

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

SINTERIZAÇÃO DIFERENCIAL E AUTO-TENSIONAMENTO: EFEITOS NA  
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA

Celso Antonio Goulart

São Carlos  
2019



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

**SINTERIZAÇÃO DIFERENCIAL E AUTO-TENSIONAMENTO: EFEITOS NA  
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

Celso Antonio Goulart

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Co-orientador: Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88882.332711/2019-01

São Carlos  
2019



## DEDICATÓRIA

À minha família, por me ensinar que a maior herança que se pode deixar a um filho é a educação.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2016), Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2013).





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Celso Antonio Goulart, realizada em 19/06/2019:

---

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
UFSCar

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan  
USP

---

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone  
USP

---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Márcio Raymundo Morelli e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

---

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta



## AGRADECIMENTOS

À minha família por me apoiar incondicionalmente ao longo dos anos e por sempre lutar para que eu pudesse seguir meus sonhos, em especial aos meus pais, à minha grande parceira e prima-irmã Isabela Choi, à minha amada esposa Lúcia e à nossa querida filha Isabela Maria.

Aos meus amigos, pelo amor, carinho e apoio ao longo dos anos.

A todos os meus professores, pela dedicação e ensinamentos ao longo dessa jornada, em especial à professora Dulcina, por sempre acreditar e incentivar o meu trabalho.

Ao meu orientador e ao meu co-orientador, os professores Márcio R. Morelli e Marcello R. B. Andreetta, pelo apoio e confiança na elaboração deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM/UFSCar) e todos os funcionários, técnicos e colaboradores do DEMa/UFSCar, pelo apoio e colaboração.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa), pela infraestrutura utilizada na caracterização das amostras desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) Código de Financiamento 001.

A todos que, embora aqui não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



## RESUMO

Pesquisas recentes apontam a possibilidade de aumentar a condutividade elétrica da Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) por meio da geração de estados de tensão no material, aplicando cargas externas ou posicionando o material em sistemas multicamadas. Por outro lado, nas últimas décadas, diversos trabalhos estabeleceram os princípios básicos que governam a formação de defeitos e a densificação incompleta em compósitos cerâmicos contendo inclusões rígidas e mostraram que esses eventos estão ligados ao surgimento de tensões na matriz oriundas dos fenômenos de sinterização restringida e diferencial. Nesse trabalho, esses fenômenos foram induzidos em matrizes de Zircônia Estabilizada com 8% mol de Ítria (ZEI8) por meio da adição controlada de diferentes teores de inclusões rígidas de partículas cerâmicas sinterizadas com diferentes formatos (esférico e irregular), tamanhos (60-200  $\mu\text{m}$ ) e composições (ZEI8 cúbica, ZEI3 tetragonal e alumina). Os efeitos das tensões residuais após a sinterização na condutividade elétrica da ZEI8 foram avaliados e, em condições específicas, a adição de 1% vol de inclusões irregulares de ZEI8 levou a um aumento de 36% na condutividade elétrica total em relação a amostras sem inclusões. Simulações computacionais forneceram informações complementares sobre o desenvolvimento e evolução das tensões na sinterização.

**Palavras-chave:** sinterização diferencial; ZEI; condutividade elétrica; simulação computacional.



## ABSTRACT

### DIFFERENTIAL SINTERING AND SELF-STRESS: EFFECTS ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA

Recent researches indicate the possibility of increasing Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) electrical conductivity by generating stress states in the material, by applying external loads or by its insertion in multilayer systems. On the other hand, in the past decades, several papers have shown that the formation of defects and the incomplete densification in ceramic composites containing rigid inclusions are related to the emergence of stresses in the matrix due to the phenomena of restricted and differential sintering. In this work, these phenomena were induced in 8 mol% Yttria Stabilized Zirconia (8YSZ) matrices by means of controlled addition of different contents of rigid inclusions of sintered ceramic particles with different shapes (spherical and jagged), sizes (60-200  $\mu\text{m}$ ) and compositions (8YSZ, 3YSZ and alumina). The effects of residual stresses after sintering on the electrical conductivity of 8YSZ were evaluated and, under specific conditions, the addition of 1 vol% of YSZ irregular rigid inclusions led to an increase of 36% in total electrical conductivity compared to samples without inclusions. Computer simulations provided additional information on the development and evolution of stresses during sintering.

**Keywords:** differential sintering; YSZ; electrical conductivity; computer simulation.



## PUBLICAÇÕES

- GOULART, C, AND SOUZA, D: Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Yttria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC In: **Simpósio Matéria 2016**, Anais e Trabalho apresentado, Rio de Janeiro - RJ, 2016.
- GOULART, C, AND SOUZA, D: Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Yttria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 14, pp. 413-423, 2017. DOI:10.1111/ijac.12638.
- ANTUNES, F. C.; GOULART, C. A.; ANDREETA, M. R. B.; DE SOUZA, D. P. F.: Mono/polycrystalline 8%mol yttria-stabilized zirconia composites for increased electrical conductivity. In: **41st INTERNATIONAL CONFERENCE & EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS & COMPOSITES (ICACC)**, Anais e Trabalho apresentado, Daytona Beach - Florida, 2017.
- ANTUNES, F. C.; GOULART, C. A.; ANDREETA, M. R. B.; DE SOUZA, D. P. F.: Compósitos auto tensionados de Zircônia Estabilizada com Ítria para aumento de condutividade elétrica. In: **61° Congresso Brasileiro de Cerâmica (61 CBC)**, Anais e Trabalho apresentado, Gramado - RS, 2017
- ANTUNES, F. C.; GOULART, C. A.; ANDREETA, M. R. B.; DE SOUZA, D. P. F.: YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer thick films deposited by spin coating using ceramic suspensions on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline substrate, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 228, pp. 60-66, 2018. DOI:10.1016/j.mseb.2017.11.007.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Eletrólitos de Zircônia Estabilizada com Ítria.....	5
2.2 Estados de tensão-deformação e Condutividade elétrica .....	9
2.3 Sinterização diferencial e inclusões não-sinterizáveis .....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
3.1 Matérias-primas e preparação de amostras.....	49
3.2 Caracterização física.....	50
3.3 Caracterização elétrica.....	51
3.4 Caracterização estrutural .....	52
3.5 Caracterização microestrutural .....	53
3.6 Teste de desempenho de célula unitária.....	54
3.7 Simulação computacional .....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	59
4.1 Inclusões regulares .....	59
4.2 Inclusões irregulares .....	72
4.2.1 ZE18.....	72
4.2.2 ZE13.....	90
4.2.3 Alumina .....	100
4.3 Caracterização física.....	107
4.4 Caracterização estrutural .....	110
4.5 Teste de desempenho de célula unitária.....	113
4.6 Simulação computacional .....	114

4.6.1	Inclusões esféricas .....	114
4.6.2	Efeito da razão de aspecto das inclusões .....	117
4.6.3	Efeito da fração volumétrica de inclusões .....	120
5	CONCLUSÕES .....	125
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	127
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	129

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Densidades de Potência de diferentes sistemas de CaCOS em função da temperatura de operação. ....	8
Tabela 3.1 - Peneiras e seus tamanhos equivalentes usados para separar as inclusões irregulares.....	50
Tabela 3.2 – Exemplos de identificações das amostras. ....	50
Tabela 4.1 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C. ....	63
Tabela 4.2 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZEI8 de 200 µm sinterizadas a 1500°C. .	77
Tabela 4.3 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZEI3 de 200 µm sinterizadas a 1500°C. .	93
Tabela 4.4 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de alumina de 200 µm sinterizadas a 1500°C. ....	102
Tabela 4.5 - Valores de parâmetro de rede calculados usando o método de extrapolação de Nelson-Riley de amostras de ZEI8 com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZEI8 de 200 µm sinterizadas a 1500°C. ....	112
Tabela 4.6 - Valores das tensões máximas desenvolvidas na matriz em diferentes momentos do processo de sinterização para o modelo com apenas uma inclusão esférica de diferentes materiais.....	116
Tabela 4.7 - Valores das tensões máximas de tração e de compressão desenvolvidas na matriz em diferentes momentos do processo de sinterização para o modelo com apenas uma inclusão cilíndrica de diferentes materiais..	119



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Comparação da eficiência de usinas para geração de energia com diferentes fontes em função da capacidade, adaptado [8]. .....	2
Figura 1.2 - Esquema geral de uma célula a combustível de óxido sólido, adaptado [9]. .....	3
Figura 2.1 - Estruturas atômicas das fases da zircônia: a) monoclinica, b) tetragonal e c) cúbica, adaptado [27]. .....	5
Figura 2.2 - Estrutura atômica da zircônia dopada com ítria, adaptado [29]. .....	6
Figura 2.3 - Comparação entre os designs de uma CaCO <sub>3</sub> planar, (a) suportada pelo eletrólito e (b) suportada pelo anodo, adaptado [48]. .....	7
Figura 2.4 - Comparação da condutividade elétrica de vários eletrólitos de óxido sólido: YSZ, Y <sub>0.16</sub> Zr <sub>0.84</sub> O <sub>1.92</sub> ; BCY, BaCe <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>3</sub> ; ESB, Er <sub>0.4</sub> Bi <sub>1.6</sub> O <sub>3</sub> ; DWSB, Dy <sub>0.08</sub> W <sub>0.04</sub> Bi <sub>0.88</sub> O <sub>1.56</sub> ; GDC, Gd <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.9</sub> O <sub>1.95</sub> ; SNDC, Sm <sub>0.075</sub> Nd <sub>0.075</sub> Ce <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub> ; LSGM, La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> ; LSGMC, La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.115</sub> Co <sub>0.085</sub> O <sub>3</sub> ; [13]. .....	8
Figura 2.5 - Processo de deformação da célula unitária de ZEI sob tensão de tração: (a) estrutura cúbica ideal sem deformação e (b-d) processo de deslocamento dos íons oxigênio no sentido de aplicação da tensão. Os círculos maiores representam os íons oxigênio e os menores representam os cátions, adaptado [14]. .....	10
Figura 2.6 - Efeitos da deformação na deslocação quadrática média direcional de ZEI a 1273 K sujeita a tensão uniaxial, biaxial e hidrostática: (a) [100], (b) [010], (c) [001], adaptado [14]. .....	12
Figura 2.7 - Secção transversal de uma matriz porosa sinterizando ao redor de uma inclusão rígida esférica e as tensões envolvidas nesse processo: força de sinterização ( $\Sigma$ ), tensão radial ( $\sigma_{\theta}$ ) e tensão de tração hidrostática ( $\sigma_m$ ), adaptado [25]. .....	14
Figura 2.8 - Densidade (a) e variação da taxa de densificação (b) em função do tempo para amostras de ZnO contendo diferentes frações volumétricas de SiC [60]. .....	15
Figura 2.9 - Variação de densidade normalizada em função da fração	

volumétrica de segunda fase (inclusões) para diferentes tempos de sinterização, comparada com os valores previstos pela regra das misturas, adaptado [60]. ..... 16

Figura 2.10 - Razão entre a tensão hidrostática ( $\sigma_h$ ) (exercida pelas inclusões) e a força de sinterização ( $\Sigma b$ ) em função do tempo, adaptado [60]. 17

Figura 2.11 - Micrografias dos compósitos de (a) alumina e (b) ZEI3 contendo 10% em volume de inclusões de alumina (200  $\mu\text{m}$ ) e (c) ZEI3 contendo 10% em volume de inclusões de PMMA (140  $\mu\text{m}$ ), sinterizados a 1500 e 1450°C respectivamente, adaptado [65,66]. ..... 19

Figura 2.12 - Variação da taxa de densificação da matriz ( $\rho_m$ ) em função da densidade relativa da matriz ( $\rho_m$ ) de compósitos de alumina contendo (■ —) 0, (▼ ---) 5 e (▲ ---) 10% vol de inclusões de alumina (200  $\mu\text{m}$ ), sinterizados a 1500°C, [65]. ..... 20

Figura 2.13 - Variação da razão entre a tensão resultante na matriz e a força de sinterização ( $\sigma_m/\Sigma$ ) em função da densidade relativa ( $\rho_m$ ) de compósitos de alumina contendo (— — —) 5 e (---) 10% vol de inclusões de alumina (200  $\mu\text{m}$ ), sinterizados a 1500°C, [65]. ..... 21

Figura 2.14 - Diagrama esquemático das possíveis trajetórias da razão de variação de densidade considerando comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico, adaptado [66]. ..... 22

Figura 2.15 - Evolução da razão de variação de densidade em função do tempo de isoterma de sinterização para compósitos de ZEI3 contendo: (—) 10% vol PMMA, (- · -) 5 e (- - -) 10% vol inclusão de alumina, adaptado [66]. ..... 23

Figura 2.16 - Defeitos observados ao redor das inclusões de alumina (200  $\mu\text{m}$ ) nas matrizes de (a) alumina (variação extrema de porosidade) e (b) ZEI3 (trincas), adaptado [65,66]. ..... 24

Figura 2.17 - Representação esquemática da geometria de duas esferas e dos vetores unitários nas coordenadas bipolares esféricas. O eixo  $y$  no sistema de coordenadas cartesianas e o eixo  $y$  no sistema de coordenadas bipolares esféricas são perpendiculares ao plano do papel, [67]. ..... 25

Figura 2.18 - Curva de densificação dos compósitos de alumina com

inclusões de ZE13 em função da temperatura e imagens de MEV das microestruturas com 30% vol de inclusões obtidas por sinterização a 1500°C sem isoterma de amostras preparadas com suspensões floculadas (a, c) e com suspensões dispersas (b, d), adaptado [68].	27	
Figura 2.19 - Campos de deformação da matriz e as tensões decorrentes calculados para inclusões isoladas com diferentes razões de aspectos [69].	30	
Figura 2.20 - Campos de deformação da matriz e as tensões decorrentes calculados para pares de inclusões em função da razão entre o tamanho das inclusões e a distância entre elas [69].	31	
Figura 2.21 - Diagramas esquemáticos que indicam a sequência de eventos que levam ao retardo de sinterização e a danos em matrizes contendo inclusões: (a) inclusão única, (b) inclusões múltiplas [69].	32	
Figura 2.22 - Esquema da distribuição de densidade após a sinterização do sistema fibras de safira/pó de alumina em que as regiões escuras representam regiões mais densas da matriz e as mais claras as regiões menos densas	Figura 2.23, adaptado [71].	34
Figura 2.23 - Imagens de MEV das microestruturas das regiões indicadas na Figura 2.22, adaptado [71].	34	
Figura 2.24 - Imagens de MEV da microestrutura ao redor de uma fibra de uma amostra sinterizada a 1250°C com densidade relativa de 0.86: visão geral e maior resolução das regiões indicadas, adaptado [72].	36	
Figura 2.25 - Imagens de MEV da superfície polida e atacada mostrando o crescimento dos grãos em função da densidade local da microestrutura [72].	37	
Figura 2.26 - Comparação entre os mapas de contorno de densidade para uma fibra isolada: (a) experimental e (b) simulada, adaptado [72].	38	
Figura 2.27 - Comparação das curvas de retração linear de ZnO contendo diferentes frações volumétricas de diferentes inclusões, adaptado [74].	40	
Figura 2.28 - Imagens de MEV das microestruturas de matrizes de ZnO contendo diferentes inclusões, adaptado [74].	41	
Figura 2.29 - Imagens de MEV das microestruturas das amostras de (a) ZE18 e (b) ZE13 contendo 25% vol de inclusões de alumina sinterizadas a 1500°C, adaptado [75].	44	

Figura 2.30 - Imagens de MEV das interfaces matriz/inclusão de amostras de ZEI3 sinterizadas a (a) 1200 e (b) 1500°C mostrando a evolução dos pescoços e do espaço vazio [75]. ..... 46

Figura 3.1 - Esquema de um espectro de impedância idealizado (a) e o circuito equivalente associado (b) ( $R_g$  = resistência do interior do grão,  $R_{cg}$  = resistência do contorno de grão,  $C_g$  = capacitância do interior do grão,  $C_{cg}$  = capacitância do contorno de grão) [83]. ..... 51

Figura 3.2 - Esquema do dispositivo de teste de desempenho de célula unitária. .... 54

Figura 3.3 - Esquema das montagens 3D utilizadas nas simulações termomecânicas: (a) partícula esférica; (b) partícula cilíndrica; (c) partículas esféricas distribuídas em posições similares aos sítios intersticiais da estrutura cristalina do diamante e (d) vista detalhada de (c). ..... 56

Figura 3.4 - Propriedades dependentes da temperatura da matriz de ZEI8 utilizadas nas simulações computacionais: (a) Densificação [90], (b) Módulo Elástico [91,93] e (c) Condutividade Térmica [92]. ..... 57

Figura 3.5 - Propriedades dependentes da temperatura dos materiais densos de ZEI3, ZEI8 e alumina utilizados nas simulações computacionais: (a) Módulo Elástico [93,94], (b) Coeficiente de Expansão Térmica (CET) [95,96], (c) Condutividade Térmica [92,97] e (d) Calor Específico [98,99]. ..... 58

Figura 4.1 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZEI8 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas esféricas (ZEI3) de 100 µm de diâmetro sinterizadas a 1500°C. .... 60

Figura 4.2 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZEI8 com 1% vol de partículas esféricas (ZEI3) de diferentes diâmetros (100, 200 e 300 µm) sinterizadas a 1500°C. .... 61

Figura 4.3 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C. .... 62

Figura 4.4 - Imagens de MEV (BSE) com diferentes ampliações da seção

polida e atacada termicamente de ZE18 com 1% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C. .... 65

Figura 4.5 - Imagens de MEV (BSE) com diferentes ampliações da seção polida e atacada termicamente de ZE18 com 5% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C. .... 68

Figura 4.6 - Imagens de MEV (BSE) com diferentes ampliações da seção polida e atacada termicamente de ZE18 com 15% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C. .... 70

Figura 4.7 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de ZE18 com 1% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por setas (b) e (c). .... 72

Figura 4.8 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZE18 de 60  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C. .... 74

Figura 4.9 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZE18 de 100  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C. .... 74

Figura 4.10 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZE18 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C. .... 75

Figura 4.11 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C. . 76

Figura 4.12 - Fator de intensificação de tensão ( $\Phi$ ) em função da densidade relativa da ZE18 sem inclusões para diferentes modelos propostos na literatura. .... 79

Figura 4.13 - Gráficos de Arrhenius para a frequência de relaxação do grão (a) e do contorno de grão (b) de amostra com 0 e 1% vol de inclusões

irregulares de ZE18 de 200 $\mu\text{m}$ sinterizadas a 1500°C.....	80
Figura 4.14 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por 1 (b) e 2 (c). .....	83
Figura 4.15 - Imagens de MEV (SE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por 1 (b) e 2 (c). .....	85
Figura 4.16 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por 1 (b) e 2 (c). .....	87
Figura 4.17 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maior ampliação (b). .....	88
Figura 4.18 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C com menor (a) e maior ampliação (b). .....	90
Figura 4.19 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZE13 de 200 $\mu\text{m}$ sinterizadas a 1500°C. ....	91
Figura 4.20 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE13 de 200 $\mu\text{m}$ sinterizadas a 1500°C. .	92
Figura 4.21 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de ZE13 sinterizada a 1500°C com menor (a) e maior ampliação (b). .....	94
Figura 4.22 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE13 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações (b, c).....	96

- Figura 4.23 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 15% vol de inclusões irregulares de ZE13 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações (b, c). ..... 98
- Figura 4.24 – Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de alumina de 200 µm sinterizadas a 1500°C. .... 101
- Figura 4.25 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de alumina de 200 µm sinterizadas a 1500°C. .... 103
- Figura 4.26 - Imagens de MEV (BSE) da superfície de fratura de amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de alumina sinterizada a 1500°C com menor (a) e maior ampliação (b). ..... 104
- Figura 4.27 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 15% vol de inclusões irregulares de alumina sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maior ampliação (b). ..... 105
- Figura 4.28 - Densidade relativa de amostras sinterizadas a 1500°C em função da fração volumétrica de inclusões regulares esféricas (ZE13) e irregulares (ZE13, ZE18 e alumina). ..... 108
- Figura 4.29 - Retração linear calculada no sentido do diâmetro e da espessura das pastilhas de amostras sinterizadas a 1500°C em função da fração volumétrica de inclusões regulares de ZE13 (a) e irregulares de ZE13 (b), de ZE18 (c) e de alumina (d). .... 109
- Figura 4.30 - Retração volumétrica de amostras sinterizadas a 1500°C em função da fração volumétrica de inclusões regulares esféricas (ZE13) e irregulares (ZE13, ZE18 e alumina). ..... 110
- Figura 4.31 - Variação da distância interplanar referente ao pico de difração (044) em função de  $\text{sen}^2\psi$  de amostras de ZE18 com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200 µm sinterizadas a 1500°C. .... 111
- Figura 4.32 - Gráficos da função de Nelson-Riley para amostras de ZE18 com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200 µm sinterizadas

a 1500°C. ....	112
Figura 4.33 - Curvas de polarização obtidas a 400°C de células unitárias simétricas de ZEI8 com 0 e 1% vol de inclusões irregulares de ZEI8 de 200 µm com eletrodos de Pt. ....	113
Figura 4.34 - Esquema da curva de sinterização com os valores calculados na simulação das maiores tensões desenvolvidas na matriz de ZEI8 com apenas uma inclusão esférica de ZEI8.....	115
Figura 4.35 - Resultados da simulação computacional para o modelo com apenas uma inclusão esférica: distribuição de tensões na matriz ao redor da inclusão no Momento 2 (vista da seção transversal sem a inclusão).....	115
Figura 4.36 - Comparação esquemática entre os resultados da simulação e os resultados experimentais para inclusões esféricas. ....	117
Figura 4.37 - Esquema da curva de sinterização com os valores calculados na simulação das tensões máximas de tração e de compressão desenvolvidas na matriz de ZEI8 com apenas uma inclusão cilíndrica de ZEI8. ....	118
Figura 4.38 - Resultados da simulação computacional para o modelo com apenas uma inclusão cilíndrica: distribuição de tensões na matriz ao redor da inclusão no Momento 2 (vista da seção transversal sem a inclusão).....	119
Figura 4.39 - Comparação entre os resultados da simulação e os resultados experimentais para inclusões cilíndricas.....	120
Figura 4.40 - Resultados da simulação computacional para o modelo com 4 inclusões esféricas em matriz grande: distribuição de tensões na matriz na seção transversal de diferentes planos. ....	122
Figura 4.41 - Resultados da simulação computacional para o modelo com 4 inclusões esféricas em matriz pequena: distribuição de tensões na matriz na seção transversal de diferentes planos. ....	123

## 1 INTRODUÇÃO

O rápido aumento populacional associado à industrialização e ao desenvolvimento socioeconômico observado recentemente na história humana foi possível, em grande parte, graças ao consumo de quantidades significativas de energia. Essa tendência se mantém atualmente e as previsões são de que aumente cada vez mais. Essa forte dependência energética do mundo moderno põe em xeque as fontes de energia atuais, especialmente devido às limitações relacionadas a sua capacidade produtiva, sua disponibilidade geográfica e seu esgotamento, e consequentes implicações políticas e econômicas de tais fatos. Soma-se a esse cenário questões ambientais e ecológicas oriundas das preocupações crescentes com a poluição e a emissão de gases causadores do efeito estufa, além dos problemas ligados à radioatividade [1-3].

