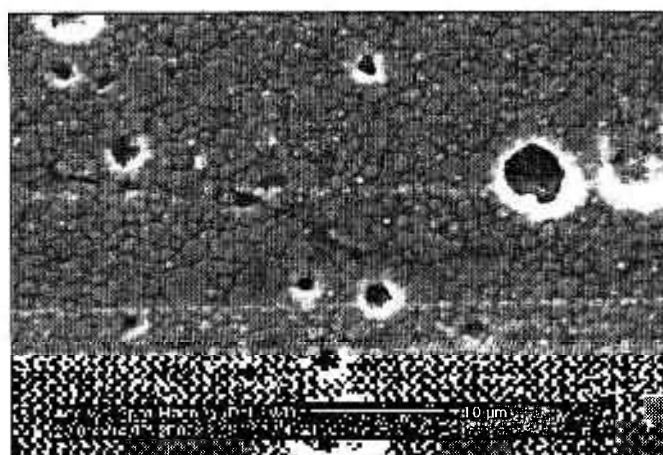
No caso da amostra ZY3T10 (figura 4.3.3.5.c), a fratura intergranular predomina, enquanto o modo intragranular ocorre com menor intensidade que na amostra ZY3T5, devido à menor diferença entre as duas faixas de tamanho de grãos. O desvio de direção da trinca pode ser explicado pela análise dos resultados do refinamento Rietveld desta amostra, em que a fase tetragonal predomina (>60%) mesmo para os grãos maiores. Observa-se também que alguns grãos se deformam, mas não fraturam, sugerindo o mecanismo de transformação induzida por tensão.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4.3.5. Micrografias MEV mostrando trincas da indentação Vickers: (a) amostra ZY3, (b) amostra ZY3T5 e (c) amostra ZY3T10, sinterizadas a 1400 °C por 5 horas.

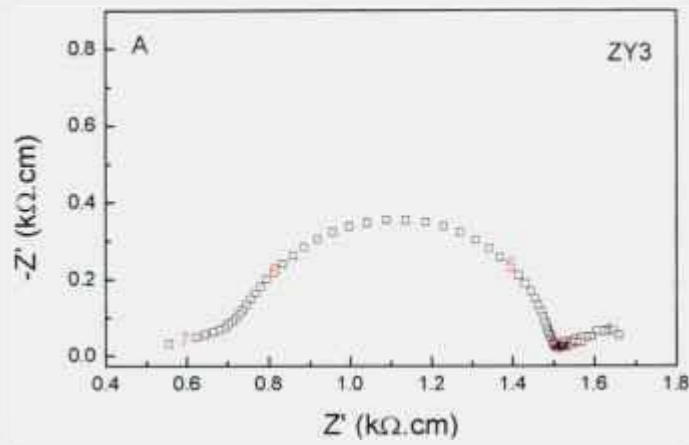
4.3.4. Análise por espectroscopia de impedância

As análises por espectroscopia de impedância foram realizadas no intervalo de temperatura entre 247 e 560°C. Foram analisadas amostras sinterizadas a 1500°C por 1 hora e a 1400°C por 5 horas.

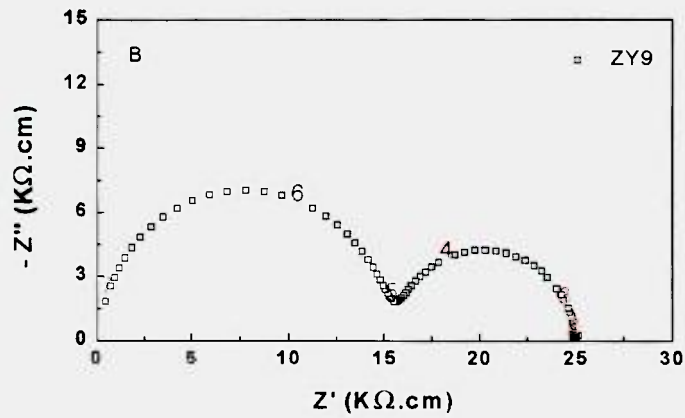
A resistividade da amostra ZT50, constituída quase na íntegra por titanato de zircônio (figura 4.3.2.14), é excessivamente elevada e não permitiu o registro do seu espectro de impedância, o que indica a atividade do titanato de zircônio no bloqueio da condutividade.

Na Figura 4.3.4.1 (a) apresenta-se o diagrama de impedância da parte real (Z') contra a parte imaginária ($-Z''$), obtido a 535°C para as amostra ZY3, sinterizada a 1500°C por 01 hora. Os números nos diagramas correspondem ao logaritmo decimal da frequência. Os valores apresentados foram normalizados para a geometria das amostras. Na temperatura em que foi realizada a análise, o semicírculo correspondente à resistividade intragranular não está claramente definido, observando-se então o semicírculo devido à resistividade provocada pela presença dos contornos de grão e o arco relativo à interação eletrodo/eletrólito. Este último é atribuído, assumindo-se que não existe condutividade eletrônica significativa, ao bloqueio das espécies iônicas na interface eletrodo/eletrólito, quando a medida é realizada em temperaturas suficientemente elevadas¹²².

Na Figura 4.3.4.1 (b) apresenta-se o diagrama, obtido a 375 °C, da amostra ZY9, sinterizada a 1500 °C. A relação entre os semicírculos correspondentes à resistividade intragranular (g) e devido à presença de contornos de grãos (cg) é 1,5, semelhante aos valores publicados em literatura para amostras com a mesma composição e analisadas na mesma faixa de temperatura³⁹.



(a)



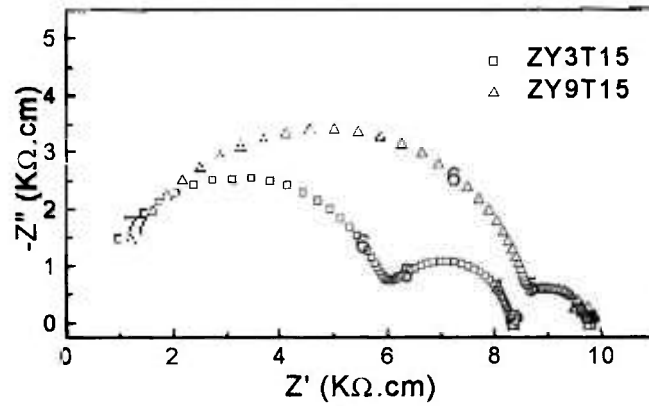
(b)

Figura 4.3.4.1. Diagramas de impedância, de amostras cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 sinterizadas a $1500^\circ C$ por 01 hora: (a) amostra ZY3, obtido a $535^\circ C$, e (b) amostra ZY9, obtido a $375^\circ C$.

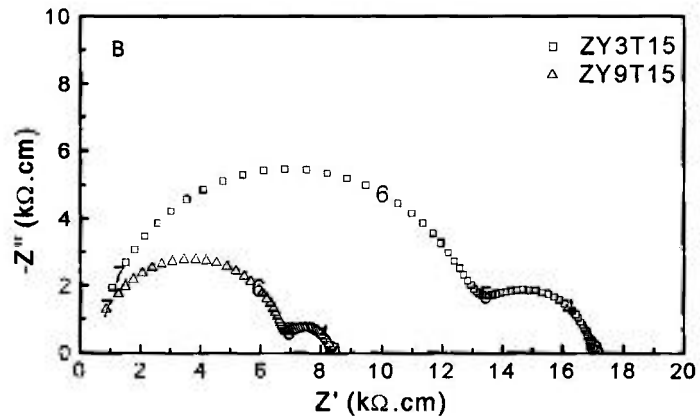
Na Figura 4.3.4.2 (a) os diagramas obtidos a 375°C correspondem às amostras ZY3T15 e ZY9T15, sinterizadas a 1500°C por 01 hora. A adição de titânia provoca um aumento na resistividade intragranular nas duas amostras, e a resistividade total da amostra com ZY9T15 é comparativamente maior à da amostra ZY3T15. A substituição do zircônio pelo titânio, que deveria provocar um aumento da condutividade pelo aumento do raio livre, pois o raio iônico do Zr^{4+} é 0,084 nm e o do Ti^{4+} é de 0,074 nm, promove um efeito inverso, devido principalmente aos seguintes fatores:

- formação de associações entre vacância e titânio (clusters), que são prejudiciais à condução iônica por aprisionar as vacâncias²⁶.
- ordenação local na forma de camadas, formando domínios tetragonais e dificultando a migração do íon oxigênio que ocorre preferencialmente em regiões desordenadas²⁴
- formação do titanato de zircônio, quando a concentração do dopante é suficientemente elevada^{4,25}.

Na figura 4.3.4.2 (b) os diagramas de impedância, determinados a 527°C, comparam as amostras ZY9T15 e ZY3T15, após sinterização a 1400°C por 05 horas. Neste caso, observa-se que a resistência intragranular apresenta a maior contribuição; que ambos os diagramas apresentam proporções semelhantes; que a resistividade total da amostra ZY3T15 é significativamente maior do que a da amostra ZY9T15 e que na cerâmica com 3 mol% de ítria, a resistividade devido à presença de contornos de grãos é proporcionalmente menor do que o observado na figura 4.3.4.1 (a). Os resultados acima estão de acordo com o esperado, visto que em temperatura abaixo de 400 °C, cerâmicas com teores mais elevados de ítria apresentam maior resistividade do que aquelas com menores teores de ítria, enquanto em temperaturas ao redor de 600 °C, a resistividade se inverte⁵. Outra observação relevante é que na temperatura em que foi realizada a medida, o arco característico da interação eletrodo/eletrólito deveria estar presente. A sua ausência constitui um indício da condução eletrônica nestes materiais.



(a)



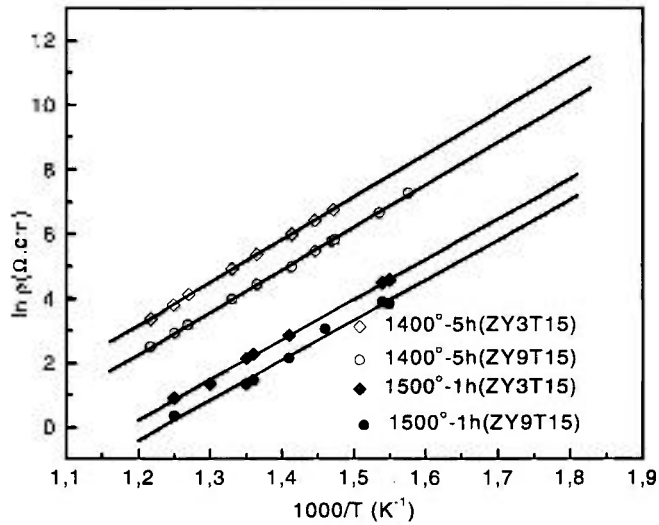
(b)

Figura 4.3.4.2. Diagramas de impedância, obtidos a 527°C, de amostras cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 : (a) sinterizada a 1500°C por 01 hora e (b) sinterizada a 1400 °C por 5 horas.