Apesar das dificuldades existentes, um cenário mundial de desenvolvimento contínuo e em que todas as pessoas desfrutem de níveis de prosperidade similares aos de países desenvolvidos representa uma das principais metas da humanidade, mas ao mesmo tempo, um grande desafio no campo de energia. Por esses motivos, grandes esforços têm sido realizados em pesquisa e desenvolvimento na busca por fontes energéticas alternativas, que gerem energia de forma limpa, renovável e sustentável [4,5].

Nesse contexto, as células a combustível ganham destaque e força como uma das principais tecnologias para a geração de energia limpa e renovável, e essenciais para uma futura economia baseada em hidrogênio [3]. Esses dispositivos representam uma das formas mais eficientes de geração de energia graças à sua capacidade de converter diretamente a energia química armazenada em um combustível em energia elétrica útil, por meio de reações eletroquímicas. Desse modo, as células a combustível não sofrem das mesmas limitações termodinâmicas existentes nos métodos tradicionais, como motores de combustão interna, nos quais etapas de transformação de energia térmica para mecânica e então elétrica são necessárias [6]. A Figura 1.1 mostra graficamente uma comparação entre a eficiência teórica de células a combustível com outras formas clássicas para produção de energia. Além

disso, a conversão eletroquímica quase não produz compostos poluentes como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , e a inexistência de partes móveis reduz a possibilidade de falhas mecânicas e não gera poluição sonora [7].

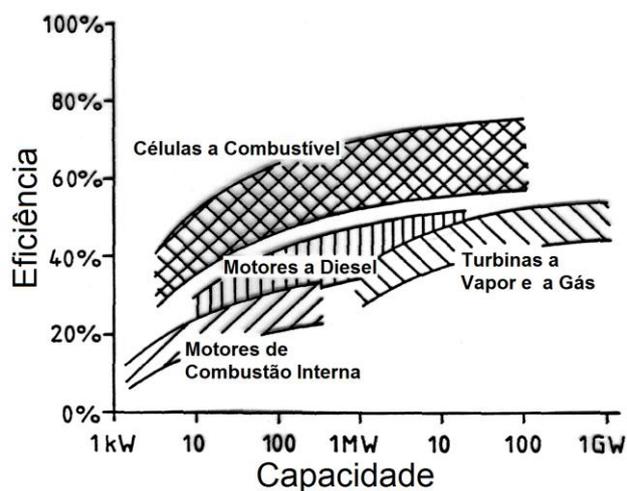


Figura 1.1 - Comparação da eficiência de usinas para geração de energia com diferentes fontes em função da capacidade, adaptado [8].

Os conceitos teóricos de células a combustível já têm sido desenvolvidos e trabalhados por mais de 178 anos [7,9] e tradicionalmente as células são constituídas por dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito, e sua operação é contínua como uma bateria, exceto pelo fato de que os reagentes e os produtos não são armazenados, mas continuamente alimentados e retirados das células. Outro aspecto desses dispositivos se caracteriza pelo fato de que há duas reações eletroquímicas parciais, que ocorrem separadamente nos dois eletrodos e são intermediadas por um eletrólito apropriado. A Figura 1.2 ilustra o esquema genérico de uma Célula a Combustível de Óxido Sólido ( $\text{CaCOS}$ ), indicando as reações que ocorrem no anodo e no catodo e a geração de energia, além da formação de água como produto da reação [9].

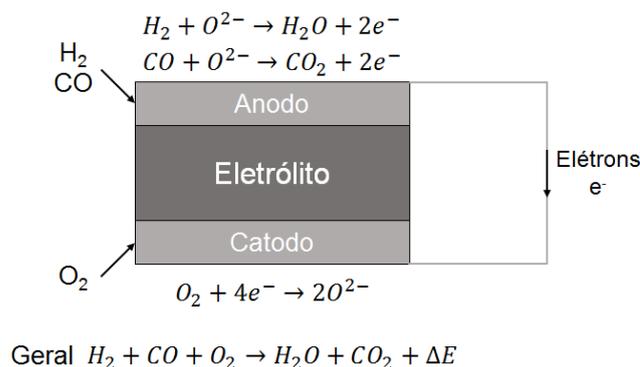


Figura 1.2 - Esquema geral de uma célula a combustível de óxido sólido, adaptado [9].

As CaCOS apresentam outras vantagens além das características gerais de células a combustível, tais como a simplicidade de geometria do sistema e as perspectivas de operar diretamente com gás natural, além de que o calor de exaustão pode ser usado como uma fonte de calor para mover uma máquina térmica tradicional, o que permite um aumento adicional na eficiência global, a qual pode alcançar valores de até 85% [7]. Estas vantagens fazem com que as CaCOS ocupem uma posição de destaque nas pesquisas de sistemas de geração de energia elétrica.

Atualmente, o estado da arte das CaCOS consiste de eletrólitos baseados em Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI), anodos a base de compósitos cerâmica-metal (cermetos) de Ni/ZEI, e catodos de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM -  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) [10,11]. No entanto, as altas temperaturas de operação ( $T > 800^\circ C$ ) ainda impedem que essa tecnologia seja competitiva no mercado, pois geram questões relacionadas aos altos custos de produção e aos curtos tempo de vida útil desses dispositivos.

A temperatura de operação é ditada pela condutividade do eletrólito, de forma que as possíveis alternativas para redução dessa temperatura seriam a substituição do eletrólito por um material com maior condutividade ou aumentar a condutividade do mesmo. Entretanto, nenhum outro material é capaz de aliar alta condutividade com estabilidade química e termomecânica como a ZEI nas condições de operação de CaCOS [12,13].

Recentemente, o uso de filmes finos de ZEI e o desenvolvimento de eletrodos mais ativos com estruturas compósitas e camadas funcionais permitiram reduzir a temperatura de operação de CaCO<sub>3</sub> para temperaturas entre 700-800°C [13]. No entanto, o uso da ZEI em temperaturas menores ( $T < 700^\circ\text{C}$ ) é improvável, mesmo com a redução da espessura, pois a resistência intrínseca do material é muito alta.

Todavia, a literatura possui dados que mostram ser possível alcançar maior condutividade iônica na ZEI em temperaturas baixas ( $T < 700^\circ\text{C}$ ) através da criação de estados de tensão no material, os quais só foram alcançados por meio da aplicação de cargas externas ou do posicionamento do material em sistemas multicamadas com diferentes materiais [14-24]. A literatura também é rica em informações e conhecimentos sobre o desenvolvimento de tensões durante a sinterização em compósitos de cerâmica contendo inclusões rígidas e não-sinterizáveis [25].

Dessa forma, o presente trabalho avaliou os efeitos de tensões residuais após a sinterização nas propriedades elétricas da ZEI com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica e obter materiais que apresentem desempenho superior em temperaturas baixas, sem a necessidade de aplicação de cargas externas ou uso de sistemas multicamadas. Essas tensões foram geradas por meio dos fenômenos de sinterização restringida e diferencial durante a sinterização de matrizes de ZEI contendo inclusões rígidas de partículas cerâmicas sinterizadas com diferentes formatos (esférico e irregular), tamanhos (60-200  $\mu\text{m}$ ) e composições (ZEI8 cúbica, ZEI3 tetragonal e alumina).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Eletrólitos de Zircônia Estabilizada com Ítria

A zircônia pura ( $ZrO_2$ ) apresenta três estruturas polimórficas em função da temperatura, como ilustrado na Figura 2.1, de forma que a fase monoclinica é estável em temperaturas inferiores a  $1170^{\circ}C$ , a fase tetragonal entre  $1170$  e  $2370^{\circ}C$ , e a cúbica entre  $2370$  e  $2680^{\circ}C$ , sendo que acima da última temperatura o material funde [26].

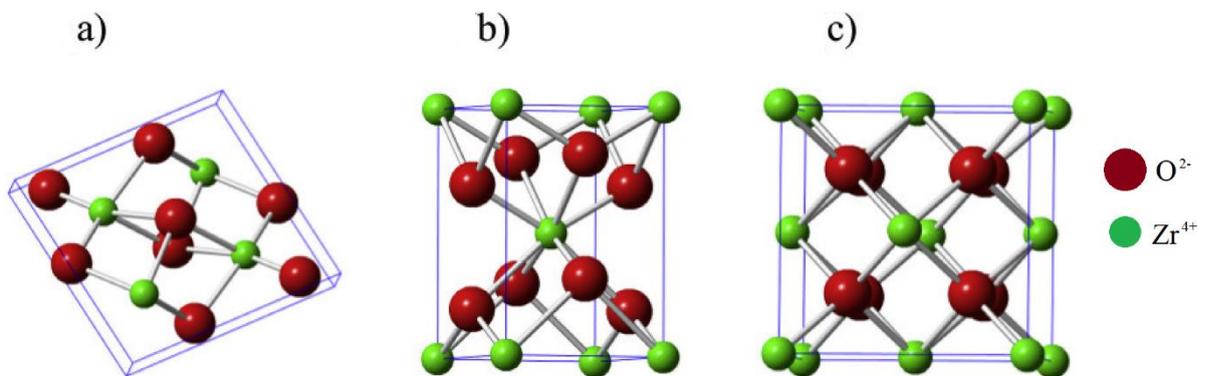


Figura 2.1 - Estruturas atômicas das fases da zircônia: a) monoclinica, b) tetragonal e c) cúbica, adaptado [27].

A transição entre as fases tetragonal e monoclinica durante o resfriamento ocorre por meio de uma transformação martensítica, a qual depende apenas da temperatura, e acompanha uma grande variação volumétrica na célula unitária, o que impede o uso direto desse material, principalmente em aplicações estruturais [26].

Uma forma encontrada para tornar o uso da zircônia viável é a dopagem com óxidos de íons aliovalentes, como a ítria ( $Y_2O_3$ ), a escândia ( $Sc_2O_3$ ), a cálcia ( $CaO$ ), a magnésia ( $MgO$ ), entre outros, os quais apresentam alta solubilidade na zircônia e estabilizam a estrutura cúbica a temperatura ambiente até seu ponto de fusão. A dopagem da zircônia com ítria é a mais utilizada por motivos de custo e disponibilidade, além da estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras, e inércia química que esse dopante proporciona [9].

A dopagem ainda leva a um aumento da concentração das vacâncias de íons oxigênio, a fim de manter a neutralidade eletrostática da estrutura, como ilustrado na Figura 2.2, o que proporciona condutividade iônica ao material [28,29].

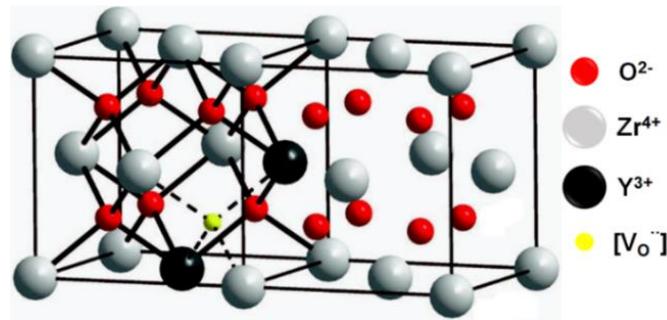


Figura 2.2 - Estrutura atômica da zircônia dopada com ítria, adaptado [29].

O pico de condutividade iônica na ZEI ocorre próximo ao nível mínimo de dopante necessário para estabilizar totalmente a fase cúbica (cerca de 8% em mol para a ítria), sendo que com o aumento de dopante, a condutividade iônica diminui devido à ordenação de defeitos e ao agrupamento de vacâncias por interações eletrostáticas [30,31].

Dessa forma, a zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria cumpre todos os pré-requisitos para ser usada como eletrólito em CaCOS por possuir condutividade iônica com amplo domínio eletrolítico e apresentar boa estabilidade química e mecânica sob as condições de operação, as quais envolvem largas faixas de pressão parcial de oxigênio e vários ciclos térmicos. Entretanto, a condutividade iônica desse material é viável apenas em temperaturas elevadas [32].

As temperaturas de operação elevadas (>800°C) das CaCOS geram vários problemas relacionados a materiais, tais como a sinterização dos eletrodos, difusão interfacial entre materiais dos eletrodos e do eletrólito, instabilidade térmica e tensões termomecânicas devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica de cada material. Essas condições reduzem a vida útil dos componentes e exigem o uso de materiais avançados, os quais apresentam custos elevados, dificultando a disseminação em larga escala

dessa tecnologia [12,33].

A maneira mais simples para superar essas questões se baseia na redução da temperatura de operação desses dispositivos [12,34,35], o que tem sido pesquisado intensamente nos últimos anos por duas vertentes principais: (i) redução da espessura do eletrólito a fim de reduzir perdas ôhmicas devido à polarização empregando células suportadas pelos eletrodos [36-42], e (ii) substituição da ZEI por materiais que apresentam maior condutividade elétrica, tais como a céria, galatos de lantânio, condutores protônicos do sistema  $\text{BaCeZrYO}_3$ , entre outros [13,33,43-47], como ilustrado na Figura 2.3, Figura 2.4 e na Tabela 2.1, em que são apresentados as diferenças de design das CaCOS, a comparação de condutividade elétrica em função da temperatura para diferentes materiais e a densidade de potência de diferentes sistemas de CaCOS, respectivamente.

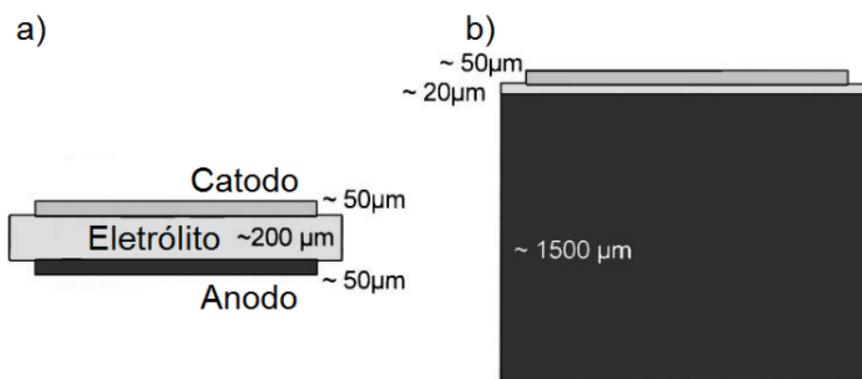


Figura 2.3 - Comparação entre os designs de uma CaCOS planar, (a) Suportada pelo eletrólito e (b) suportada pelo anodo, adaptado [48].

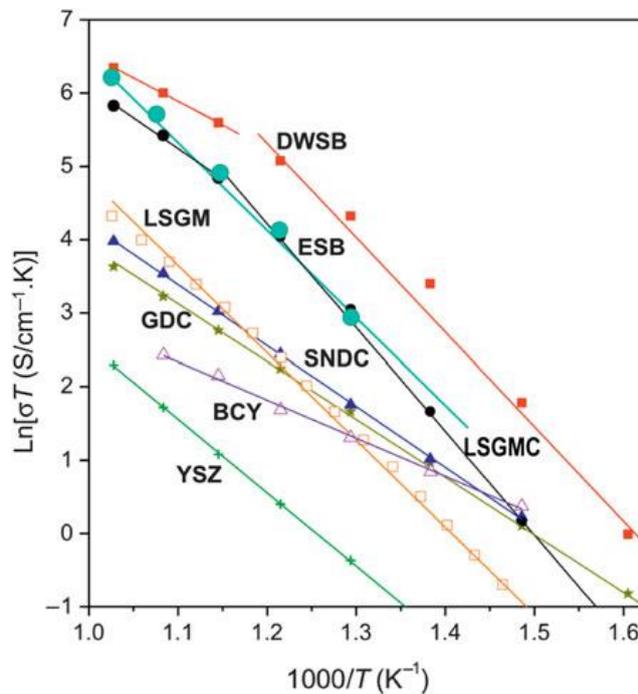


Figura 2.4 - Comparação da condutividade elétrica de vários eletrólitos de óxido sólido: YSZ,  $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}$ ; BCY,  $BaCe_{0.92}Y_{0.08}O_3$ ; ESB,  $Er_{0.4}Bi_{1.6}O_3$ ; DWSB,  $Dy_{0.08}W_{0.04}Bi_{0.88}O_{1.56}$ ; GDC,  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ ; SNDC,  $Sm_{0.075}Nd_{0.075}Ce_{0.85}O_2$ ; LSGM,  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ ; LSGMC,  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O_3$ ; [13].

Tabela 2.1 - Densidades de Potência de diferentes sistemas de CaCOS em função da temperatura de operação.

Sistema (Anodo – Eletrólito – Catodo)	Temperatura de operação (°C)	Densidade de potência (mW/cm <sup>2</sup> )	Referência
Ni/YSZ – YSZ – LSM/YSZ	950	420	[10]
Ni/ GDC – SNDC – LSCF/GDC	650	1430	[49]
Ni/ LSGM – LSGM – LSCF/ GDC	650	1120	[50]
Ni/ BCZY – BCZY – BSCF /BCZY	600	493	[51]

YSZ:  $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{2-\delta}$  / LSM:  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  / GDC:  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  / SNDC:  $Sm_{0.075}Nd_{0.075}Ce_{0.85}O_{2-\delta}$  / LSCF:  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  / LSGM:  $(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.98}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  / BCZY:  $Ba_{0.98}Ce_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  / BSCF:  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Apesar da maior condutividade, nenhum material apresenta a mesma estabilidade termodinâmica que a ZEI, e vários apresentam problemas durante a operação como CaCOS devido ao surgimento de condutividade eletrônica em atmosferas redutoras [12,13].

A redução na temperatura de funcionamento das CaCOS possibilitaria a utilização de materiais de baixo custo, reduziria a degradação do desempenho e aumentaria a vida útil do dispositivo [13,34,35,52], o que seria um fator decisivo na disseminação dessa tecnologia.

Com o uso de filmes finos de ZEI e do desenvolvimento de eletrodos mais ativos com estruturas compósitas e camadas funcionais, foi possível reduzir a temperatura de operação de CaCOS para temperaturas entre 700-800°C [13]. No entanto, o uso da ZEI em temperaturas menores ( $T < 700^\circ\text{C}$ ) é improvável, mesmo com a redução da espessura, pois a resistência intrínseca do material é muito alta.

## **2.2 Estados de tensão-deformação e Condutividade elétrica**

As etapas de co-sinterização, assim como as elevadas temperaturas durante a operação, colocam o sanduíche anodo-eletrólito-catodo da célula sob tensão mecânica da ordem de centenas de MPa, devido aos diferentes comportamentos de retração e densificação e aos diferentes coeficientes de expansão térmica exibidos por cada material durante a sinterização e a operação, respectivamente [53,54]. Os diferentes estados de tensão aos quais o sanduíche é submetido causam problemas diretos relacionados à integridade física dos componentes, podendo levar à falha da célula por fratura em casos extremos, mas, curiosamente, também são capazes de afetar as propriedades elétricas dos componentes cerâmicos [53,54].

Um dos trabalhos pioneiros nessa área mostrou que a condutividade elétrica de grãos de ZEI presentes em compósitos de alumina-ZEI era afetada e reduzida em determinadas condições de processamento por tensões que surgiam durante a sinterização devido à diferença de retração de queima de cada material [55]. Na época, os efeitos das tensões na condutividade elétrica foram vistos como possíveis causas de problemas práticos, os quais deveriam

ser cuidadosamente considerados durante a preparação e sinterização de corpos cerâmicos, principalmente no caso de compósitos condutores e materiais com gradiente composicional [55].

Desde então, várias publicações abordando a condutividade da ZEI sob tensões mecânicas mostraram que a difusão de íons oxigênio pode ser diretamente afetada dependendo do tipo de carga aplicada no material. De forma geral, a difusão é favorecida e facilitada no sentido de aplicação de uma carga de tração uniaxial, e é reduzida na direção de aplicação de cargas de compressão, sendo que as mudanças no coeficiente de difusão são obtidas quando os íons oxigênio apresentam, em regime elástico, grandes deslocamentos em suas posições na estrutura cúbica da ZEI, tanto positivos quanto negativos, dependendo da carga aplicada, como exemplificado na Figura 2.5 [14-16].

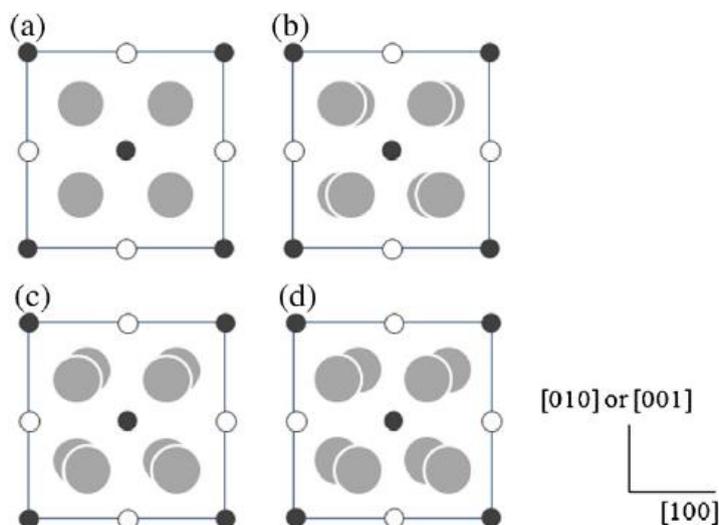


Figura 2.5 - Processo de deformação da célula unitária de ZEI sob tensão de tração: (a) estrutura cúbica ideal sem deformação e (b-d) processo de deslocamento dos íons oxigênio no sentido de aplicação da tensão. Os círculos maiores representam os íons oxigênio e os menores representam os cátions, adaptado [14].

Estudos detalhados sobre eletrólitos de ZEI mostraram experimentalmente que a condutividade elétrica, a qual foi medida por

espectroscopia de impedância, aumentou quando uma carga de tração externa foi aplicada ao material, atingindo um valor máximo de saturação de 18% a 700°C. E por meio de simulações computacionais de dinâmica molecular e de Monte Carlo, foi mostrado que o aumento teórico máximo que poderia ser alcançado na condutividade elétrica seria de cerca de 44% a 1000°C, e que aumentos adicionais na carga aplicada levariam à diminuição do coeficiente de difusão. Os resultados das simulações também mostraram que o efeito de aumento na difusão é sensível à temperatura e mais significativo em temperaturas mais baixas ( $T < 600^\circ\text{C}$ ) [14,15,17-19].

A literatura também apresenta dados que mostram que a condutividade iônica de filmes finos cerâmicos multicamadas pode ser melhorada em até duas ordens de grandeza através da geração de tensões internas devido às diferenças de coeficiente de expansão térmica ou à desordem na sub-rede de oxigênio criada por diferenças nos parâmetros de redes das estruturas cristalinas na interface de diferentes materiais [20-24].

Os dados das simulações computacionais corroboram, de forma independente, com os dados da literatura em relação à condutividade de filmes finos, pois mostram que nessas situações o material está submetido a estados de deformação biaxiais, de forma que há uma combinação construtiva da contribuição de tensões nas duas direções do plano. Desse modo, a melhora teórica no coeficiente de difusão no plano causado pela deformação elástica biaxial poderia ser de cerca de 60%, superando as condições uniaxiais. Idealmente, o estado de deformação causado por uma tensão aplicada de forma hidrostática forneceria aumentos ainda maiores, como ilustrado na Figura 2.6 [14].

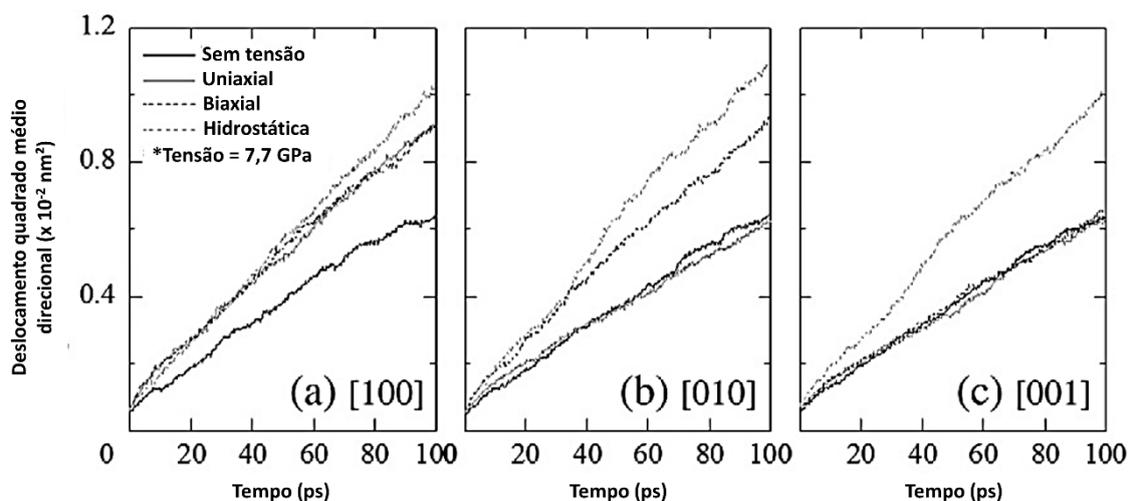


Figura 2.6 - Efeitos da deformação na deslocação quadrática média direcional de ZEI a 1273 K sujeita a tensão uniaxial, biaxial e hidrostática: (a) [100], (b) [010], (c) [001], adaptado [14].

Portanto, de acordo com a literatura, pode ser possível alcançar maior condutividade iônica na ZEI em temperaturas baixas ( $T < 700^{\circ}\text{C}$ ), por meio da criação de um estado ótimo de tensão no material. Embora esse aumento da condutividade tenha sido demonstrado teórica e experimentalmente baseado nessas ideias [14-24], os estados de tensão só foram alcançados através da aplicação de cargas externas ou do posicionamento do material em sistemas multicamadas com diferentes materiais. Dessa forma, o emprego de tensões induzidas durante a própria sinterização do material poderia ser uma alternativa viável para se obter estados de tensão de forma independente e viabilizar o uso em CaCOS.

### 2.3 Sinterização diferencial e inclusões não-sinterizáveis

A cinética de sinterização de materiais cerâmicos depende de muitas variáveis, tais como a densidade a verde, a composição, o tamanho e morfologia das partículas, etc., assim, um compacto a verde que não apresente uma microestrutura homogênea, devido à presença de aglomerados ou de empacotamento não uniforme, pode apresentar diferenças de retração de uma região para outra durante a sinterização, o que

pode levar ao surgimento de tensões na peça sinterizada. As tensões geradas nesse processo, o qual é definido como sinterização diferencial, podem ser transientes ou até mesmo residuais, e podem ser suficientes para que ocorra a formação de trincas ou até mesmo a falha das peças [56-58].

O surgimento de tensões durante o processo de sinterização também pode ocorrer em situações em que inclusões rígidas e não sinterizáveis são introduzidas na matriz de um compacto a verde, como em compósitos cerâmicos. A produção desses materiais envolve a sinterização de dois ou mais materiais que possuem diferentes taxas de densificação, decorrentes de diferenças na composição química ou das próprias características físicas, como tamanho de partículas e porosidade. A diferença entre as taxas de densificação leva a tensões transientes durante a sinterização, da mesma maneira em que diferenças de coeficientes de expansão térmica podem levar a tensões térmicas. Essas tensões têm o potencial de criar efeitos adversos adicionais na sinterização e na evolução microestrutural desses sistemas, como redução na taxa de densificação, formação e crescimento de falhas microestruturais, retração não uniforme e empenamento das peças [25]. Por esses motivos, o efeito de inclusões no processo de sinterização foi intensamente estudado, principalmente entre as décadas de 1980-90, mas sempre com enfoque em microestrutura e propriedades mecânicas [59-78].

De forma geral, a força motriz de densificação da matriz porosa, definida como força de sinterização ( $\Sigma$ ), encontra resistência na interface com as inclusões, por estas não apresentarem retração, o que submete as inclusões à tensão de compressão e também gera reações na própria matriz, as quais se opõem à densificação, na forma de tensão radial ( $\sigma_\theta$ ) ao redor da inclusão e tensão hidrostática de tração ( $\sigma_m$ ) ao longo da matriz, como ilustrado na Figura 2.7.

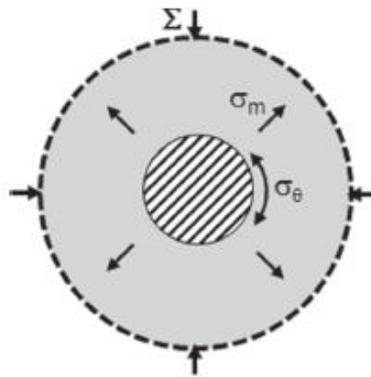


Figura 2.7 - Secção transversal de uma matriz porosa sinterizando ao redor de uma inclusão rígida esférica e as tensões envolvidas nesse processo: força de sinterização ( $\Sigma$ ), tensão radial ( $\sigma_{\theta}$ ) e tensão de tração hidrostática ( $\sigma_m$ ), adaptado [25].

Vários estudos experimentais realizados sobre a retração de matrizes porosas contendo inclusões rígidas mostravam uma redução significativa na densificação na presença de grandes inclusões, mesmo em frações volumétricas relativamente baixas ( $\phi = 3\%$ ) [60,65,66]. Esses resultados corroboravam com a ideia de que a tensão de tração hidrostática que surgia durante a sinterização desses sistemas era capaz por si só de barrar o potencial natural de sinterização da matriz, principalmente por haver um grande descompasso entre teoria e prática, de forma que nenhum modelo teórico existente na época era capaz de descrever os resultados experimentais de forma satisfatória.

De Jonghe et al. [60], em 1986, avaliaram as tensões transientes em um sistema de pó policristalino fino de óxido de zinco (ZnO), com tamanho médio de partícula de  $0.4 \mu\text{m}$ , contendo uma dispersão uniforme de partículas grosseiras ( $\sim 12 \mu\text{m}$ ) e irregulares de carbetto de silício (SiC), por meio de estudos de dilatométrica. Foi observado que a taxa de densificação diminuía com o aumento da fração volumétrica das inclusões, chegando ao ponto de cessar totalmente com valores altos ( $\phi = 27\%$ ), como ilustrado na Figura 2.8.

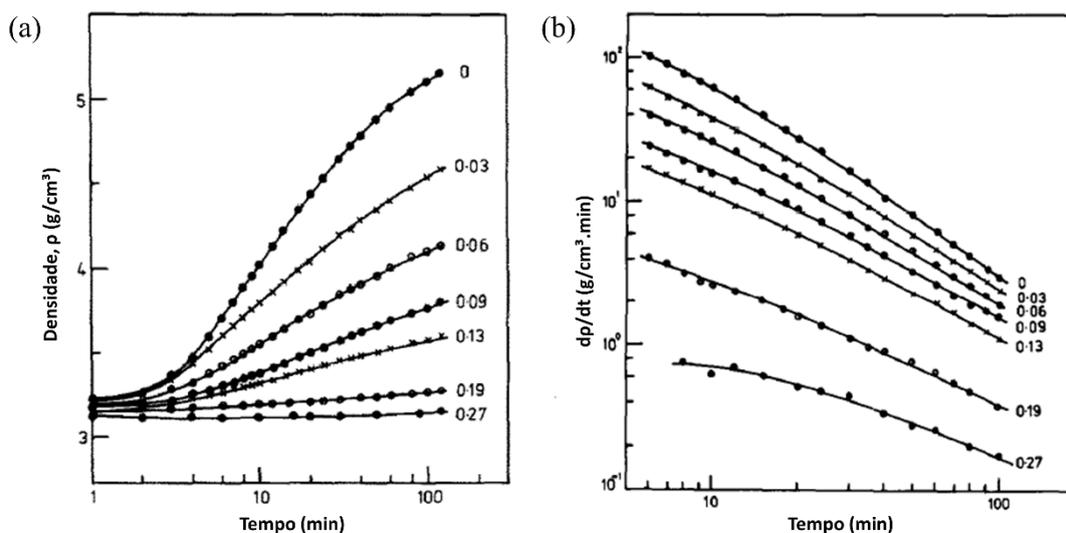


Figura 2.8 - Densidade (a) e variação da taxa de densificação (b) em função do tempo para amostras de ZnO contendo diferentes frações volumétricas de SiC [60].

Os autores fizeram uma comparação entre os resultados experimentais para as variações de densidade observadas com os valores previstos para as mesmas condições por meio de regra das misturas clássica, a fim de comparar a teoria com a prática. A variação de densidade das amostras com diferentes frações volumétricas de inclusões ( $\Delta\rho$ ) foi normalizada com base na variação de densidade de amostras sem inclusões ( $\Delta\rho_{f=0}$ ), como mostra a Figura 2.9.

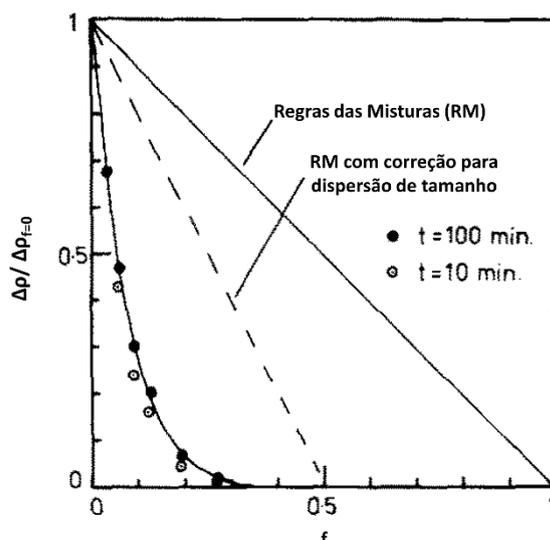


Figura 2.9 - Variação de densidade normalizada em função da fração volumétrica de segunda fase (inclusões) para diferentes tempos de sinterização, comparada com os valores previstos pela regra das misturas, adaptado [60].

A regra das misturas mostra que a variação da densidade pode ser descrita por uma linha reta que liga o ponto em que a razão ( $\Delta\rho/\Delta\rho_{f=0}$ ) é unitária, correspondendo à situação em que não há inclusões presentes e o material densifica normalmente, ao ponto em que a mesma é nula, representando uma condição em que apenas inclusões estão presentes e a densificação é zero, uma vez que as inclusões são partículas já densas e que não apresentam retração na temperatura de sinterização. No entanto, os desvios observados entre os resultados experimentais e os previstos pela regra das misturas são muito grandes, mesmo depois de se aplicar uma correção para acomodar a diferença de tamanho de partículas entre pó e inclusões e questões de dispersão. Assim, os autores argumentam que esses desvios podem ser explicados pelas tensões hidrostáticas de tração desenvolvidas na matriz, as quais se opõem à força de sinterização e reduzem a taxa de densificação.

Por meio de análises numéricas, os autores demonstraram ser possível descrever matematicamente o comportamento de densificação observado (Figura 2.8) ao se levar em consideração as tensões hidrostáticas, as quais

foram estimadas experimentalmente utilizando os dados de dilatometria. A Figura 2.10 apresenta a relação entre a tensão de tração hidrostática calculada ( $\sigma_m$ ) e a força de sinterização ( $\Sigma$ ), a qual também foi estimada experimentalmente, para diferentes frações volumétricas em função do tempo de sinterização.

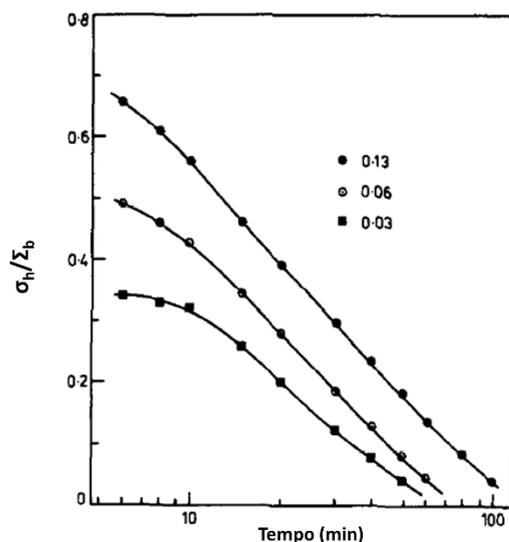


Figura 2.10 - Razão entre a tensão hidrostática ( $\sigma_h$ ) (exercida pelas inclusões) e a força de sinterização ( $\Sigma_b$ ) em função do tempo, adaptado [60].

Os autores concluem que inclusões rígidas podem limitar severamente as taxas de densificação ao exercer uma tensão hidrostática de tração, a qual se opõe à força de sinterização compressiva da matriz e é diretamente proporcional à fração volumétrica de inclusões.

Nos anos seguintes (1987-88), Scherer e Bordia [61-64] publicaram uma série de trabalhos sobre modelos teóricos baseados em leis e equações constitutivas usados para descrever processos heterogêneos de densificação. Os autores apresentaram novos modelos e novas formas de analisar os resultados experimentais ao identificarem que algumas hipóteses assumidas anteriormente levavam a situações improváveis e interpretações incorretas dos dados experimentais.

Inicialmente, os autores [61-64] apontam que, durante a sinterização, os materiais não apresentam um comportamento viscoelástico, uma vez que

as deformações elásticas que surgem durante o processo são tão pequenas que podem ser desprezadas, sendo adequado considerar o material como sendo puramente viscoso. Dessa forma, vários modelos superestimavam os valores de viscosidade de cisalhamento em relação à viscosidade do bulk, acarretando em valores negativos do coeficiente de Poisson dos materiais, o que nunca foi observado experimentalmente. Os autores então calcularam os limites superiores para a magnitude das tensões internas em matrizes contendo inclusões e mostraram que a tensão radial poderia ser no máximo igual à força de sinterização e que as tensões hidrostáticas de tração não seriam tão grandes quanto o que era previsto nas análises contendo valores negativos do coeficiente de Poisson.

Os autores [61-64] reconhecem que a presença de inclusões em uma matriz porosa tem dois efeitos importantes durante a densificação: (i) o desenvolvimento de tensões internas, que podem levar à formação de trincas e outros defeitos, e (ii) a modificação do comportamento de densificação. No entanto, a pequena magnitude dessas tensões não seria capaz de explicar as reduções nas taxas de densificação observadas experimentalmente, sendo um indício de que outros fenômenos também estariam envolvidos, tais como mudanças nas interações entre os mecanismos de densificação e de engrossamento (*coarsening*) dos compactos heterogêneos.