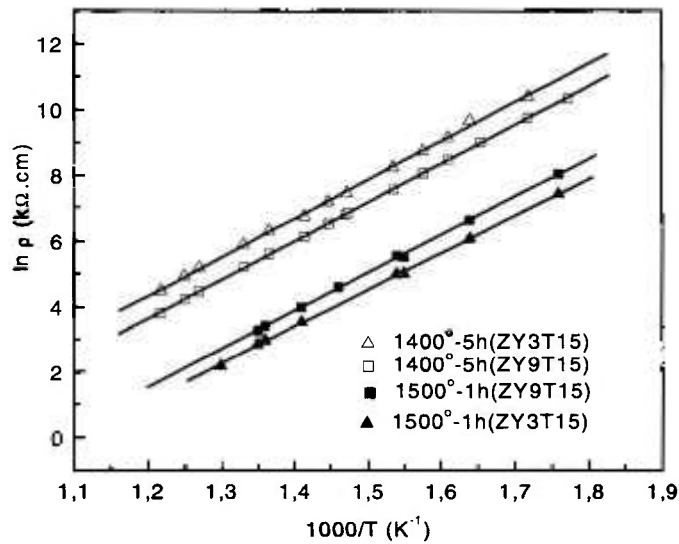
Na figura 4.3.4.3 são apresentados os gráficos de Arrhenius da resistividade, considerando as contribuições intragranular e devido à presença de contornos de grão. Observa-se que o comportamento da resistividade é linear e as inclinações são semelhantes, resultando em retas praticamente paralelas. Este fato mostra que as energias de ativação envolvidas são similares o que permite supor que o mecanismo de condução é o mesmo para as amostras estudadas. A comparação dos gráficos obtidos para as duas condições de sinterização (figura 4.3.4.3a), mostra que a resistividade devido à presença dos contornos de grãos é menor nas amostras sinterizadas a 1500°C por 1 hora. Este fato pode ser atribuído, principalmente, ao maior crescimento de grãos em temperaturas mais elevadas. Também se observa que a resistividade nas amostras com 9 mol% de ítria é menor nas condições estudadas.

Na figura 4.3.4.3b são apresentados os gráficos de Arrhenius da resistividade intragranular das mesmas amostras. Neste caso, nas amostras sinterizadas a 1400°C, o comportamento é semelhante, mas as amostras sinterizadas a 1500°C apresentam uma inversão, com maior resistividade para 9 mol% de ítria, em concordância com a figura 4.3.4.1 a. A observação dos gráficos mostra que nas condições de sinterização em que é favorecida a formação de titanato de zircônio, 1400 °C por 5 horas, a resistividade elétrica é mais elevada

Na figura 4.3.4.4 são apresentados os gráfico de Arrhenius comparando a resistividade elétrica total das amostras. Observa-se que a amostra ZY9 apresenta menor resistividade enquanto a amostra ZY3 a mais elevada. Entre os demais resultados, a amostra ZY3T15, sinterizada a 1400°C por 05 horas, apresenta resistividade maior em comparação às demais. A adição de titânia provoca a diminuição da resistividade elétrica total da série ZY3 e aumento na série ZY9, de tal forma que nas duas séries convergem para valores próximos entre si. Este resultado é justificado pelo aumento da resistividade intragranular, observadas nas amostras analisadas, resultante, principalmente, da interação entre vacâncias de oxigênio e a titânia, da formação dos domínios tetragonais e da diminuição da resistividade intragranular nas cerâmicas da série ZY3 em função do crescimentos de grãos, e conseqüente diminuição da densidade de contornos.



(a)



(b)

Figura 4.3.4.3. Gráficos de Arrhenius decorrentes: (a) da resistência devido à presença de contornos de grãos e (b) da resistividade intragranular em cerâmicas de ZY3T15 e ZY9T15, sinterizadas a 1400°C por 05 horas e 1500°C por 01 hora.

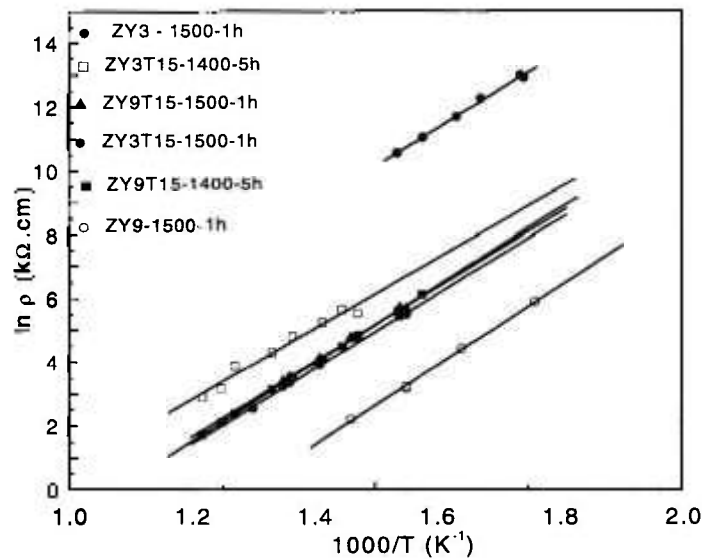


Figura 4.3.4.4. Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica total de cerâmicas de $ZrO_2-Y_2O_3$ e $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$.