Entretanto, em trabalhos publicados posteriormente (1989), Tuan et al. [65,66] apresentam resultados experimentais e análises matemáticas defendendo a ideia de que as tensões resultantes da presença de inclusões rígidas são as responsáveis pela redução na taxa de densificação, além do surgimento de defeitos microestruturais.

Os sistemas pesquisados nesses trabalhos se baseavam em matrizes de pós finos de alumina (0.5  $\mu\text{m}$ ) e de zircônia estabilizada com 3% em mol de ítria (ZEI3) (0.04  $\mu\text{m}$ ) com diferentes frações volumétricas de inclusões de alumina fundida com uma faixa estreita de tamanho ( $\sim 200 \mu\text{m}$ ), e compósitos de ZEI3 com diferentes frações volumétricas de inclusões de polimetilmetacrilato (PMMA) com uma faixa estreita de tamanho ( $\sim 140 \mu\text{m}$ ), como ilustrado na Figura 2.11.

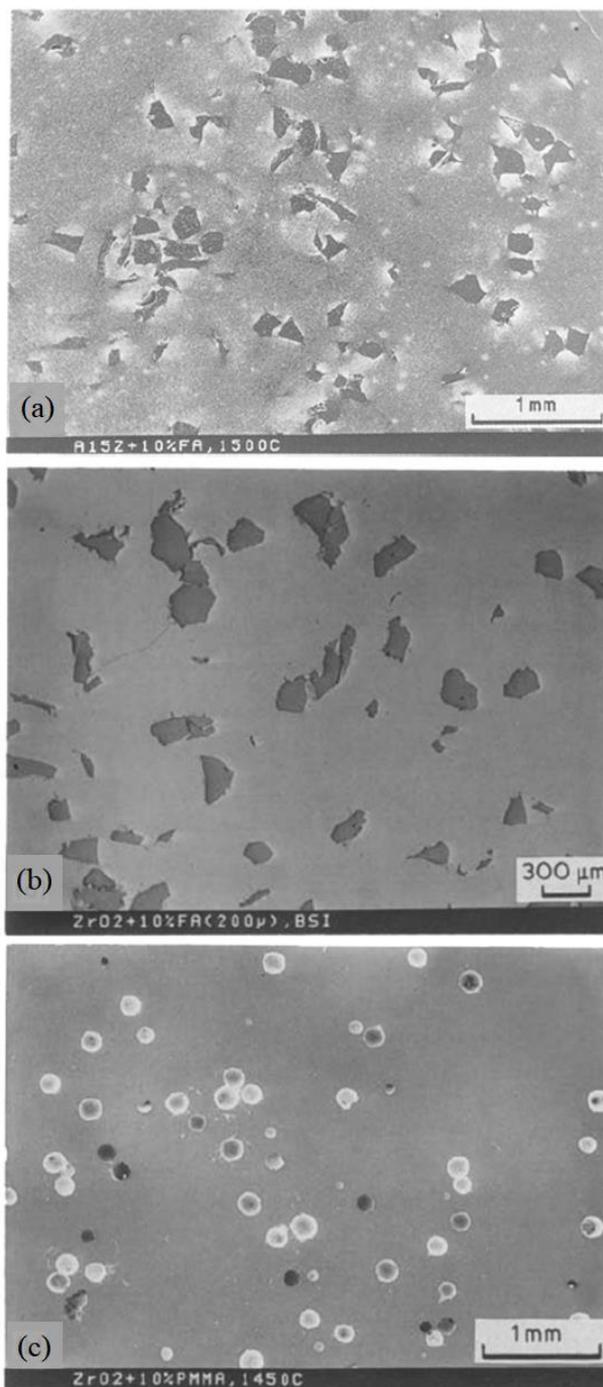


Figura 2.11 - Micrografias dos compósitos de (a) alumina e (b) ZrO<sub>2</sub> contendo 10% em volume de inclusões de alumina (200  $\mu m$ ) e (c) ZrO<sub>2</sub> contendo 10% em volume de inclusões de PMMA (140  $\mu m$ ), adaptado [65,66].

A influência das inclusões no comportamento de densificação é representada por meio da comparação entre a taxa de densificação dos compósitos com a taxa de densificação de uma amostra livre de inclusões, como mostra a Figura 2.12. As taxas de densificação foram calculadas a partir dos respectivos valores de densidade em função do tempo por ajuste de curva polinomial e diferenciação [65].

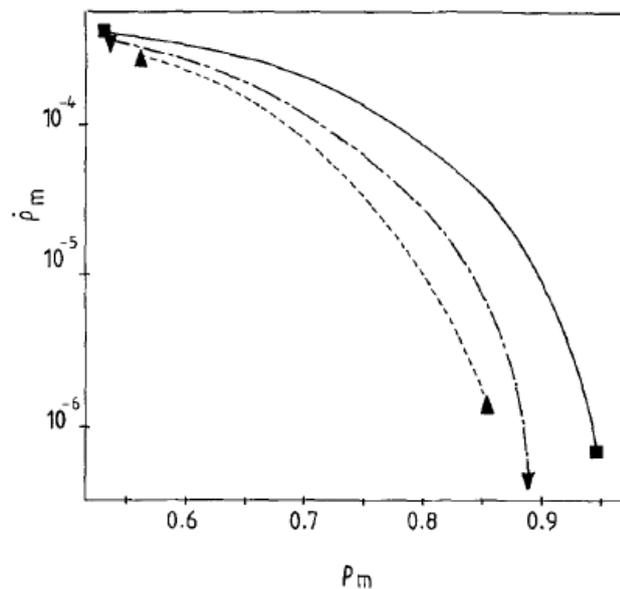


Figura 2.12 - Variação da taxa de densificação da matriz ( $\dot{\rho}_m$ ) em função da densidade relativa da matriz ( $\rho_m$ ) de compósitos de alumina contendo (■ —) 0, (▼ ---) 5 e (▲---) 10% vol de inclusões de alumina (200  $\mu$ m), sinterizados a 1500°C, [65].

Os autores [65,66] assumem que a taxa de densificação pode ser expressa como uma função da força de sinterização e a influência das inclusões pode ser representada em termos das tensões resultantes na matriz que se opõem à densificação, e propõem que a razão entre a tensão resultante na matriz e a força de sinterização ( $\sigma_m/\Sigma$ ) serve como termo pelo qual a influência das inclusões pode ser representada, como ilustrado na Figura 2.13. Esse termo é calculado pela comparação entre as taxas de densificação de compactos com e sem inclusões.

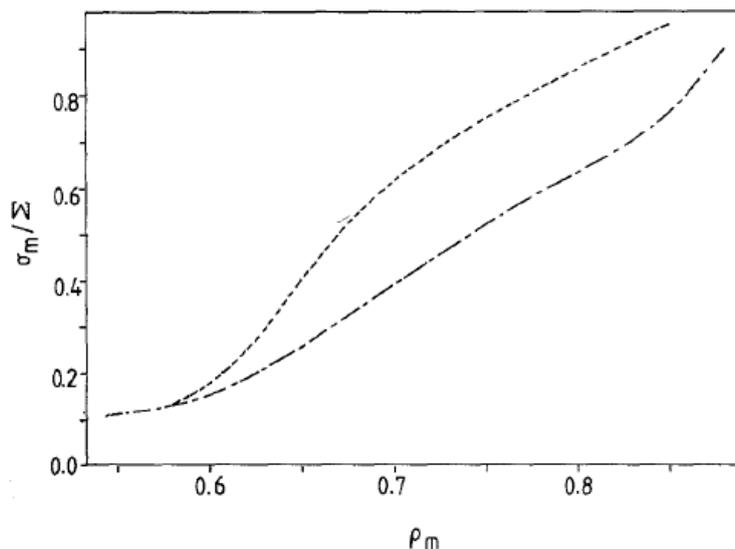


Figura 2.13 - Variação da razão entre a tensão resultante na matriz e a força de sinterização ( $\sigma_m/\Sigma$ ) em função da densidade relativa ( $\rho_m$ ) de compósitos de alumina contendo (---) 5 e (---) 10% vol de inclusões de alumina (200  $\mu\text{m}$ ), sinterizados a 1500°C, [65].

Tuan et al. [65,66] argumentam que se a matriz apresentasse uma resposta puramente viscosa, as tensões resultantes da presença de inclusões seriam totalmente relaxadas e reduções nas taxas de densificação não seriam observadas, e por outro lado, se a matriz apresentasse uma resposta apenas elástica, as tensões opostas à densificação se acumulariam rapidamente a ponto de impedir totalmente esse processo. Os autores definem o termo razão de variação de densidade, o qual é definido como sendo a razão entre a variação de densidade do compósito e a variação de densidade de uma amostra sem inclusões para servir como um indicativo do efeito das inclusões, e propõem um diagrama para ilustrar os possíveis cenários descritos, como ilustrado na Figura 2.14, e ainda mencionam que pode não haver redução completa das tensões resultantes ao fim da sinterização.

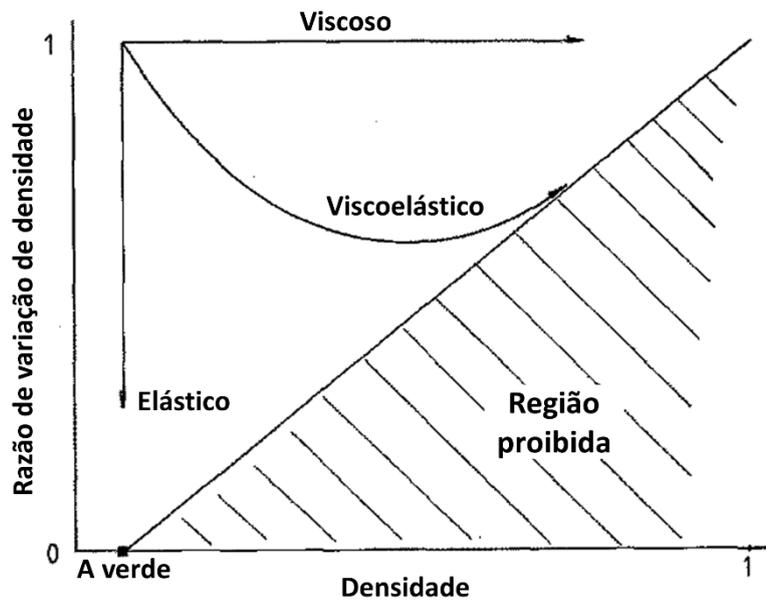


Figura 2.14 - Diagrama esquemático das possíveis trajetórias da razão de variação de densidade considerando comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico, adaptado [66].

A razão de variação de densidade é calculada para os compósitos de ZE13 contendo inclusões de alumina e de PMMA e os resultados, os quais são apresentados na Figura 2.15, são usados para corroborar os argumentos apresentados anteriormente. Os autores [65,66] mostram que o compósito contendo inclusões de PMMA apresenta um comportamento puramente viscoso similar a um material sem inclusões, uma vez que as partículas de PMMA são eliminadas ao longo da queima das amostras, deixando apenas porosidade em seu lugar, e não exercem nenhum efeito durante a etapa de densificação como as inclusões de alumina. Por outro lado, os compósitos contendo inclusões de alumina apresentam um comportamento viscoelástico com efeitos diferentes para cada componente (elástico e viscoso) proporcional à fração volumétrica de inclusões.

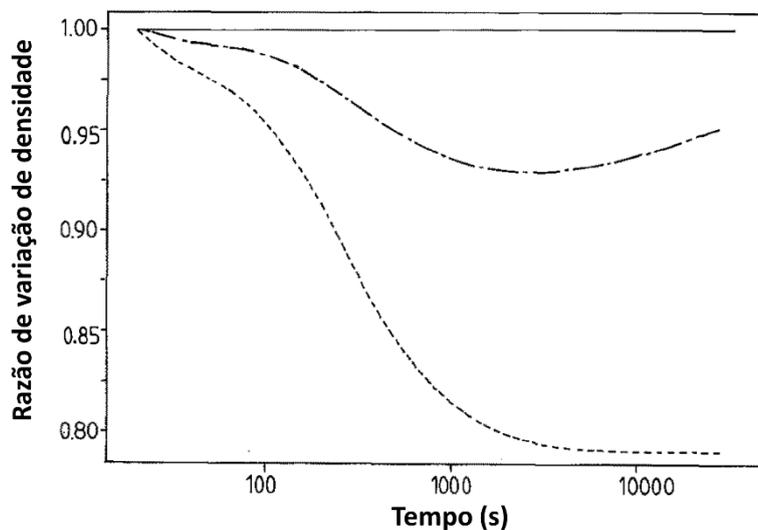


Figura 2.15 - Evolução da razão de variação de densidade em função do tempo de isoterma de sinterização para compósitos de ZE13 contendo: (—) 10% vol PMMA, (- · -) 5 e (- - -) 10% vol inclusão de alumina, adaptado [66].

Os autores ainda apontam que os resultados experimentais dos efeitos das inclusões nas microestruturas dos compósitos servem de apoio para as conclusões apresentadas, tais como a redução da densidade final dos compósitos, heterogeneidade na distribuição de porosidade e trincas ao redor das inclusões, como mostram as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Figura 2.16 [65,66].

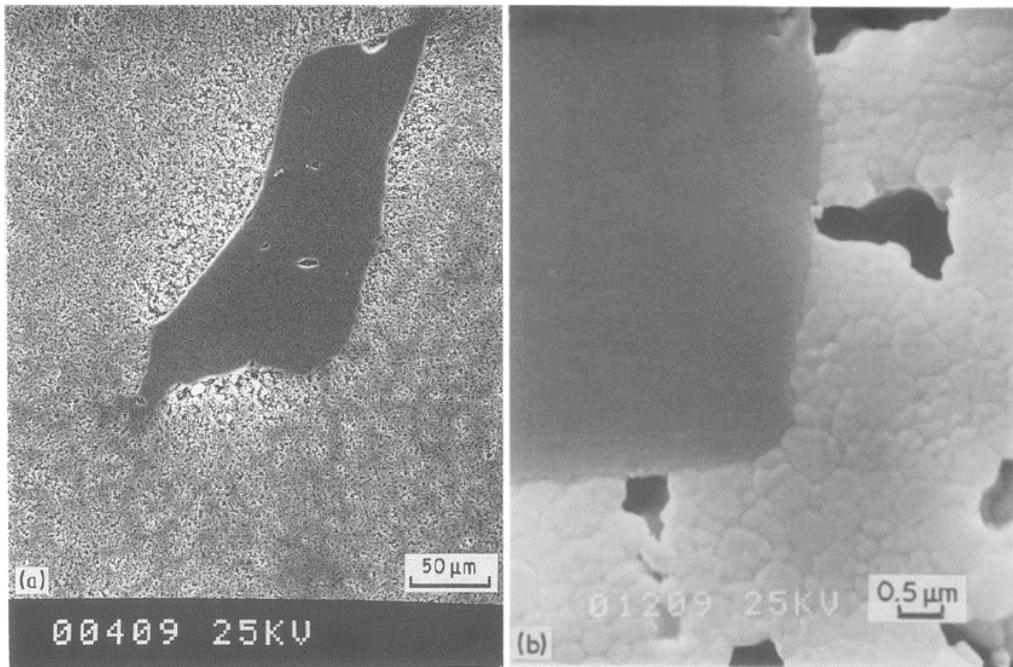


Figura 2.16 - Imagens de MEV de defeitos observados ao redor das inclusões de alumina (200 μm) nas matrizes de (a) alumina (variação extrema de porosidade) e (b) ZEI3 (trincas), adaptado [65,66].

Em 1990, Sundaresen e Aksay [67] desenvolvem um trabalho teórico capaz de descrever o processo de sinterização de uma matriz com múltiplas inclusões. O modelo usado é composto por inclusões rodeadas por uma matriz de tamanho variável, o que permite simular diferentes frações volumétricas de inclusão e avaliar as interações entre pares de inclusões, como ilustra a Figura 2.17, diferente de modelos anteriores [61-64], os quais se baseavam em um modelo esférico de inclusão e matriz (Figura 2.7) de tamanho limitado.

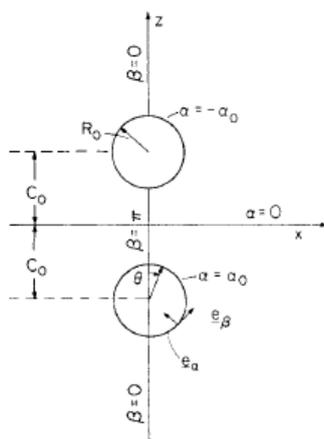


Figura 2.17 - Representação esquemática da geometria de duas esferas e dos vetores unitários nas coordenadas bipolares esféricas. O eixo y no sistema de coordenadas cartesianas e o eixo y no sistema de coordenadas bipolares esféricas são perpendiculares ao plano do papel, [67].

Os resultados obtidos nessas análises mostram que as tensões geradas na matriz superam os limites máximos estabelecidos por Scherer e Bordia [64] ao se levar em conta as interações entre duas inclusões, mesmo assumindo um comportamento linearmente viscoso para a relação entre tensão e taxa de deformação da matriz. No entanto, os autores também concordam com a ideia de que essas tensões não são as únicas responsáveis por afetar drasticamente as taxas de densificações de compósitos [67].

As análises revelam que a matriz é sujeita a tensões de tração quando a distância entre as inclusões é grande, enquanto que a matriz estará sujeita a tensões de compressão para distâncias menores, indicando o efeito proporcional à fração volumétrica de inclusões. Nesse cenário, grandes campos de tensão não-uniformes surgem ao redor das inclusões e a densificação nos espaços entre inclusões ocorre a taxas maiores do que em outras regiões quanto menor for a distância entre as inclusões. Esse fenômeno de densificação heterogênea reduz a liberdade de movimento das inclusões e, acima do limite de percolação, leva à formação de um esqueleto rígido ao longo da matriz, o qual afeta diretamente a densificação do compósito.

No entanto, a formação dessa rede de inclusões restringe a densificação da matriz para frações volumétricas muito menores do que as previstas pela teoria da percolação, sendo que a fração crítica de percolação também é diretamente afetada por inclusões de diferentes razões de aspecto, ou seja, partículas alongadas reduzem drasticamente a fração crítica comparado a partículas esféricas [68]. Portanto, Sundaresen e Aksay demonstram que os efeitos danosos observados experimentalmente na densificação e na microestrutura de compósitos podem ser melhor descritos pela combinação e interação entre tensões e sinterização diferencial ao longo da matriz, e não apenas pela ação das tensões como argumentavam outros autores [60,65,66].

Em 1992, Sudre et al. [68-70] publicam uma série de trabalhos contendo resultados experimentais, novos modelos matemáticos e análises numéricas pelo método de elementos finitos com o objetivo de unificar as ideias e os fundamentos de modelos anteriores e melhorar a compreensão e a descrição do comportamento de densificação de matrizes contendo inclusões. Inicialmente o comportamento de densificação de uma matriz policristalina de alumina (AKP-50, Sumitomo, 0.2  $\mu\text{m}$ ) contendo inclusões monocristalinas de ZrO<sub>2</sub> (Ceres, North Billerica) foi analisado em função de medidas de densidade e observações das microestruturas das amostras sinterizadas. As inclusões foram obtidas por meio da moagem de um monocristal de ZrO<sub>2</sub> e separação por peneiramento na faixa de 38 a 53  $\mu\text{m}$ . A fratura conchoidal do monocristal produziu inclusões com formatos e razões de aspectos variados. As amostras foram preparadas com 0, 9 e 30% em volume de inclusões por colagem de barbotina sob pressão, simulando um processo de filtração. O estado de dispersão foi controlado para se obter suspensões dispersas e floculadas, a fim de avaliar o efeito da compactação a verde da matriz no processo de densificação. Além disso, a viscosidade das suspensões foi suficiente para evitar a sedimentação das inclusões. O comportamento de densificação dos diferentes compactos foi caracterizado pelo aquecimento com taxa de 5°C/min das amostras até temperaturas entre 800 e 1600°C, sem período isotérmico, e amostras adicionais foram aquecidas até 1600°C e

mantidas nessa temperatura por 10 h. As densidades relativas foram calculadas usando o método de imersão baseado no princípio de Arquimedes. A Figura 2.18 apresenta as curvas de densificação e as microestruturas obtidas de superfícies polidas e atacadas termicamente de secções transversais observadas por MEV.