Na tabela 4.3.4.1 são apresentadas as energias de ativação (E) e os fatores pré-exponenciais (ρ_0) dos processos de condução. Os resultados apresentados mostram que o tempo e a temperatura de sinterização afetam as propriedades elétricas em decorrência das diferenças na microestrutura e formação de fases secundárias resistivas. Desta forma, sinterizações por menores tempos conduzem a cerâmicas com propriedades mais apropriadas. A comparação dos valores obtidos mostra que a energia de ativação para a condução intragranular é ligeiramente menor nas amostras da série com 3 mol% de Y_2O_3 , mostrando coerência com os resultados publicados na literatura.^{123,124} Para a condução através do contorno de grãos, a variação observada nas energias de ativação não permitem determinar uma tendência. A tabela 4.3.4.2 apresenta alguns dados publicados na literatura, mostrando que são semelhantes aos resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 4.3.4.1. Energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (ρ_0) do processo de condução intragranular, através do contorno de grãos e total de cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 e ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2

Amostra	$T_{Sinter.}$	Intragranular		Intergranular		Total	
		E (eV)	ρ_0 (Ωcm)	E (eV)	ρ_0 (Ωcm)	E (eV)	ρ_0 (Ωcm)
ZY3	1500	0,97	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,01	$1,26 \cdot 10^{-4}$	1,022	$7,6 \cdot 10^{-4}$
ZY9	1500	1,08	$6,23 \cdot 10^{-8}$	1,05	$5,88 \cdot 10^{-8}$	1,1	$1,0 \cdot 10^{-7}$
ZY3T15	1500	0,98	$4,32 \cdot 10^{-6}$	1,07	$3,93 \cdot 10^{-7}$	0,95	$2,98 \cdot 10^{-5}$
ZY9T15	1500	1	$4,3 \cdot 10^{-6}$	1,07	$2,24 \cdot 10^{-7}$	1,05	$2,12 \cdot 10^{-6}$
ZY3T15	1400	0,99	$5,54 \cdot 10^{-6}$	1,16	$7,74 \cdot 10^{-6}$	1,01	$4,1 \cdot 10^{-6}$
ZY9T15	1400	1,02	$1,34 \cdot 10^{-7}$	1,13	$2,28 \cdot 10^{-6}$	1,01	$3,14 \cdot 10^{-6}$

Tabela 4.3.4.2. Resultados experimentais publicados na literatura, obtidos em condições similares.

Composição	$E_{intragranular}$ (eV)	$E_{intergranular}$ (eV)	E_{total} (eV)	REF.
ZY3	0,86	1,01	0,90	27
ZY9	1,03*	1,15*	-	37
ZY3T5	0,97	1,17	1,04	27
ZY3T10	1,02	1,16	1,04	27

*média de 6 a 8 resultados.

5. Conclusões

A técnica da co-precipitação mostrou-se efetiva na preparação de pós cerâmicos de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 variando-se a relação ítria/zircônia em 3 e 9 mol% e a concentração de titânia de 0 a 20 mol%.

Nas amostras processadas (preparadas, sinterizadas e analisadas), observou-se, em função da adição de titânia, o crescimento de grãos e a formação de uma segunda fase, cuja composição é semelhante ao do titanato de zircônio ($ZrTiO_4$). Esta fase pode migrar através dos contornos de grãos, durante o tratamento térmico, sendo posteriormente observada na superfície polida da cerâmica. Cerâmicas predominantemente na fase tetragonal retêm esta simetria, mesmo quando as dimensões dos grãos ultrapassam o diâmetro crítico para a transformação espontânea. Por sua vez, grãos na fase cúbica apresentam a nucleação de precipitados com estrutura tetragonal.

A utilização da técnica da difração de raios X, associada ao refinamento de Rietveld, permitiu a identificação das principais fases existentes, a sua quantificação e a observação de sua evolução com a adição de titânia. Observou-se que o titanato de zircônio, na forma $ZrTiO_4$, é identificada com a adição acima de 20 mol% de titânia, enquanto um outro composto, não identificado, que tem o titânio como um dos componentes, forma-se a partir de 15 mol%, sendo provavelmente a fase observada na análise microestrutural.

As propriedades mecânicas das cerâmicas à base de zircônia estudadas neste trabalho são fortemente influenciadas pela adição de titânia. A dureza Vickers nas séries ZY3 e ZY9, e a tenacidade à fratura, na série ZY3, estão diretamente relacionadas com a variação do tamanho de grão e a composição de fases cristalinas.

No que se refere às propriedades elétricas, verificou-se que, com a adição de titânia, a resistividade intragranular das cerâmicas aumenta em relação àquela decorrente da presença de contornos de grãos. A resistividade total das cerâmicas da série ZY3 diminui com a adição de titânia, provavelmente em consequência da presença de fase cúbica, enquanto a resistividade total da série ZY9 aumenta, devido à formação da fase tetragonal, além das mudanças observadas (fases secundárias, variação do tamanho de grão). Desta forma os

resultados obtidos das propriedades elétricas nas duas séries convergem para valores próximos entre si, sendo observados indícios de ocorrência da condutividade mista.

A presença do titanato de zircônio é prejudicial às propriedades mecânicas e elétricas e a sua formação é favorecida por longos períodos de sinterização. Os resultados obtidos mostram que o uso de titânio abaixo do seu limite solubilidade, a utilização de menores tempo e temperatura de sinterização (1 hora, 1400°C), pode contribuir para um melhor desempenho da cerâmica.

Com base nas observações acima, confirma-se que as cerâmicas do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 apresentam um conjunto de propriedades que as tornam candidatas a muitas aplicações, e entre estas, a utilização como anodo em células a combustível. As melhores composições são aquelas da série com 3 mol% de ítria e teor de titânia na faixa de 10 a 15 mol%, visto que possuem propriedades elétricas equivalentes à serie com 9 mol% de ítria e propriedades mecânicas superiores, fato que permite a construção de células suportadas pelo anodo, com grandes vantagens tecnológicas.