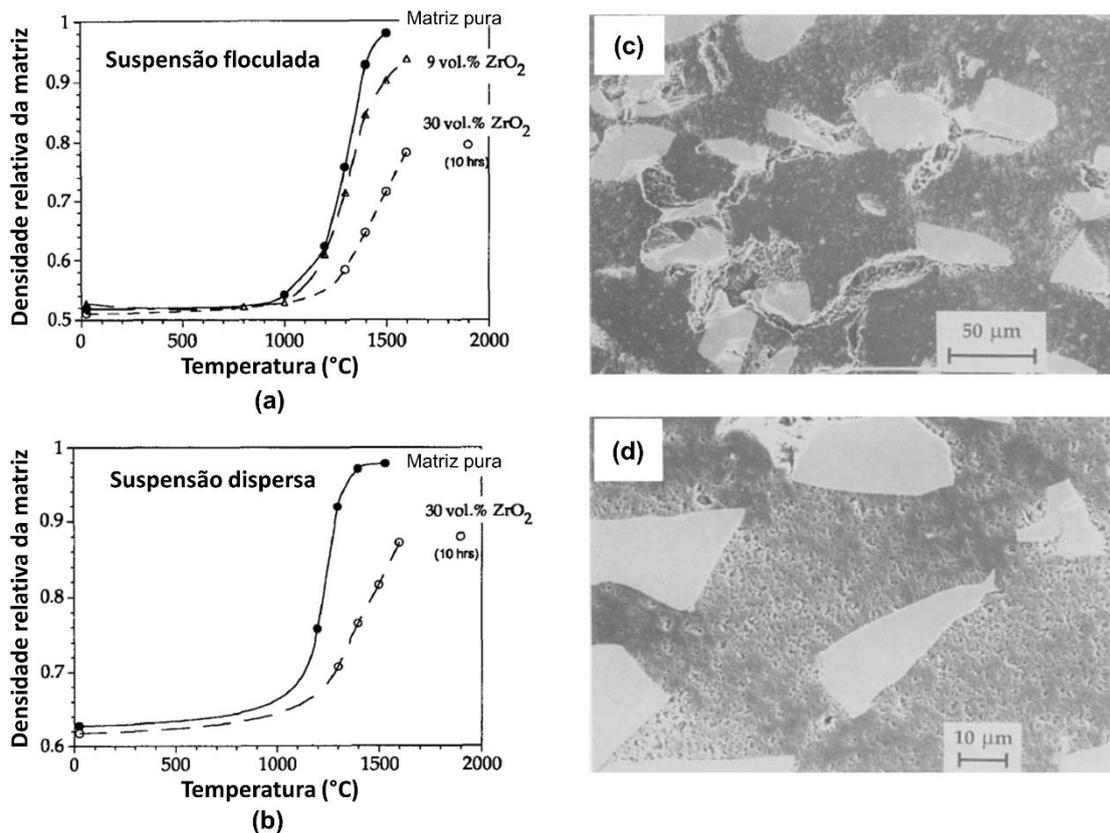


Figura 2.18 - Curva de densificação dos compósitos de alumina com inclusões de ZrO<sub>2</sub> em função da temperatura e imagens de MEV das microestruturas com 30% vol de inclusões obtidas por sinterização a 1500°C sem isoterma de amostras preparadas com suspensões floculadas (a, c) e com suspensões dispersas (b, d), adaptado [68].

Os autores [68] explicam que amostras a verde produzidas com suspensões floculadas apresentam um comportamento mais elástico, o que faz com que a dissipação de possíveis tensões residuais do processo de

conformação ocorra por meio da formação de defeitos microestruturais, como trincas. Inversamente, amostras a verde obtidas a partir de suspensões dispersas apresentam um comportamento mais plástico, reduzindo a probabilidade de formação de defeitos. Esses fenômenos são acentuados na presença de inclusões rígidas, de forma que os compósitos preparados com suspensões floculadas apresentam uma maior densidade de defeitos na microestrutura a verde da matriz [68].

Após a sinterização, os compósitos floculados apresentam grandes trincas na matriz ao longo das inclusões (Figura 2.18 c), o que não é observado nos compósitos feitos com suspensões dispersas (Figura 2.18 d), contribuindo para uma menor densidade final desses compósitos, como mostram a Figura 2.18 (a) e (b). No entanto, os compósitos dispersos também apresentam densidades finais menores do que a amostra sem inclusão, evidenciando o efeito negativo das inclusões na densificação, como observado em outros trabalhos da literatura, sendo possível notar grandes regiões de baixa densificação ao longo das inclusões nos dois compósitos.

Os autores [68-70] explicam que as regiões da matriz que se encontram entre inclusões muito próximas apresentam uma densificação mais rápida do que regiões com maiores distâncias. Similar ao que Sundaresen e Aksay [67] discutem, os autores mostram que as regiões mais densas agem em conjunto com as inclusões para formar uma rede rígida e contínua ao longo do compósito. Essa rede restringe a densificação de regiões menos densas à capacidade de deformação da própria rede, a qual é limitada, e à cinética de difusão de longo alcance, fazendo com que a microestrutura das regiões de baixa densidade evolua por meio de mecanismos de transporte de massa que não produzem densificação, isto é, difusão superficial ou evaporação e condensação. Esses mecanismos levam à redução da área superficial dos grãos e ao aumento dos poros, o que conseqüentemente reduz a energia livre do sistema e faz com que a densificação final não seja a máxima possível. Além disso, esse processo de sinterização diferencial age em conjunto com as tensões que surgem na matriz devido à presença das inclusões, de forma que as tensões de tração presentes nas regiões de baixa densidade contribuem

com os mecanismos de engrossamento dos grãos, o que reduz ainda mais a densificação e leva a uma formação excessiva de poros, como ilustrado na Figura 2.18 (c).

A restrição à densificação imposta pelas regiões densas em conjunto com as inclusões não é isotrópica, o que faz com que a porosidade presente nas regiões menos densas desenvolva uma forma e distribuição que imitam a direção da restrição local, como pode ser observado na Figura 2.18 (d).

Na sequência, os autores realizaram várias simulações baseadas no método de elementos finitos a fim de correlacionar as características das inclusões, tais como morfologia, razão de aspecto e espaçamento, com as observações de gradientes de densidade na sinterização apresentados por matrizes policristalinas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo inclusões de ZrO<sub>2</sub>. Experimentos adicionais também foram realizados com base em amostras contendo apenas 1% em volume de inclusões para servir de apoio às simulações [69].

Inicialmente, os autores calcularam os campos de deformação que surgem ao longo da sinterização da matriz ao redor de uma única inclusão com diferentes razões de aspecto. Os resultados são ilustrados na Figura 2.19 e mostram que o tipo e a intensidade das tensões são diretamente proporcionais à razão de aspecto da inclusão. Os mesmos campos de deformação foram calculados para pares de inclusões com distâncias variadas e os resultados, os quais são ilustrados na Figura 2.20, também apresentam uma dependência direta do tipo e intensidade das tensões com a proximidade entre inclusões. A Figura 2.21 apresenta esquemas gráficos baseados nos resultados das simulações e nos resultados experimentais para explicar todos os fenômenos decorrentes da sinterização na presença de inclusões rígidas.

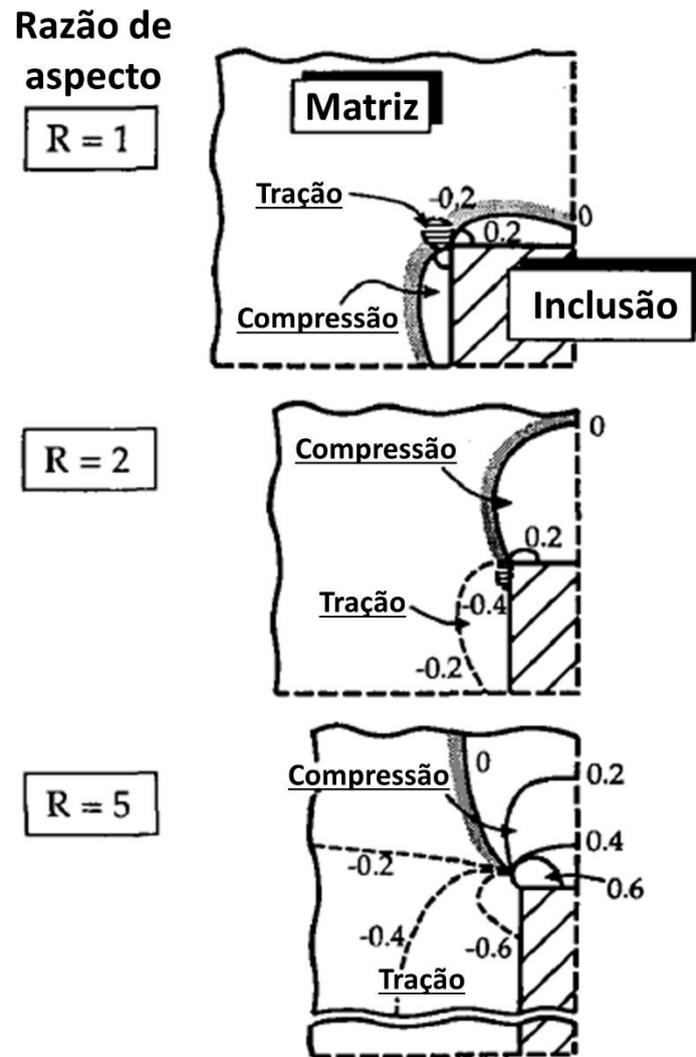


Figura 2.19 - Campos de deformação da matriz e as tensões decorrentes calculados para inclusões isoladas com diferentes razões de aspectos [69].

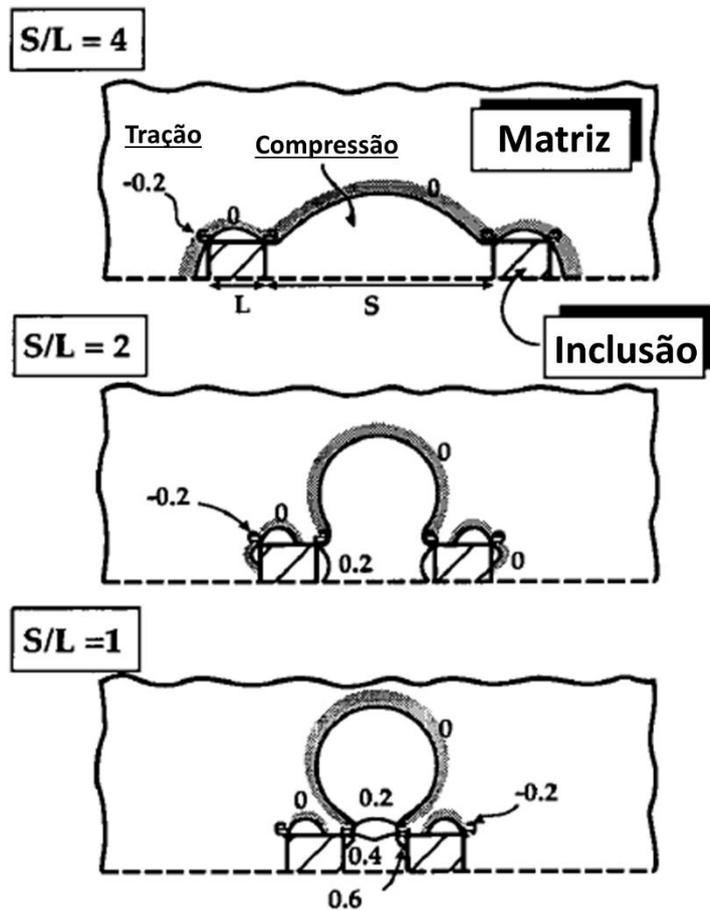


Figura 2.20 - Campos de deformação da matriz e as tensões decorrentes calculados para pares de inclusões em função da razão entre o tamanho das inclusões e a distância entre elas [69].

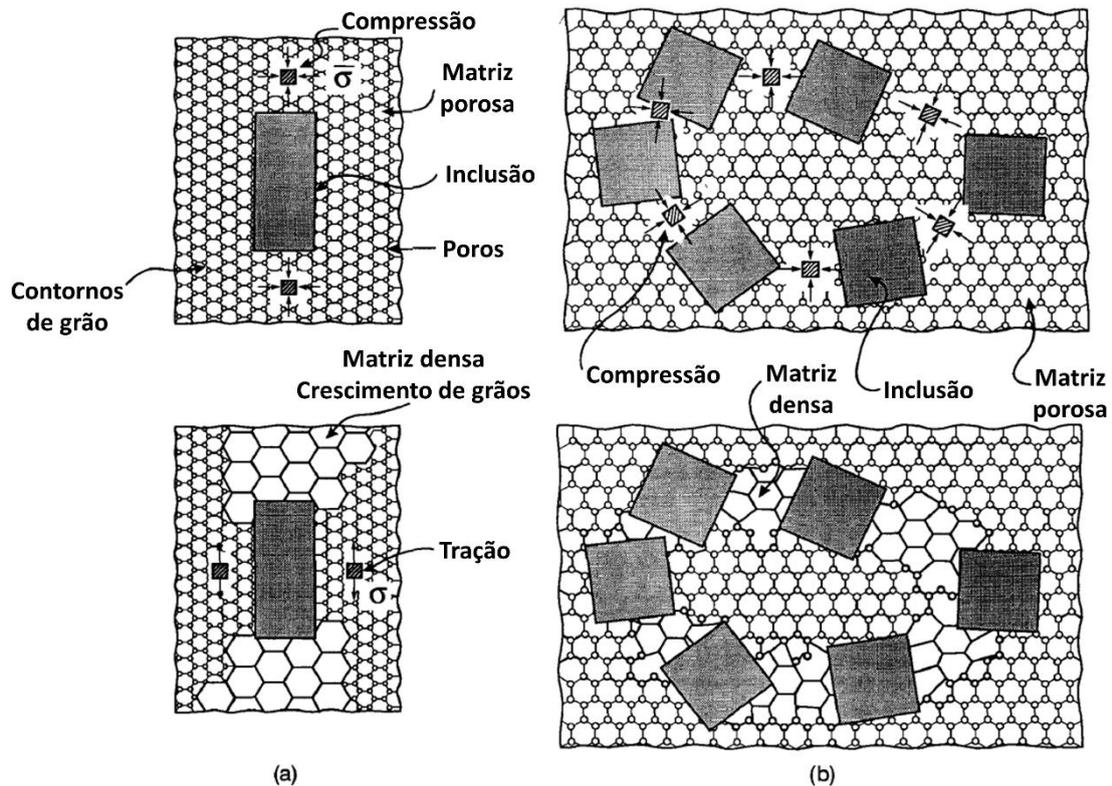


Figura 2.21 - Diagramas esquemáticos que indicam a sequência de eventos que levam ao retardo de sinterização e a danos em matrizes contendo inclusões: (a) inclusão única, (b) inclusões múltiplas [69].

Os resultados apresentados pelos autores ilustram a sequência de eventos que levam à formação de defeitos e mostram que os estados de tensão-deformação da matriz também dependem da fração volumétrica e da razão de aspecto das inclusões. De forma geral, as tensões surgem ao redor das inclusões, como discutido anteriormente na literatura, e são acentuadas pela interação entre inclusões e os efeitos consequentes da sinterização diferencial. As regiões submetidas a tensões de compressão densificam mais rapidamente enquanto que o efeito contrário é observado para regiões submetidas a tensões de tração [69].

Além disso, grandes frações volumétricas de inclusões aumentam as porções da matriz que se encontram em regiões de pequenas distâncias entre inclusões, o que leva a um processo de densificação prematura, devido às

tensões de compressão, e à formação de uma rede contínua não-deformável por todo o corpo de sinterização, limitando ainda mais a densificação. O desenvolvimento dessas redes pode ocorrer em frações volumétricas abaixo de 10% para inclusões aglomeradas e/ou com grande razão de aspecto. Para pequenas frações volumétricas, os efeitos de densificação prematura ficam restritos ao entorno das inclusões [69].

Esses efeitos são acentuados em matrizes com baixa densidade inicial, como em sistemas floculados. A baixa densidade a verde acentua a sinterização diferencial associada ao desenvolvimento de tensões de compressão e também fornece locais preferenciais para a formação de poros e trincas nas zonas da matriz sujeitas a tensões de tração. Todos os resultados, modelos e discussões apresentados por Sudre et al. [68-70] permitem ilustrar a ação combinada dos efeitos de inclusões rígidas na sinterização das matrizes e explicar de forma mais completa vários fenômenos observados em experimentos dos próprios autores e da literatura.

Nos anos seguintes, alguns trabalhos experimentais forneceram mais resultados reforçando as conclusões apresentadas por Sudre et al. utilizando fibras de safira e matrizes policristalinas de alumina. Em 1994, Lam e Lange [71] apresentam observações feitas sobre a sinterização restringida de uma matriz de alumina (AKP-50, Sumitomo, 0.2  $\mu\text{m}$ ) rodeada de fibras de safira (100  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 10 mm de comprimento) distribuídas periodicamente e equidistantes entre si, como ilustra a Figura 2.22. O sistema de fibras foi montado em um molde de borracha para que o pó de alumina pudesse ser posicionado nos espaços entre fibras por vibração. Em seguida o ar foi retirado do molde e o sistema foi conformado por prensagem isostática e sinterizado a 1300°C por 2 h. As superfícies polidas e atacadas termicamente de secções transversais de amostras obtidas desse sistema foram observadas por MEV e são apresentadas na Figura 2.23.

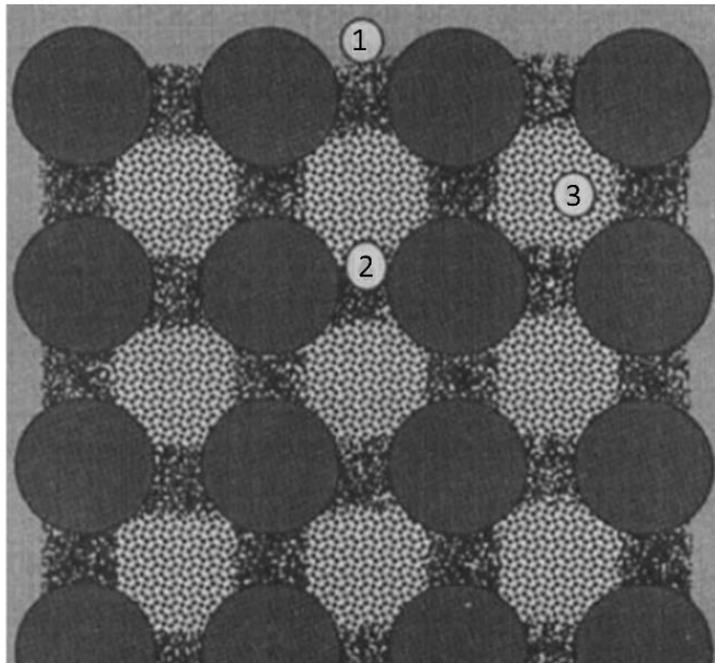


Figura 2.22 - Esquema da distribuição de densidade após a sinterização do sistema fibras de safira/pó de alumina em que as regiões escuras representam regiões mais densas da matriz e as mais claras as regiões menos densas, adaptado [71].

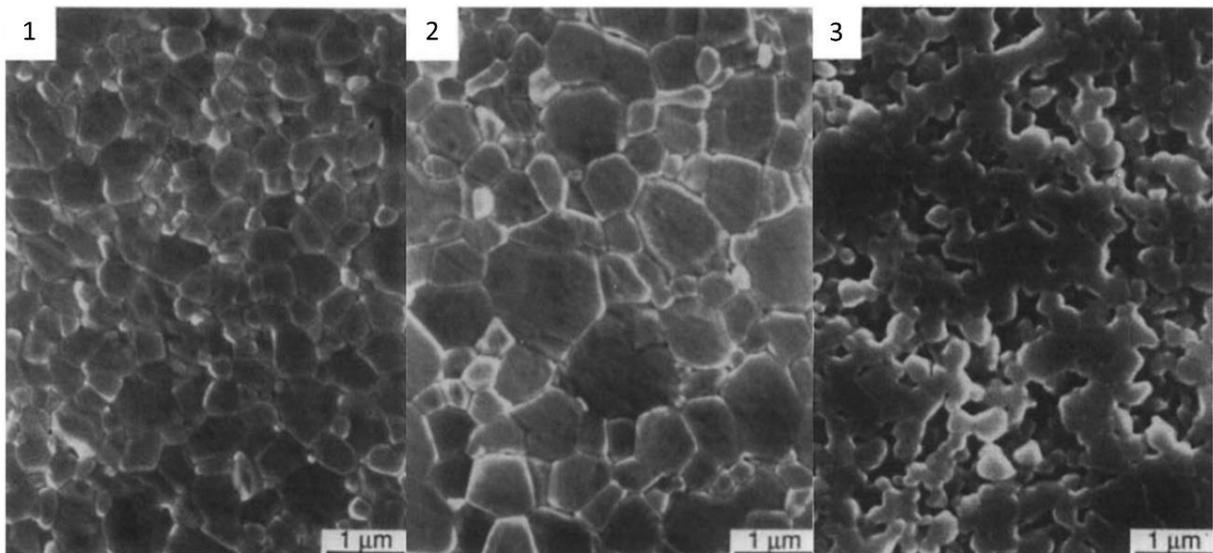


Figura 2.23 - Imagens de MEV das microestruturas das regiões indicadas na Figura 2.22, adaptado [71].