Sugestões para trabalhos futuros

Os seguintes trabalhos são sugeridos a partir dos resultados obtidos com a presente tese:

- Estudar os pós produzidos e correlacionar as suas características com as propriedades das cerâmicas.
- Estudos para a determinação da condutividade mista nas cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 .
- Estudar a segunda fase, não identificada, formada em algumas composições da cerâmica.
- Estudos de processamento da cerâmica para obtenção de estrutura porosa, necessária para aplicações como anodo para células a combustíveis.
- Estudo para uma definição mais precisa dos limites de solubilidade da titânia nas cerâmicas de zircônia estabilizada produzidas por co-precipitação.
- Estudos para avaliação das propriedades mecânicas das cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - fio_2 com a utilização de outras técnicas além da indentação Vickers.

Lista de trabalhos publicados

Ussui, V., Menezes, C. A. B., Lazar, D. R. R., Lima, N. B., Paschoal, J. O. A. Preparação de cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ por co-precipitação. In: 45 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2001, Florianópolis. São Paulo: ABC, 2001. p.1 – 12

Ussui, V.; Leitão, F.; Yamagata, C.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Paschoal, J.O.A. Synthesis of ZrO₂ based ceramics for applications in SOFC. *Materials Science Forum*. v.681-686, p.555-560, 2003.

Ussui, V.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Lima, N.B.; Paschoal, J.O.A. Avaliação da Dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas do sistema ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ preparadas por co-precipitação. In: 47 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa. São Paulo: ABC, 2003. p.1467-1480.

6. Referências bibliográficas

1. Hannink, R.H.J.; Kelly, P.M.; Muddle, B.C. Transformation toughening in zirconia – containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
2. Ramamoorthy, R.; Sundararaman, D.; Ramasamy, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. *Solid State Ionics*, v.123, p. 271-278, 1999.
3. Stevens, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.
4. Piconi, C.; Maccauro, G. Zirconia as ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v.20, p.1-5, 1999.
5. Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells: fundamentals and prospects. *Electrochem. Acta*, v.45, p.2423-2435, 2000.
6. Li, P.; Chen, I.-W.; Penner-Hahn, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: I, trivalent dopants. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.1, p.118-128, 1994.
7. Li, P.; Chen, I.-W.; Penner-Hahn, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: II, tetravalent dopants. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.5, p.1281-1288, 1994.
8. Kontouros, P.; Petzow, G. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. In: Badwal, S.P.S.; Bannister, M.J.; Hannink, R.H.J. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic, 1993. p.30-48.
9. Subbarao, E.C. Zirconia - an overview. In: Heuer, A.H.; Hobbs, L.W. (Eds.) *Advances in Ceramics v.3: Science and Technology of Zirconia*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p.01-24.
10. Farnworth, F.; Jones, S.L.; Mcalpine, I. The production, properties and uses of zirconium chemicals. In: Thompson, R. (Ed.) *Speciality inorganic chemicals*. London: Royal Soc. of Chemistry, 1980. p.249-284.
11. Sato, T.; Shimada, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.6, p.356-359, 1985.
12. Menezes, C.A.B. *Estudo da influência do teor de elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria*. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

13. Ricci, D.R.; Cunha, S.M.; Silva, S.; Mindrisz, A.C.; Zarpelon, L.M.; Nobre, J.S.M.; Paschoal, J.O.A. Obtenção de concentrado de ítrio por extração com solventes. In: 35^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 7-10 junho, 1992, Caxambú, M.G. *Anais...* São Paulo: ABC, 1992, v.1, p.133-140.
14. Heuer, A. H. Transformation toughening in ZrO₂-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.70, n.10, p.689-698, 1987.
15. Lazar, D. R. R., *Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria*. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
16. Hirano, M.; Inagaki, M.; Mizutani, Y.; Nomura, K.; Kawai, M.; Nakamura, Y. Mechanical and electrical properties of Sc₂O₃-doped zirconia ceramics improved by postsintering with HIP. *Solid State Ionics*, v.133, p. 01-09, 2000.
17. Jones, R.L.; Mess, D. Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia. *Surf. & Coat. Technol.* v.86-87, p. 94-101, 1996.
18. Calès, B.; Baumard, J.F. Mixed conduction and defect structure of ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ solid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v.131, p.2407-2423, 1984.
19. Liou, S.S.; Worrell, W.L. Electrical properties of novel mixed-conducting oxides. *Appl. Phys. A*, v. 49, p. 25-31, 1989.
20. Beatrice, P.; Pliangos, C.; Worrell, W.L.; Vayenas, C.G. Electrochemical promotion of ethylene and propylene on Pt deposited on yttria-titania-zirconia. *Solid State Ionics*, v.136-136, p. 833-837, 2000.
21. Pyda, W.; Haberko, K.; Bucko, M.M.; Faryna, M. TZPs in the TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂ system. In: Badwal, S.P.S.; Bannister, M.J.; Hannink, R.H.J. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster-Basel: Technomic, 1993. p.136-143.
22. Haberko, K.; Pyda, W.; Piekarczyk, J.; Bucko, M.M. Effect of carbon reduction on the properties of 13 mol% TiO₂-3mol% Y₂O₃-84 mol% ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, n.5, p.1272-1275, 1992.
23. Colomer, M.T.; Jurado, J.R. Structure, microstructure and mixed conduction of [(ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08}(TiO₂)_{0,1}]. *J. Solid State Chem.* V. 165, p. 79-88, 2002.
24. Traqueia, L.S.M.; Pagnier, T.; Marques, F.M.B. Structural and electrical characterization of titania-doped YSZ. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.17, p.1019-1026, 1997.
25. Swider, K.E.; Worrel, W.L. Electronic conduction mechanism in yttria stabilized zirconia-titania under reducing atmosphere. *J. Electrochem. Soc.*, v.143, n. 11, p.3706-3711, 1996.

26. Capel, F.; Moure, C.; Durán, P.; Gonzáles-Elipse, A.R.; Caballero, A. Titanium local environment and electrical conductivity of TiO₂-doped stabilized tetragonal zirconia. *J. Mater. Sci.*, v.35, p.345-352, 2000.
27. Róg, G.; Borchardt, G. Electrochemical properties of ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ ceramics. *Ceram. Int.* v.22, p. 149-154, 1996.
28. Ussui, V.; Leitão, F.; Yamagata, C.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Paschoal, J.O.A. Synthesis of ZrO₂ based ceramics for applications in SOFC. *Proceedings of Third Ptech*, (CD-ROM) p.845, 2001.
29. Blumenthal, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*. Princenton, N.J.: D. Van Nostrand, 1958.
30. Ricci, D.R.. Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio. 1989. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
31. Wyckoff, W.G. *Crystal structures, vol 1*. NewYork, N.Y.: Interscience, 1963.
32. Teufer, G. The crystal structure of tetragonal ZrO₂. *Acta Crystallogr.*, v.15, n.11, p.1187, 1962.
33. Green, D. J.; Hannink, R.H.J.; Swain, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. Boca Raton, Fla: CRC, 1989.
34. Moeller, T. *Chemistry of lanthanides*. New York, N.Y.; Pergamon,. 1975.
35. Lazar, D. R. R., *Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria*. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
36. Husson, E.; Proust, C.; Gillet, P.; Itié, J.P. Phase transformation in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy *Mater. Res. Bull.*, v.34, n.12/13, p. 2085-2092, 1999.
37. Li, P.; Chen, I.-W.; Penner-Hahn, J.E. X-Ray absorption studies of zirconia polymorphs. II Effect of Y₂O₃ dopant on ZrO₂ structure. *Phys.Rev.B*, v.49, n.14, p.10074-10081, 1993.
38. Clark, R.J.H. *Comprehensive inorganic texts*, vol III, p. 355, Oxford: Pergamon,
39. Diebold, U. The surface science of TiO₂. *Surf. Sci. Rep.*, v.48, p.53-229,

40. Hu, Y; Tsai, H.-L.; Huang, C.-L. Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.23, p.691-696, 2003.
41. Yang, J.; Ferreira, J.M.F. On the titania phase transition by zirconia additive in a sol-gel-derived powder. *Mater. Res. Bull.*, v.33, n.3, p. 389-394, 1998.
42. Garvie, R.C.; Hannink, R.H.; Pascoe, R.T. Ceramic steel? *Nature*, v.258, p.703-704, 1975.
43. Porter, D.L.; Heuer, A.H. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.*, v.60, n.3-4, p.183-184, 1977.
44. Gupta, T.K.; Bechtold, J.H.; Kuznicki, R.C.; Cadoff, L.H.; Rossing, B.R. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J. Mater. Sci.*, v.12, p.2421-2426, 1977.
45. Sidgwick, N. V. The electron theory of valency, London: Oxford University Press, p.273, 1932. apud Blumenthal, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*. Princenton, N.J.: D. Van Nostrand, 1958.
46. Mathieu, P., *Cah. Phys.*, v.22. p 23, 1944. apud Blumenthal, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*. Princenton, N.J.: D. Van Nostrand, 1958.
47. Cotton, F. A., Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley –Interscience, 1962.
48. Ho, S. –M, On the structural chemistry of zirconium oxide. *Mater. Sci. Eng.*, v.54, p. 23-29, 1982.
49. Kroger, F.A.; Vink, H.J. Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids. In: Seitz, F.; Turnbull, D.(Eds.) *Solid State Physics*, v.3, New York: Academic Press, 1956, p.307-435.
50. Fabris, S.; Paxton, A.; Finnis, M.W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Mater.* v.50, p.5171-5178, 2002.
51. Lanteri, V.; Heuer, A.H.; Mitchell, T.E. Tetragonal phase in the system $ZrO_2 - Y_2O_3$. In: Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984, p.118-130.
52. Rühle, M.; Claussen, N.; Heuer, A.H. Microstructural studies of Y_2O_3 -containing tetragonal polycrystals (Y-TZP). In: Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H. (Eds.) *Advances in ceramics v.12: Science and technology of zirconia II*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1984. p.352-370.
53. Scott, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.*, v.10, p.1527-1535, 1975.

54. Newnham, R.E. Crystal structure of $ZrTiO_4$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.50, p.216, 1967.
55. Bordet, P.; McHale, A.; Santoro, A.; Roth, R.S. Powder neutron diffraction study of $ZrTiO_4$, $Zr_5Ti_7O_{24}$ and $FeNb_2O_6$. *J. Solid State Chem.* v.64, p.30-46, 1986.
56. McHale, A.; Roth, R. Low -temperature phase relationships in the system ZrO_2 - TiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n.11, p.827-832, 1986.
57. Kobayashi, K.; Yamaguchi, S.; Higuchi, T.; Shin, S.; Iguchi, Y. Electronic transport properties and electronic structure of TiO_2 -doped YSZ. *Solid State Ionics*, v.125, p.643-651. 2000.
58. Mori, M.; Hiei, Y.; Itoh, H.; Tompsett, G.A.; Sammes, N.M. Evaluation of Ni and Ti-doped Y_2O_3 in high-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v.8921, p.1-14, 2003.
59. Fagg, D.P.; Feighery, A.J.; Irvine, J.T.S. The systems $Zr(Nb,Ti)(R)O_{2-\delta}$, $R=Yb$, Ca-optimization of mixed conductivity and comparison with results of other systems($R=Y$ and Gd). *J. Solid State Chem.*, v.172, p.277-287, 2003.
60. Radford, K.C.; Bratton, R.J. Zirconia electrolyte cells part 1, sintering studies. *J. Mater. Sci.* v. 14, p. 59-65, 1979.
61. Tsukuma, K. Transparent titania-yttria-zirconia ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.5, p.1143-1144, 1986.
62. Tsukuma, K. ; Takahata, T.; Tsukidate, T. Transparent TiO_2 - ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics. In: Somiya, S.; Yamamoto, N.; Yanagida, H. (Eds.) *Advances in Ceramics v.24A: Science and technology of zirconia III*. Columbus, Oh: The American Ceramic Society, 1988. p.287-291.
63. Pyda, W.; Haberko, K.; Bucko, M.M.; Faryna, M. A study on preparation of tetragonal zirconia polycrystals(TZP) in the TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 system. *Ceram. Inter.*, v.18, p. 321-326, 1992.
64. Arashi, H.; Naito, H. Oxygen permeability in ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 . *Solid State Ionics*, v.53-56, p. 431-435, 1992.
65. Liou, S.S.; Worrell, W.L. Electrical properties of novel mixed-conducting oxides. *Appl. Phys. A*, v. 49, p. 25-31, 1989.
66. Feighery, A.J.; Irvine, J.T.S.; Fagg, D.P.; Kaiser, A. Phase relations at 1500°C in the ternary system ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 . *J. Solid State Chem.* v.143, p.273-276, 1999.