A região indicada por 1 na Figura 2.22 e na Figura 2.23 representa a parte da matriz que densifica normalmente sem os efeitos das inclusões, enquanto as regiões 2 e 3 indicam porções da matriz que densificam mais ou menos, respectivamente, devido aos efeitos das inclusões.

Os resultados apresentados por Lam e Lange (Figura 2.22 e Figura 2.23) podem ser descritos pelo modelo proposto por Sudre et al. [68-70] para várias inclusões (Figura 2.21), em que regiões da matriz situadas entre inclusões muito próximas (região 2) apresentam maior densificação devido às tensões de compressão e conseqüente crescimento de grãos, formando uma rede rígida ligando as inclusões. As regiões mais distantes das inclusões (região 3) apresentam densificação limitada, pois sofrem as limitações impostas pela rede rígida formada por meio da densificação acelerada das outras regiões e os efeitos das tensões de tração.

Em 1996, Casagrande et al. [72] apresentaram resultados experimentais e simulações baseadas em leis constitutivas e no método de elementos finitos para o sistema de matriz policristalina de alumina (AKP-50, Sumitomo, 0.2  $\mu\text{m}$ ) contendo apenas uma fibra de safira (250  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 10 mm de comprimento). As amostras foram obtidas inicialmente por prensagem uniaxial. Em um molde de aço uma camada inicial de pó foi prensada a fim de formar uma base para que a fibra pudesse ser posicionada no meio da amostra e outras camadas de pó foram adicionadas e prensadas, sequencialmente. Na seqüência, as amostras foram submetidas a prensagem isostática e sinterizadas em temperaturas na faixa de 1100 a 1300°C. As regiões ao redor da fibra de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas foram avaliadas por MEV para avaliar a evolução da densificação. A densidade local ao redor da fibra foi avaliada usando técnicas de imagens combinadas com o método de interceptos linear. A Figura 2.24 e a Figura 2.25 apresentam os resultados obtidos nos experimentos enquanto a Figura 2.26 apresenta os resultados das simulações.

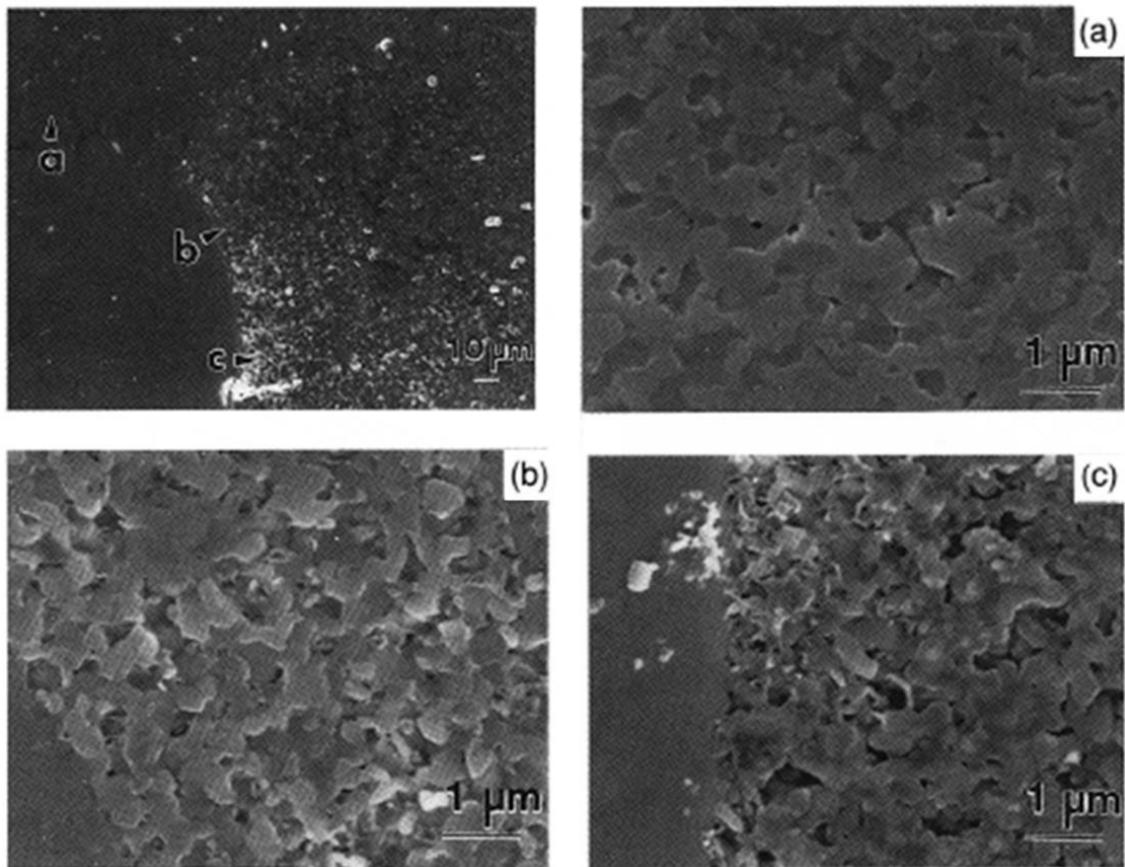


Figura 2.24 - Imagens de MEV da microestrutura ao redor de uma fibra de uma amostra sinterizada a 1250°C com densidade relativa de 0.86: visão geral e maior resolução das regiões indicadas, adaptado [72].

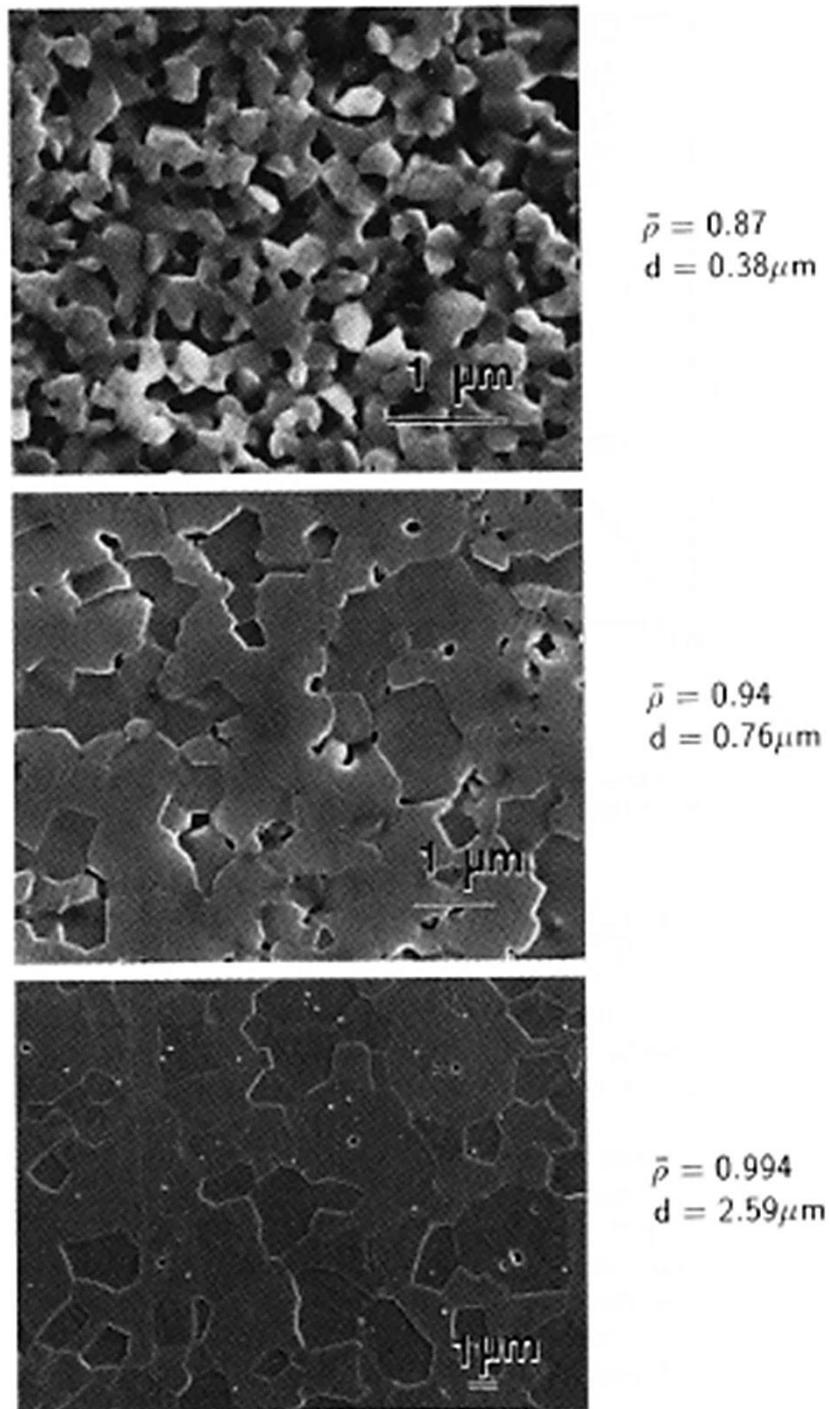


Figura 2.25 - Imagens de MEV da superfície polida e atacada mostrando o crescimento dos grãos em função da densidade local da microestrutura [72].

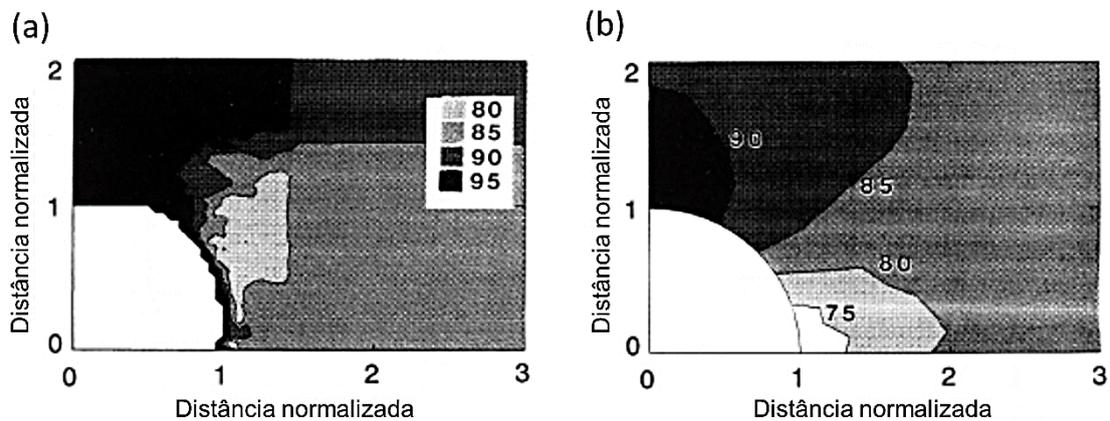


Figura 2.26 - Comparação entre os mapas de contorno de densidade para uma fibra isolada: (a) experimental e (b) simulada, adaptado [72].

Os autores [72] demonstraram que uma inclusão isolada é capaz de afetar a densificação da matriz de forma similar ao descrito em trabalhos anteriores. As tensões induzidas na matriz pela presença da fibra agem em conjunto com o empacotamento original do compacto a verde e contribuem para o desenvolvimento de regiões ao redor da fibra que densificam mais rapidamente e restringem a densificação das regiões próximas menos empacotadas. Esse efeito foi observado para distâncias de até 200  $\mu\text{m}$  da interface fibra/matriz por meio do gradiente de densidade observado nas amostras, como representado pela Figura 2.24. O crescimento de grãos também apresenta uma dependência com o grau de densificação local, de forma que quanto mais densa a região, maior é o crescimento de grãos, como mostra a Figura 2.25.

Os autores concluem que as similaridades apresentadas entre os dados experimentais para os gradientes de densidade e os valores calculados por meio das leis constitutivas e métodos de elementos finitos mostram o sucesso dos modelos desenvolvidos, como ilustrado na Figura 2.26, e que seria possível se basear nesses resultados para prever as condições de temperatura e pressão necessárias para minimizar as heterogeneidades microestruturais em compósitos com inclusões rígidas [72].

Essas conclusões, em conjunto com os outros resultados da literatura, mostram que a maior preocupação envolvendo fenômenos de sinterização

diferencial e restringida causados pela presença de inclusões rígidas é relacionada à presença de defeitos, tais como gradientes de densidade e trincas, e seus efeitos na resistência mecânica dos compósitos.

De forma geral, os resultados da literatura mostram que a redução na taxa de densificação de um compacto contendo inclusões rígidas pode ser explicada resumidamente pelas seguintes etapas [73]:

- i. Geração de grandes tensões de natureza viscoelástica na matriz.
- ii. Formação de uma rede rígida e contínua constituída pelas inclusões e regiões densas da matriz.
- iii. Formação de poros e trincas na matriz.
- iv. Sinterização diferencial causada pelas diferenças de densidade ao longo da matriz.
- v. Geração de um estado de tensão anisotrópico ao longo da amostra.
- vi. Engrossamento de grãos da matriz em regiões menos densas e sob condições de tração.

Essas informações contribuem para a explicações da maioria dos resultados experimentais reportados na literatura, no entanto, em 1996, Kimura et al. [74] apresentam novos resultados experimentais sobre o assunto e mostram que as interações físico-químicas na interface matriz/inclusão também contribuem de forma efetiva para o desenvolvimento das tensões na matriz e seus efeitos consequentes.

Kimura et al. [74] avaliaram a redução na taxa de densificação de matrizes de ZnO (Seido Chemical Co., 0.7  $\mu\text{m}$ ) contendo diferentes frações volumétricas (1, 5 e 10% vol) de inclusões de diferentes composições químicas ( $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e ZnO) e diferentes faixas de tamanhos (1 a 3  $\mu\text{m}$  e 6 a 10  $\mu\text{m}$ ) por meio de análises de dilatométrica da temperatura ambiente até 1300°C. Os resultados dos ensaios de dilatométrica e as microestruturas obtidas são apresentadas na Figura 2.27 e na Figura 2.28.

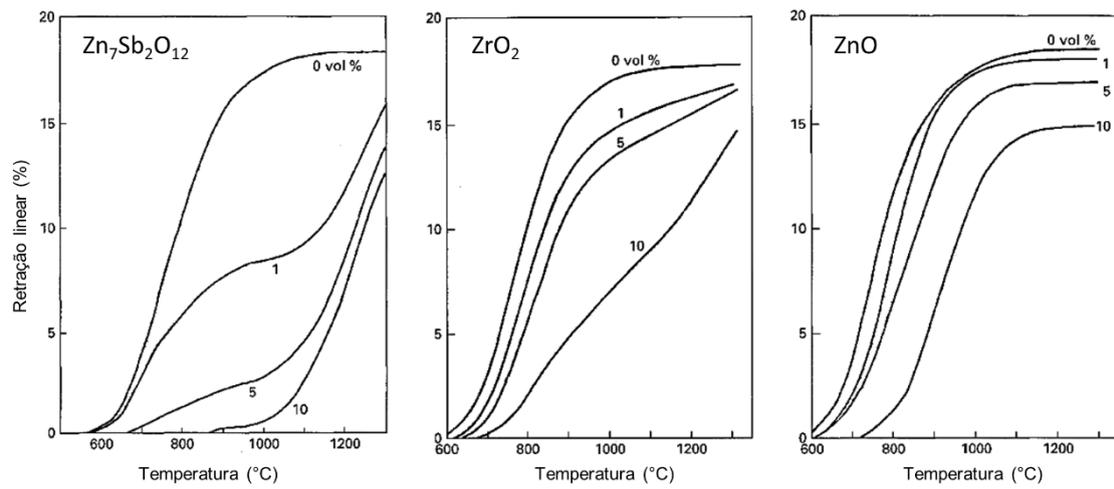


Figura 2.27 - Comparação das curvas de retração linear de ZnO contendo diferentes frações volumétricas de diferentes inclusões, adaptado [74].

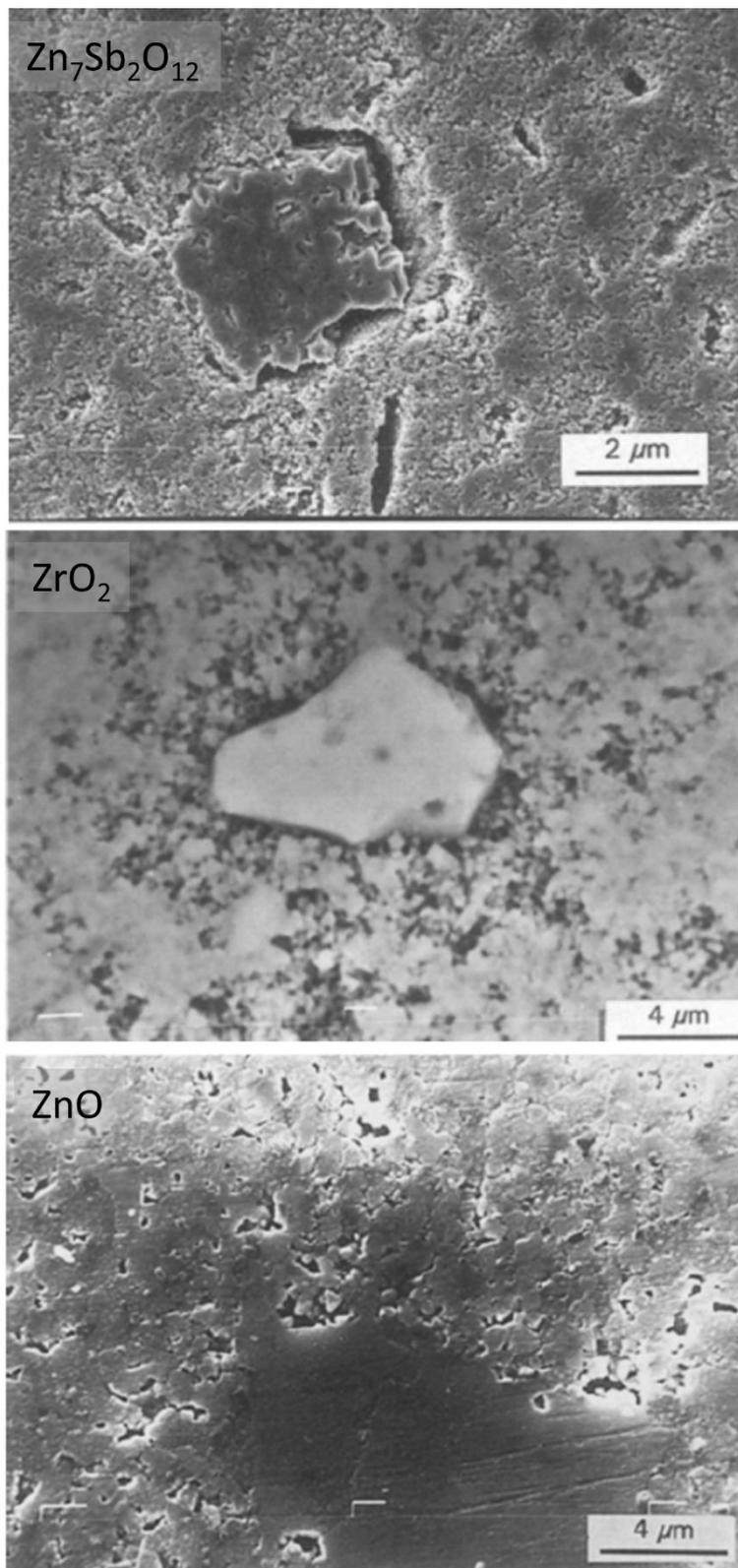


Figura 2.28 - Imagens de MEV das microestruturas de matrizes de ZnO contendo diferentes inclusões, adaptado [74].

Kimura et al. [74] observam reduções da taxa de densificação em função da fração volumétrica de inclusões (Figura 2.27) de forma similar a outros trabalhos da literatura. Entretanto, os autores afirmam que a redução da taxa de densificação também depende da composição química da inclusão, a qual determina as possíveis interações entre a matriz e a inclusão.