67. Perry, C.; Liu, D.-W.; Ingel, R.P. Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.8, p.C-184-C-187, 1985.
68. Garvie, R.C.; Nicholson, P.S. Phase analysis in zirconia systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.55, n.6, p.303-375, 1972.
69. Howard, C.J.; Hill, R.J. The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data. *J. Mater. Sci.*, v.26, n.1, p.127-134, 1991.
70. Fancio, E. Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa das fases dos polimorfos da zircônia por difração de Raios X. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
71. Lange, F.F. Transformation toughening Part I - Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformation. *J. Mater. Sci.*, v.17, n.1, p.225-234, 1982.
72. Lange, F.F. Transformation toughening Part 3 - Experimental observations in the $ZrO_2 - Y_2O_3$ system. *J. Mater. Sci.*, v.17, n.1, p.240-246, 1982.
73. Ramamoorthy, R.; Sundararaman, D.; Ramasamy, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. *Solid State Ionics*, v.123, p. 271-278, 1999.
74. Goff, P.; Hayes, W.; Hull, S.; Hutchings, M.T.; Clausen, K.N. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures. *Phys. Rev. B*, v.59, n.22, p.14202-14219, 1999.
75. Perry, C.H.; Feinberg, A. Quasi-elastic scattering due to fast oxygen diffusion in yttria stabilized zirconia. *Solid State Comm.*, v.36, p.519-522, 1980.
76. Li, X; Hafskjold, B. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia. *J. Phys. : Condens. Matter.* v.7, p.1255-1271, 1995.
77. León, C; Lucía, M.L.; Santamaria, J. Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia. *Physical Rev. B*, v.55, n.2, p. 882-887, 1997.
78. Solier, D.; Cachadina, I, Ionic conductivity of ZrO_2 -12 mol% Y_2O_3 single crystals. *Physical Rev. B*, v.48, n.6, p. 3704-3712, 1993.
79. Arashi, H.; Naito, H. Oxygen permeability in ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 . *Solid State Ionics*, v.53-56, p. 431-435, 1992.
80. Kofstad, P. *Nostoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*. New York, N.Y.,: Wiley Interscience, 1972.

81. Tao, S.; Irvine, J.T.S. Optimization of mixed conduction properties of Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 and Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 solid solutions as potential SOFC anode materials. *J. Solid State Chem.*, v.165,p.12-18, 2002.
82. Badwal, S.P.S.; Swain, M.V. ZrO_2 - Y_2O_3 electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. *J. Mater. Sci. Letters*, v.4, p.487-489, 1985.
83. MacDonald, J.R. *Impedance spectroscopy – emphasizing solid materials and systems*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
84. Bauerle, J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance. *J. Phys. Chem. Solids*, v.30, p.2657-2670, 1969.
85. Abélard, P.; Baumard, J.F. The electrical conductivity of cubic stabilized zirconia –The results of an IUPAC collaborative study. *Pure Appl. Chem.* V.67, p. 1891-1904, 1995.
86. Minh, N.Q. Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
87. Fuller, T.F. Is a fuel cell in your future? *Electrochem. Soc. Interface*, v.6, n.3, p.26-32, 1997.
88. Bacon, F. Fuel cells, past present and future. *Electrochimica Acta*, v.14, p.569-585, 1969.
89. Stambouli, A.B.; Traversa, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of and enviromentally clean and efficient source of energy. *Ren.Sust.Energy Reviews*, v.6, p.433-455, 2002.
90. Weissbart, J.; Ruka, R. A solid electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, v.109, n. 8, p. 723-726, 1962.
91. Stone, C; Morrison, A.E. From curiosity to “power to change the world”. *Solid State Ionics*, v.152-153, p.1-13, 2002.
92. Singhal, C.S. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile and military applications. *Solid State Ionics*, v.152-153, p. 405-410, 2002.
93. Steele, B.C.H. Survey of materials selection for ceramic fuel cell II. Cathodes and anodes. *Solid State Ionics*, v.86-88, p.1223-1234, 1996.
94. Schafer, W; Koch, A; Herold-Schmidt, U; Stolten, D. Materials, interfaces and production techniques for planar solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v.86-88, p.1235-1239, 1996.