Dessa forma, o comportamento de densificação dos compósitos também é determinado pelo grau de aderência interfacial, considerando que não há formação de outras fases ou de fase líquida provindas da reação entre matriz e inclusão [74].

Portanto, em situações em que há boa adesão, como no caso das inclusões de ZnO, em que a compatibilidade química permite a formação de pescoços entre a matriz e as inclusões, a amostra apresenta uma coesão mecânica durante a sinterização, de forma que as tensões na matriz são geradas de forma similar à apresentada na Figura 2.7 e não são suficientes para afetar a densificação de forma efetiva, como discutido anteriormente.

Para os casos em que o grau de adesão é pequeno, as tensões agindo na matriz, principalmente as que agem no sentido perpendicular à interface matriz/inclusão, contribuem para que a matriz se distancie da inclusão durante a sinterização, resultando na formação de um espaço vazio circunferencial se forma em torno da inclusão, como mostra a Figura 2.28 para as inclusões de  $Zn_7Sb_2O$  e  $ZrO_2$ .

Esses espaços contribuem significativamente para a supressão da densificação no estágio inicial da densificação e agem em conjunto com os pontos em que ainda apresentam contato entre matriz e inclusão para causar um efeito de ancoragem, o qual é responsável pela supressão da densificação durante o estágio intermediário.

A magnitude desse efeito é uma função da distância entre a inclusão e a matriz determinada pelos espaços vazios formados pela falta de adesão interfacial, assim a taxa de densificação é mais afetada quanto menor for a adesão, como pode ser visto em ordem decrescente para o caso das inclusões de  $Zn_7Sb_2O$  em relação às inclusões de  $ZrO_2$  e ZnO (Figura 2.27 e Figura 2.28) [74].

Em 1997, Sudre e Lange [75] publicaram um novo trabalho sobre o comportamento de densificação de matrizes com inclusões rígidas, mas em um sistema diferente do original [68-70]. Ao invés de uma matriz policristalina de alumina com inclusões de ZEI3, os autores investigaram matrizes de zircônia estabilizada com diferentes quantidades de ítria, 3 e 8% em mol (ZEI3 e ZEI8, Tosoh, 40 nm), com 25% em volume de inclusões de alumina (38 – 53  $\mu\text{m}$ ).

A escolha dos materiais para a matriz foi feita com base nas diferentes cinéticas de crescimento de grãos apresentadas pela ZEI3 e ZEI8, a fim de avaliar se um crescimento mais lento de grãos criaria condições, tal como baixa fluência das regiões densas, suficientes para contornar o efeito das inclusões de forma a não prejudicar a densificação do compósito.

As amostras foram obtidas por meio da dispersão das inclusões em suspensões estabilizadas dos materiais da matriz e conformação por filtração sob pressão, similar aos trabalhos anteriores [68-70]. As amostras foram sinterizadas com taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até temperaturas entre  $1100$  e  $1600^{\circ}\text{C}$ , sem período isotérmico na temperatura máxima.

A presença das inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  restringiu a densificação de ambas as matrizes ao longo da faixa de temperatura estudada, sendo que a  $1600^{\circ}\text{C}$  a densidade relativa alcançada foi de 0,92 e 0,94 para a ZEI8 e ZEI3, respectivamente, abaixo dos 0,99 alcançados pelas matrizes sem inclusões.

Apesar das densidades relativas dos dois compósitos serem quase idênticas, a localização da porosidade residual era diferente. A maior parte da porosidade residual para a ZEI8 foi localizada dentro da matriz na forma de variações de densidade, similar ao que tinha sido observado anteriormente para a matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo inclusões de  $\text{ZrO}_2$ . Para a ZEI3, a matriz tornou-se totalmente densa, e a porosidade residual foi localizada apenas ao longo das interfaces matriz/inclusão, na forma de espaços vazios com grandes deslocamentos de abertura, como ilustra a Figura 2.29.

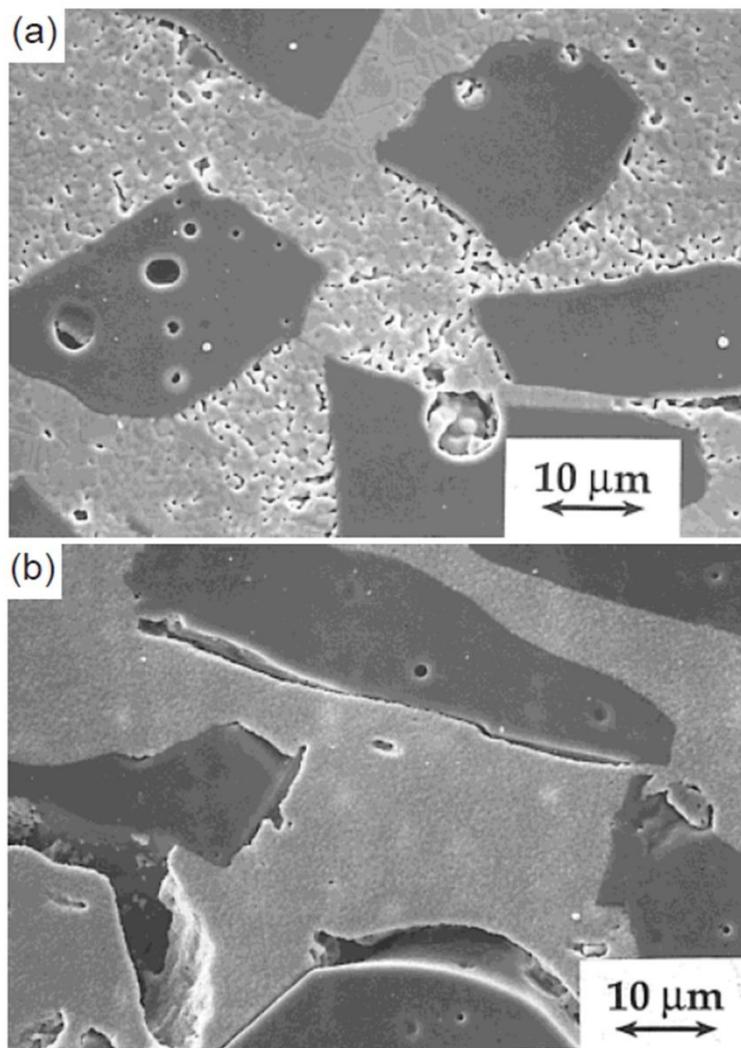


Figura 2.29 - Imagens de MEV das microestruturas das amostras de (a) ZEI8 e (b) ZEI3 contendo 25% vol de inclusões de alumina sinterizadas a 1500°C, adaptado [75].

Os autores argumentam que as microestruturas iniciais dos compactos a verde podem ser consideradas similares, pois ambas as matrizes apresentam tamanhos de partículas e densidades de empacotamento comparáveis, de forma que as falhas incipientes também são semelhantes nos compósitos.

Portanto, durante o estágio inicial de densificação, ambas as matrizes são relativamente livres para densificar até o ponto em que as regiões entre inclusões mais próximas se tornam densas e começam a restringir outras

regiões porosas remanescentes, como discutido anteriormente.

Após esse estágio inicial, as regiões porosas apresentam limitações cinéticas para densificação, o que leva a microestrutura a reduzir a energia proporcional à área superficial por mecanismos de engrossamento e crescimento de grãos, principalmente nas interfaces matriz/inclusão, em que o empacotamento é menor e a densidade de defeitos é maior [75].

Segundo os autores, esses efeitos nas interfaces são mais acentuados para a matriz de ZE13 devido à sua menor cinética de crescimento de grão, uma vez que a maior cinética apresentada pela ZE18 faz com que a força motriz seja menor após o estágio inicial de densificação e a maioria dos poros ao longo das interfaces matriz/inclusão apresentem tamanhos comparáveis aos do volume da matriz, o que não proporciona um local preferencial para nucleação e crescimento de espaços vazios [75].

O contrário ocorre para a matriz de ZE13, de forma que os defeitos observados ocorrem preferencialmente nas interfaces matriz/inclusão e aumentam em função da temperatura de sinterização devido aos mecanismos de engrossamento, como mostra a Figura 2.30.

Assim os autores concluem que, além de todos os efeitos já observados de inclusões rígidas na densificação de compósitos, a cinética de crescimento de grãos da matriz também desempenha um papel importante no surgimento de defeitos e na evolução microestrutural, mas não discutem nada sobre a questão de adesão entre matriz e inclusão [75].

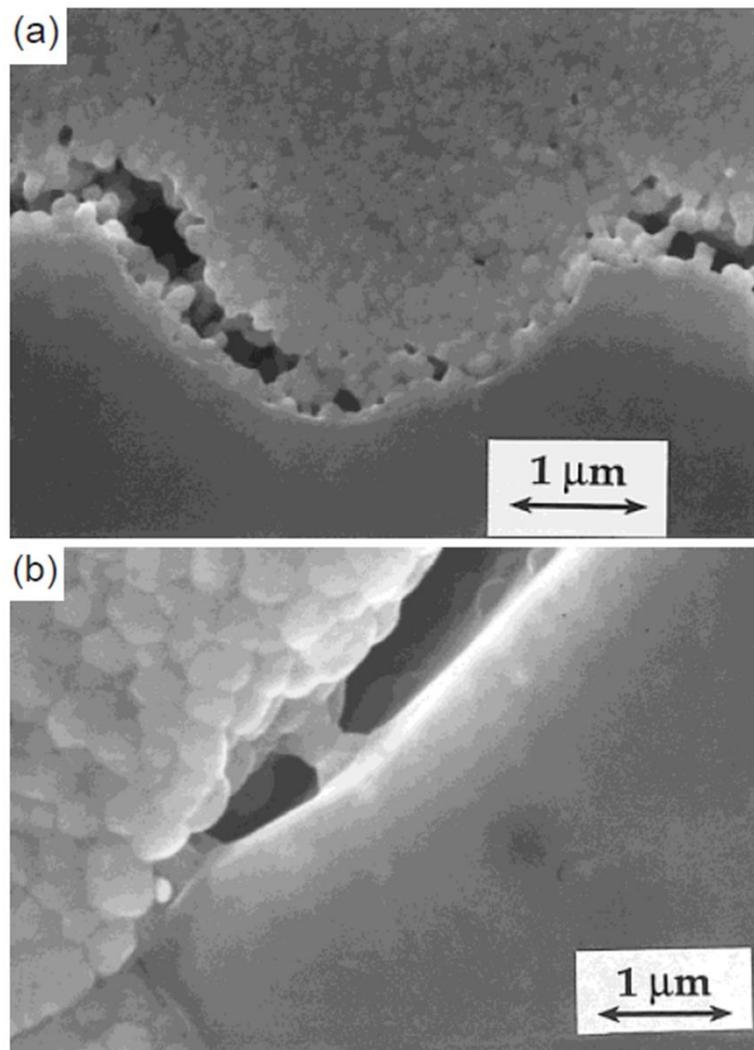


Figura 2.30 - Imagens de MEV das interfaces matriz/inclusão de amostras de ZE13 sinterizadas a (a) 1200 e (b) 1500°C mostrando a evolução dos pescoços e do espaço vazio [75].

Nos anos seguintes, novos trabalhos foram publicados sobre os efeitos de inclusões na densificação de matrizes policristalinas de compósitos cerâmica/cerâmica, mas sempre sob a óptica de propriedades mecânicas [76] ou do desenvolvimento de modelos mais precisos para prever o surgimento de defeitos e a evolução da densificação [77,78].

Outros trabalhos também apresentaram estudos sobre os efeitos de inclusões em compósitos cerâmica/metalo, com resultados similares aos de compósitos cerâmica/cerâmica [79-81].

Com base nas informações e conhecimentos disponíveis na literatura, e tendo como objeto de estudo a ZEI e suas possíveis aplicações em CaCO<sub>3</sub>, assume-se que os fenômenos de sinterização restringida e diferencial podem ser induzidas pela adição controlada de inclusões rígidas com diferentes formas e tamanhos em compactos a verde de ZEI a fim de se alcançar tensões permanentes após a sinterização com efeitos positivos para a condutividade elétrica do material.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matérias-primas e preparação de amostras

As matérias-primas usadas nesse trabalho foram:

- Zircônia Estabilizada com 3% em mol de Ítria (ZEI3) com estrutura tetragonal, densidade de 6,05 g/cm<sup>3</sup> e área superficial específica de 16 m<sup>2</sup>/g (TZ-3YS Tosoh).
- Zircônia Estabilizada com 8% em mol de Ítria (ZEI8) com estrutura cúbica densidade de 5,90 g/cm<sup>3</sup> e área superficial específica de 16 m<sup>2</sup>/g (TZ-8YS Tosoh).
- Alumina com estrutura  $\alpha$ , densidade de 3,99 g/cm<sup>3</sup> e área superficial específica de 7,6 m<sup>2</sup>/g (AKP-50, Sumitomo).
- Esferas comerciais sinterizadas de ZEI3 com estrutura tetragonal e diferentes diâmetros (100, 200 e 300  $\mu$ m) (TZ-B Tosoh).

A ZEI8 foi o material usado como matriz de todas as amostras, tendo em vista a maior condutividade iônica dessa composição e estrutura cristalina.

As inclusões rígidas e não-sinterizáveis empregadas para induzir os fenômenos de sinterização restringida e diferencial nas matrizes de ZEI8 foram divididas em inclusões com formatos regulares e irregulares. As esferas de ZEI3 foram usadas como inclusões regulares e as partículas irregulares foram obtidas a partir da moagem de pastilhas sinterizadas produzidas com os pós comerciais de ZEI3, ZEI8 e alumina. As pastilhas foram conformadas por prensagem uniaxial (100 MPa) seguida de prensagem isostática (200 MPa) e sinterizadas a 1600°C por 2 h com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Após a sinterização, as pastilhas foram moídas e separadas em diferentes frações de tamanho por peneiramento, como mostra a Tabela 3.1. A Tabela 3.2 apresenta alguns exemplos das identificações usadas nesse trabalho para as amostras em função da combinação de todas as variáveis envolvidas na produção das amostras.

Tabela 3.1 - Peneiras e seus tamanhos equivalentes usados para separar as inclusões irregulares.

Malha superior – passante (Mesh)	Malha inferior – retido (Mesh)	Faixa de tamanho ( $\mu\text{m}$ )
- 60	+ 100	250 - 150
- 100	+ 200	150 - 75
- 200	+ 270	75 - 53

Tabela 3.2 – Exemplos de identificações das amostras.

Identificação	Material da matriz	Fração volumétrica de inclusões	Composição da inclusão	Tipo de Inclusão	Tamanho médio da inclusão ( $\mu\text{m}$ )
ZEI8 + 15V T E100	ZEI8	15	ZEI3 tetragonal (T)	Esfera (E)	100
ZEI8 + 1V A I200	ZEI8	1	Alumina (A)	Irregular (I)	200
ZEI8 + 5V C I60	ZEI8	5	ZEI8 cúbica (C)	Irregular (I)	60

As inclusões foram dispersas em pó granulado de ZEI8 por mistura a seco em diferentes frações volumétricas (1, 5 e 15% vol). Os pós compósitos foram conformados em pastilhas de 10 mm de diâmetro por prensagem uniaxial (100 MPa) seguida de prensagem isostática (200 MPa) e sinterizados com taxa de aquecimento de 5°C/min até 1500°C com período isotérmico de 4 h e taxa de resfriamento de 5°C/min.

### 3.2 Caracterização física

A densidade a verde foi determinada a partir dos fatores geométricos das pastilhas prensadas (área superficial e espessura) com dimensões medidas com micrômetro (Mitutoyo) e pela determinação da massa utilizando

uma balança analítica de precisão (Mettler-Toledo AX204). As retrações linear e volumétrica foram avaliadas pelos devidos cálculos usando as medidas geométricas obtidas por micrômetro das amostras a verde e sinterizadas. A densidade aparente dos corpos sinterizados foi calculada empregando o método de imersão baseado no princípio de Arquimedes [82], usando uma balança analítica de precisão e álcool isopropílico como meio de imersão.

### 3.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância (EI), a qual forneceu espectros característicos das amostras e permitiu o cálculo da condutividade elétrica e energia de ativação para o processo de condução, além das condutividades e energias de ativação individuais para as contribuições dos grãos e contornos de grão, como ilustra a Figura 3.1.

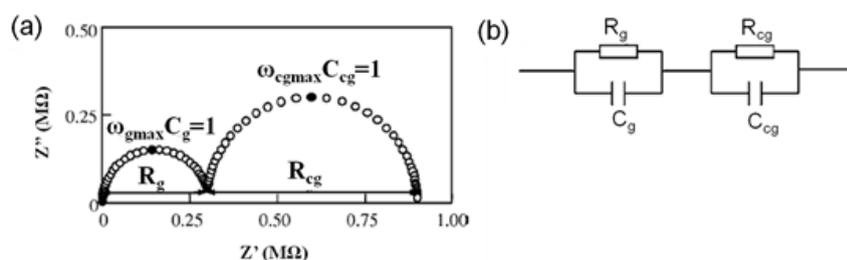


Figura 3.1 - Esquema de um espectro de impedância idealizado (a) e o circuito equivalente associado (b) ( $R_g$  = resistência do interior do grão,  $R_{cg}$  = resistência do contorno de grão,  $C_g$  = capacitância do interior do grão,  $C_{cg}$  = capacitância do contorno de grão) [83].

A condutividade de contorno de grão empregada nesse trabalho foi a condutividade de contorno de grão microscópica, a qual foi calculada combinando o fator geométrico da amostra com a relação entre as capacitâncias e permissividades dos contornos de grão calculadas a partir dos resultados das análises de EI [84]. Essa forma de análise leva em conta as mudanças reais que ocorrem nos contornos de grão em termos de segregação de dopantes (camada de carga espacial), impurezas, fase vítrea

e outros possíveis efeitos bloqueantes, além de ser capaz de considerar a densidade de contornos de grão, a qual varia em função do tamanho dos grãos [85].

As medidas de EI foram realizadas ao ar na faixa de 300 a 800°C, empregando tinta de platina (Demetron 308A) queimada a 1100°C por 30 minutos como eletrodo. Os espectros de impedância foram obtidos usando impedancímetro (HP 4192 A LF Impedance Analyzer) na faixa de frequência entre 5 Hz e 13 MHz com 0,5 V de nível de tensão e analisados com o auxílio do software ZView® (Scribner Associates Inc.)

### 3.4 Caracterização estrutural

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para obtenção de padrões de difração característicos de cada amostra, os quais foram usados para o cálculo do parâmetro de rede e análises de tensão residual. As medidas foram feitas em difratômetro Bruker D8 ADVANCE Eco, empregando radiação  $\text{CuK}\alpha$  no intervalo de 80 a 120° em  $2\theta$ , com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 3 s para o cálculos do parâmetro de rede usando o método de extrapolação de Nelson-Riley [86] e no intervalo de 115 a 118° em  $2\theta$ , com passo de 0,01° e tempo de aquisição de 3 s para a análise de tensão residual pelo método de  $\text{sen}^2\psi$  [87]. Os picos de alto ângulo foram selecionados para reduzir os erros associados à deslocação de amostra. Todas as análises foram realizadas em amostras sinterizadas a fim de avaliar os possíveis estados de tensão-deformação, os quais poderiam ser alterados no caso de fratura ou moagem das amostras. As superfícies de todas as amostras foram lixadas até a grana 1200 para minimizar efeitos individuais de textura superficial.

Os padrões de difração obtidos foram refinados pelo método de Rietveld usando o software X'Pert HighScore Plus (PANalytical) e arquivos CIF (*Crystallographic Information File*) da base de dados de estruturas cristalinas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (FIZ Karlsruhe). O hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) (< 10  $\mu\text{m}$ , 99%, Sigma-Aldrich) foi usado como material padrão para corrigir a resolução instrumental. Os dados do padrão de

LaB<sub>6</sub> foram obtidos no intervalo de 80 a 120° em 2θ, com passos de 0,01 e 0,02° e tempo de aquisição de 3 s. Os arquivos CIF usados foram o ICSD-238374 para a estrutura cúbica do tipo fluorita da ZE18 (*Fm $\bar{3}m$* ) [88] e o ICSD-152466 para a estrutura cúbica do LaB<sub>6</sub> (*Pm $\bar{3}m$* ) [89].

O parâmetro de rede foi calculado a partir do valor do intercepto da reta obtida do gráfico da distância interplanar calculada para cada pico de difração em função da equação  $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}$ , a qual é conhecida como função de Nelson-Riley. Esse é um método simples e que apresenta boa precisão, além de exigir poucos picos de difração [86].