95. Galvita, V.V.; Belyaev, V.D.; Frumin, A.V.; Demin, A. K.; Tsiakaras, P.E.; Sobyenin, V.A. Performance of a SOFC fed by ethanol reforming products. *Solid State Ionics*, v.152-153, p.551-554, 2002.
96. Dees, D.W.; Claar, T.D.; Easler, T.E.; Fee, D.C.; Mrazek, F.C. Conductivity of porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ cermets. *J. Electrochem.Soc.*, v.134, n.9, p.2141-2146, 1987.
97. Lee, C.; Lee, C.; Lee, F.; Oh, S.M. Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ Cermets in Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics*, v.98, p.39-48, 1997.
98. Zhu, W.Z.; Deevi, S.C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Sci, Eng.A*, article in press, 2003.
99. Steele, B.C.H.; Kelly, I.; Middleton, H.; Rudkin,R. Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors. *Solid State Ionics*, v.28-30, p.1547-1552, 1988.
100. Van herle, J.; Ihringer, R.; Vasquez Cavieres, R.; Constantin, L.; Bucheli, O. Anode supported solid oxide fuel cells with screen printed cathodes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.21, p.1855-1859, 2001.
101. M.J.Readey; D. W. Readey. Sintering of ZrO₂ in HCl atmospheres. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n.7, p.580-582, 1986.
102. Kaliszewski, M.S.; Heuer, A.H. Alcohol interaction with zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.6, p.1504-1509, 1990.
103. M.J.Readey; R.R. Lee; J. W. Halloran; A. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.6, p.1499-1503, 1990.
104. Mercera, P.D.L.; Van Ommen, J.G.; Doesburg, E.B.M.; Burggraaf, A.J.; Ross, J.R.H. Influence of ethanol washing of the hydrous precursor on the textural and structural properties of zirconia. *J. Mater. Sci.*, v.27, p.4890-4898, 1992.
105. Ussui, V.; Lazar, D.R.R.; Menezes, F.; Menezes, C.A.B.; Paschoal, J.O.A. Aplicação da técnica de destilação azeotrópica na síntese de pós cerâmicos à base de zircônio. In: 40^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 12 - 15 junho, 1996, Criciúma, S.C. *Anais ... São Paulo: Cerâmica*, 1996, v.42, n.276, p.415-418.
106. Lin, C. L.; Gan, D.; Shen, P. The effects of TiO₂ addition on the microstructure and transformation of ZrO₂ with 3 and 6 mol% Y₂O₃. *Mater. Sci. Eng.*, v. A129, p. 147-155, 1990.

107. Capel, F.; Bañares, M.A.; Moure, C.; Duran, P. The solid solubility limit of TiO₂ in 3Y-TZP studied by Raman spectroscopy. *Mater. Letters* v. 38, p. 331-335, 1999.
108. Stubicar, M.; Bermanec, V.; Stubicar, N.; Kudrnovski, D.; Krumes, D. Microstructure evolution of an equimolar powder mixture of ZrO₂-TiO₂ during high-energy ball milling and post-annealing. *J. Alloys Comp.* v.316, p.316-320, 2001.
109. Pinto, L.C.M.; V. Vasconcelos; W.L. Vasconcelos; J.C. Bressiani, An algorithm of digital image processing applied to quantification of grains with discontinuous boundaries. *Acta Microscopica*, v.5, p. 168-9, 1996.
110. Ccp14 (Collaborative Computational Project No. 14), in Powder and Small Molecule Single Crystal Diffraction. 1994 .Disponível em: <http://www.physics.gatech.edu/downloads/young/DBWS.html>, acessado em 29/09/2003.
111. Shetty, D.K.; Wright, P.N.; Mincer, A.H.; Clauer, A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets. *J. Mater. Sci.*, v.20, p.1873-1882, 1985.
112. Ponton, C.B.; Rawlings, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1 - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p.865-872, 1989.
113. Basani, H. Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria. 1992. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
114. M. Kleitz; J.H. Kennedy, Resolution of multicomponent impedance diagrams, In P. Vashishta, J.N. Mundy, G. K Shenoy (eds), *Fast ion transport in solids*, North Holland, Amsterdam, 1979, p.185-188.
115. Radford, K.C.; Bratton, R.J. Zirconia electrolyte cells part 1, sintering studies. *J. Mater. Sci.* v. 14, p. 59-65, 1979.
116. Gouvêa, D. Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂. 1995. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
117. Heuer, A.H. Application of transmission electron microscopy to engineering practice in ceramics: Introduction, fundamentals and application to precipitation phenomena. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.62, n.5-6, p.226-235, 1979.
118. Chaim, R., Ruhle, M., Heuer, A. H. Microstructural evolution in a ZrO₂-12 wt% Y₂O₃ ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* V.68, n.8, p.427-431, 1985.
119. Bressiani, A.H. Análise microestrutural por microscopia eletrônica. *Cerâmica*, v.35, n.236, p.25A-34A, 1989.

120. Chen, S., Deng, W., Shen, P. Stability of cubic ZrO_2 (10 mol%) when alloyed with NiO, Al_2O_3 or TiO_2 : implications to solid electrolytes and cermets. *Mater. Sci. Eng.B*, v.22, p.247-255, 1994.
121. Porter, D.L.; Heuer, A.H. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.*, v.60, n.3-4, p.183-184, 1977.
122. Thangadurai, V.; Huggins, R.; Weppner, W. Use of simple ac technique to determine the ionic and electronic conductivities in pure and Fe-substituted $SrSnO_3$ perovskites. *J. Power Sources*, v.108, p. 64-69, 2002.
123. Bonanos, N.; Slotwinski, R.K.; Steele, B.C.H.; Butler, E.P. High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal $Y_2O_3-ZrO_2$. *J. Mater. Sci. Letters*, v.3, p.245-248, 1984.
124. Badwal, S.P.S.; Swain, M.V. $ZrO_2-Y_2O_3$ electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. *J. Mater. Sci. Letters*, v.4, p.487-489, 1985.