As tensões residuais foram avaliadas pelo método de  $\sin^2\Psi$ , o qual consiste na obtenção de padrões de difração de uma mesma região da amostra variando a inclinação da mesma (ângulo  $\Psi$ ) em relação ao plano base de incidência do feixe de radiação na amostra. Dessa forma, é possível determinar se a distância interplanar de um mesmo pico varia em função do ângulo de inclinação, o que indica a presença de deformações na estrutura da amostra. A partir do gráfico da distância interplanar em função de  $\sin^2\Psi$  é possível determinar a presença e a distribuição de deformações na amostra, as quais estão associadas a tensões residuais [87].

### 3.5 Caracterização microestrutural

As microestruturas das amostras sinterizadas foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópios FEI Magellan 400L e Philips XL 30 FEG. Nas análises de MEV, foram observadas superfícies de fratura e polidas da secção transversal das amostras.

As amostras polidas foram obtidas por meio do desbaste em lixas de carbetto de silício, com granas entre 400-1200, seguido de polimento com pastas de diamante com granulometria entre 15-¼ µm e de ataque térmico por 5 minutos a uma temperatura 50°C menor do que a temperatura de sinterização, a fim de revelar os contornos de grão.

O tamanho de grão foi medido em software de licença aberta ImageJ usando as imagens de MEV e a distribuição de tamanho foi calculada usando o software Minitab®.

### 3.6 Teste de desempenho de célula unitária

As amostras que apresentaram variação positiva na condutividade elétrica devido à presença de inclusões rígidas foram submetidas a testes de célula com o objetivo de avaliar se a mudança medida na condutividade seria suficiente para afetar o desempenho na geração de energia elétrica.

Células unitárias planas foram produzidas por prensagem (vide seção 3.1). Após a sinterização, as amostras foram lixadas para se alcançar uma espessura final de 600  $\mu\text{m}$ . Tinta de platina (Demetron 308A) foi aplicada nas faces das células e queimada a 1100°C por 30 minutos para produzir os eletrodos. A platina foi usada como material para os eletrodos nos testes de célula, tendo em vista sua alta atividade catalítica para oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, a fim de eliminar variações nos resultados que pudessem ser causados por diferenças na microestrutura dos anodos e catodos reais e, dessa forma, ser possível comparar os desempenhos das células unitárias.

Os testes de células foram realizados em dispositivo específico, como ilustrado na Figura 3.2, a 400°C. Gás hidrogênio (4%  $\text{H}_2$ /Argônio) foi utilizado como combustível e fornecido ao lado do anodo, enquanto o lado do catodo foi exposto à atmosfera ambiente. A polarização das células foi analisada usando um sistema de teste eletroquímico, o qual é composto de um potenciostato/galvanostato acoplado a um impedancímetro (1287/1260, Solartron Analytical). Fios de platina foram usados como coletores de corrente.

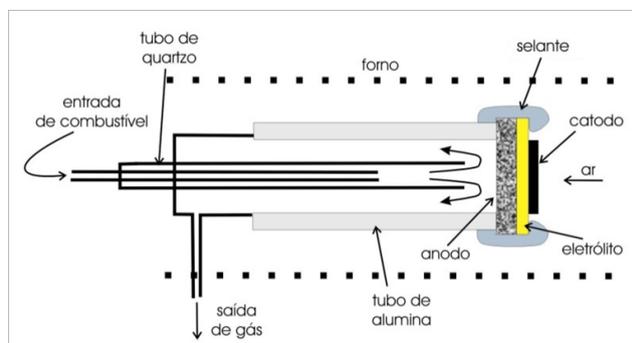


Figura 3.2 - Esquema do dispositivo de teste de desempenho de célula unitária.

### 3.7 Simulação computacional

Análise de elementos finitos foi utilizada para avaliar as possíveis tensões geradas durante o processo de sinterização restringida e diferencial de um compacto a verde de ZE18 com inclusões rígidas de diferentes composições químicas e formatos utilizando o software SOLIDWORKS Simulation®.

A análise consisti, inicialmente, na preparação de modelos tridimensionais que representam o sistema a ser avaliado, seguido da geração da malha de elementos finitos (malha sólida de alta qualidade, baseada na curvatura e com tamanho de elemento de 50  $\mu\text{m}$  e tolerância de 2,5  $\mu\text{m}$ ), atribuição dos materiais e propriedades de cada peça, determinação das condições de contorno (tipos de carga, seleção de faces expostas, pontos de apoio e contatos entre os componentes) e tipo de solução a ser usado (*Iterative* e *Direct Sparse*).

Em seguida, ocorre a etapa de cálculo, na qual o software determina a solução matemática com base em todas as informações da etapa anterior. Nesse trabalho, duas etapas de cálculo foram realizadas, sendo a primeira uma análise térmica, a qual simulou os passos do processo de sinterização utilizado (como descrito na seção 3.1) e calculou os gradientes de temperatura e o fluxo de calor na amostra. A segunda é uma simulação estática que calculou as deformações e tensões na amostra empregando os resultados obtidos na análise térmica.

As montagens tridimensionais usadas como modelos virtuais nas simulações são ilustradas na Figura 3.3 e consistem de cubos, que representam o compacto a verde de ZE18, com peças de diferentes formas no seu interior, representando as inclusões rígidas. Os principais efeitos analisados foram o formato e a fração volumétrica das inclusões, a qual foi alterada mantendo fixo o número de partículas e variando o tamanho do cubo (compacto).

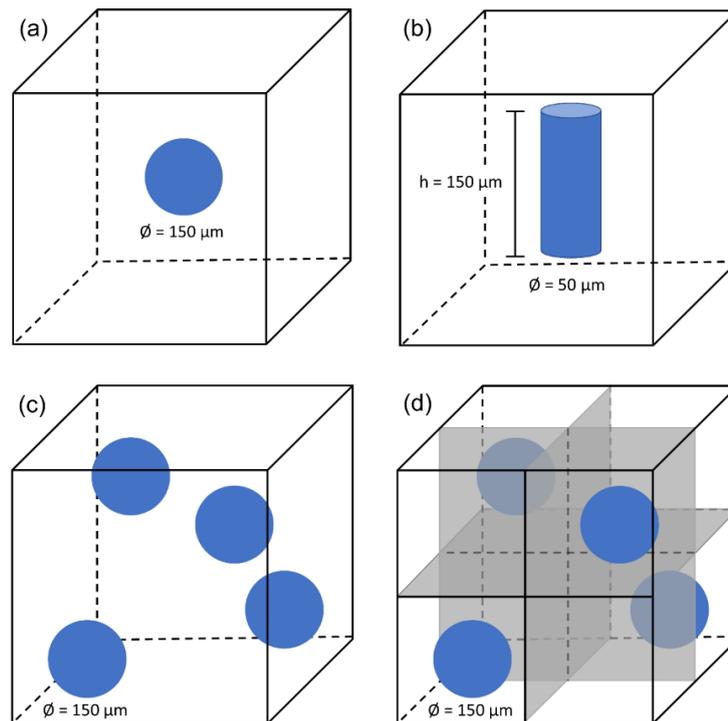


Figura 3.3 - Esquema das montagens 3D utilizadas nas simulações termomecânicas: (a) partícula esférica; (b) partícula cilíndrica; (c) partículas esféricas distribuídas em posições similares aos sítios intersticiais da estrutura cristalina do diamante e (d) vista detalhada de (c).

Os dados das propriedades físicas utilizados nas simulações computacionais foram obtidos da literatura. A evolução da densidade da matriz de ZE18 em função da temperatura foi avaliada por dilatométrica [90]. Os valores de densidade para os materiais sinterizados (inclusões) usados para a ZE13, ZE18 e alumina foram 5.90, 6.05 e 3.90 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Os valores de Coeficiente de Poisson usados foram 0,32 para a ZE13 e ZE18 e 0,22 para a alumina.

As propriedades de Módulo Elástico, Coeficiente de Expansão Térmica (CET), Condutividade Térmica e Calor Específico foram considerados como dependentes da temperatura e são apresentados na Figura 3.4 e na Figura 3.5. Os valores de Módulo Elástico e Condutividade Térmica da matriz de ZE18 foram estimados com base na evolução da porosidade ao longo da densificação [91,92].

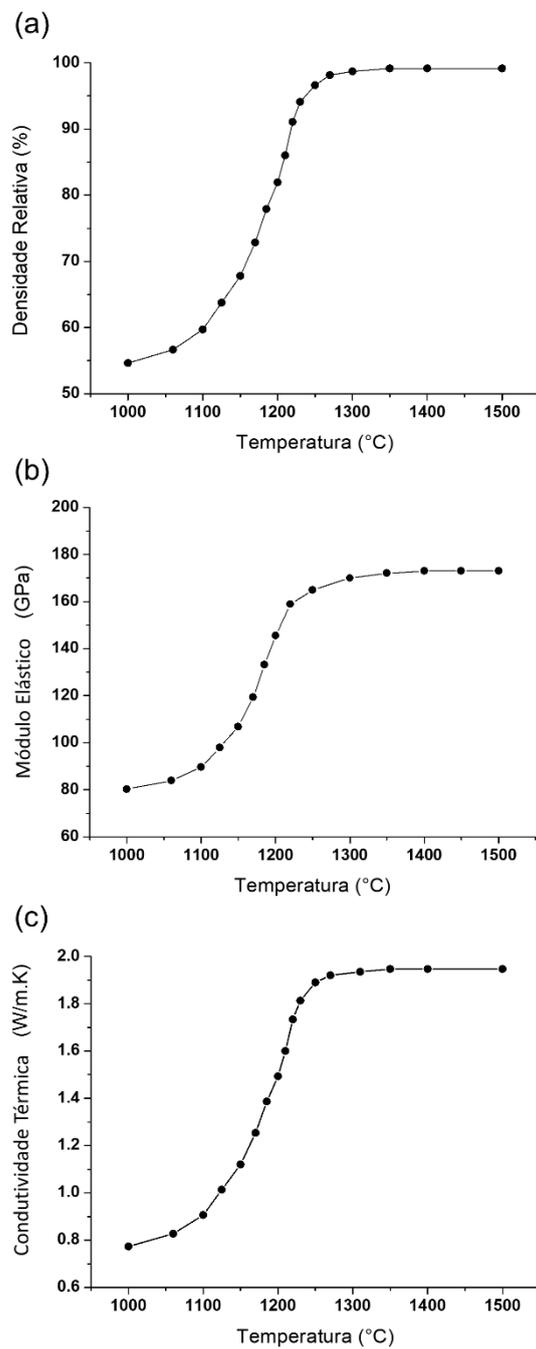


Figura 3.4 - Propriedades dependentes da temperatura da matriz de ZE18 utilizadas nas simulações computacionais: (a) Densificação [90], (b) Módulo Elástico [91,93] e (c) Condutividade Térmica [92].

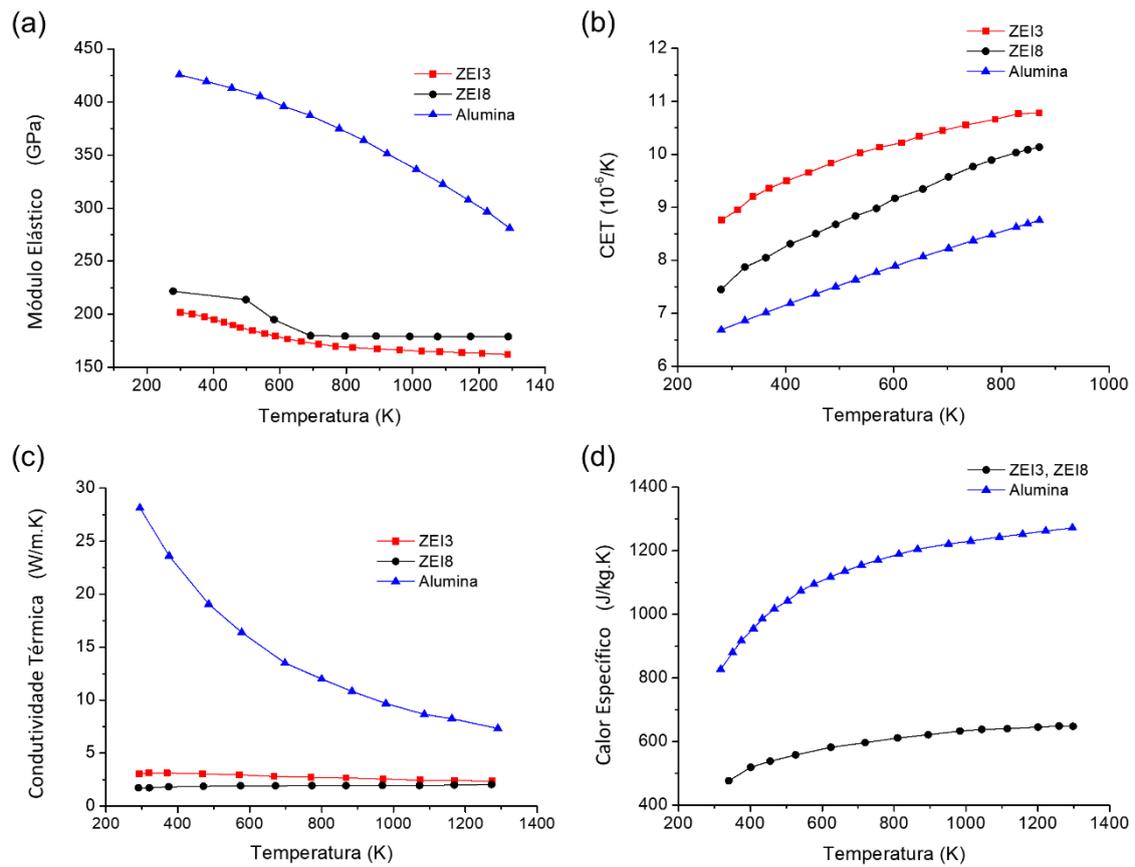


Figura 3.5 - Propriedades dependentes da temperatura dos materiais densos de ZEI3, ZEI8 e alumina utilizados nas simulações computacionais: (a) Módulo Elástico [93,94], (b) Coeficiente de Expansão Térmica (CET) [95,96], (c) Condutividade Térmica [92,97] e (d) Calor Específico [98,99].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de Espectroscopia de Impedância (EI) é uma técnica não destrutiva e robusta, sendo capaz de fornecer muitas informações sobre as propriedades elétricas de uma amostra. Dessa forma, é possível avaliar indiretamente fatores que influenciem as propriedades medidas por EI, como os efeitos de tensões na condutividade elétrica [15,24,55]. Portanto, os resultados e discussões das caracterizações elétrica e microestrutural das amostras sinterizadas são apresentados inicialmente, a fim de demonstrar os efeitos de tensões permanentes geradas por sinterização restringida e diferencial nas propriedades elétricas.

Na sequência, os resultados e as discussões das caracterizações física e estrutural e das simulações computacionais são apresentados e analisados, com o intuito de identificar e caracterizar as tensões geradas durante a sinterização e as tensões residuais. Essa sequência foi escolhida para linearizar as discussões e facilitar o entendimento dos resultados apresentados.

### 4.1 Inclusões regulares

A Figura 4.1 apresenta os espectros de impedância de amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas de inclusões esféricas de ZE13. Os gráficos mostram uma ligeira redução na resistividade elétrica total para uma adição de 1% vol (-14%) e um aumento direto em função das frações volumétricas (+9% e +61%) para 5 e 15% vol, respectivamente em comparação com as amostras sem adição de inclusões. O aumento observado pode ser atribuído à menor condutividade elétrica das partículas esféricas de ZE13, cuja estrutura cristalina (tetragonal) apresenta menor condutividade do que a ZE18 (cúbica), em combinação com a maior contribuição aos espectros causada pelo maior volume de inclusões. No entanto, a menor adição teve efeito oposto, independentemente da composição química e estrutura cristalina, indicando a possibilidade de haver algum efeito benéfico das inclusões na condutividade das amostras.

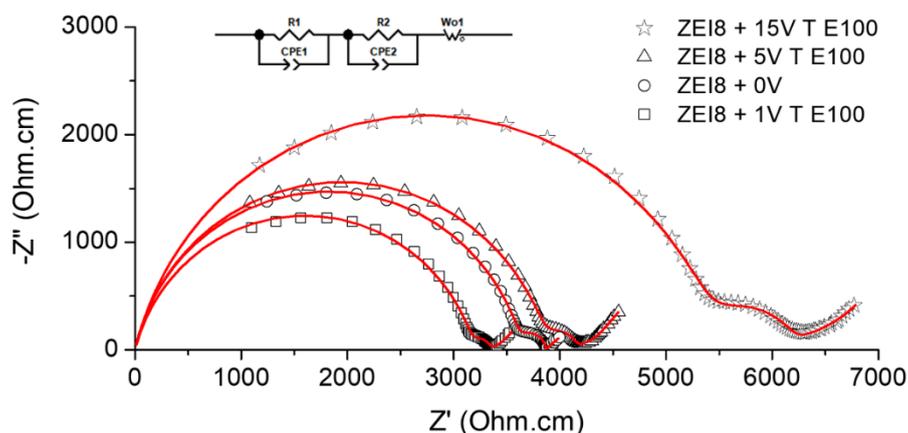


Figura 4.1 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas esféricas (ZEI3) de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro sinterizadas a 1500°C.

Na sequência, amostras contendo apenas 1% vol de partículas esféricas de diferentes diâmetros foram produzidas e caracterizadas por EI, e os resultados são apresentados na Figura 4.2. Nesse caso, todas as amostras apresentaram redução na resistividade elétrica total em comparação com a amostra sem inclusões. A diminuição na resistividade elétrica total foi inversamente proporcional ao tamanho das inclusões, de modo que amostras com partículas de 100  $\mu\text{m}$  apresentaram uma redução de -14%, 200  $\mu\text{m}$  -9% e 300  $\mu\text{m}$  apenas -6%. Esses resultados mostram, de forma preliminar, que o tamanho das partículas, em conjunto com a fração volumétrica, pode desempenhar um papel crítico nos processos de sinterização restringida e diferencial e afetar, positiva ou negativamente, as propriedades elétricas do material.

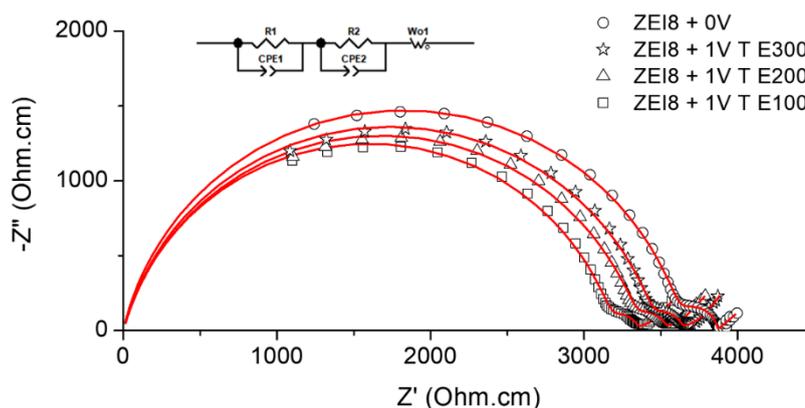


Figura 4.2 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZEI8 com 1% vol de partículas esféricas (ZEI3) de diferentes diâmetros (100, 200 e 300  $\mu\text{m}$ ) sinterizadas a 1500°C.

A Figura 4.3 apresenta os gráficos de Arrhenius para as contribuições do grão e do contorno de grão e para o processo de condução total das amostras com inclusões esféricas e a Tabela 4.1 mostra as energias calculadas para cada contribuição. As curvas para a condutividade total e dos grãos apresentadas na Figura 4.3 (a) e (b) são muito similares e ilustram as pequenas diferenças observadas e discutidas anteriormente (Figura 4.1), em que as amostras com 1% vol apresentam um pequeno aumento na condutividade em relação as amostras sem inclusões, enquanto as com 5% vol apresentam uma pequena redução e as com 15% vol uma redução um pouco maior. Por outro lado, as curvas para a condutividade de contorno de grão microscópica apresentam variações mais significativas, sendo que todas as amostras com inclusões apresentaram valores maiores inversamente proporcionais à fração volumétrica, o que pode indicar que as tensões geradas durante a sinterização são capazes de afetar a condutividade dos contornos de grão de forma mais efetiva do que a dos grãos. Esse fenômeno também pode ser observado nos valores de energia de ativação, os quais apresentam variação significativa em função da fração volumétrica para a contribuição dos contornos e permanecem praticamente inalterados no caso dos grãos e do processo total.

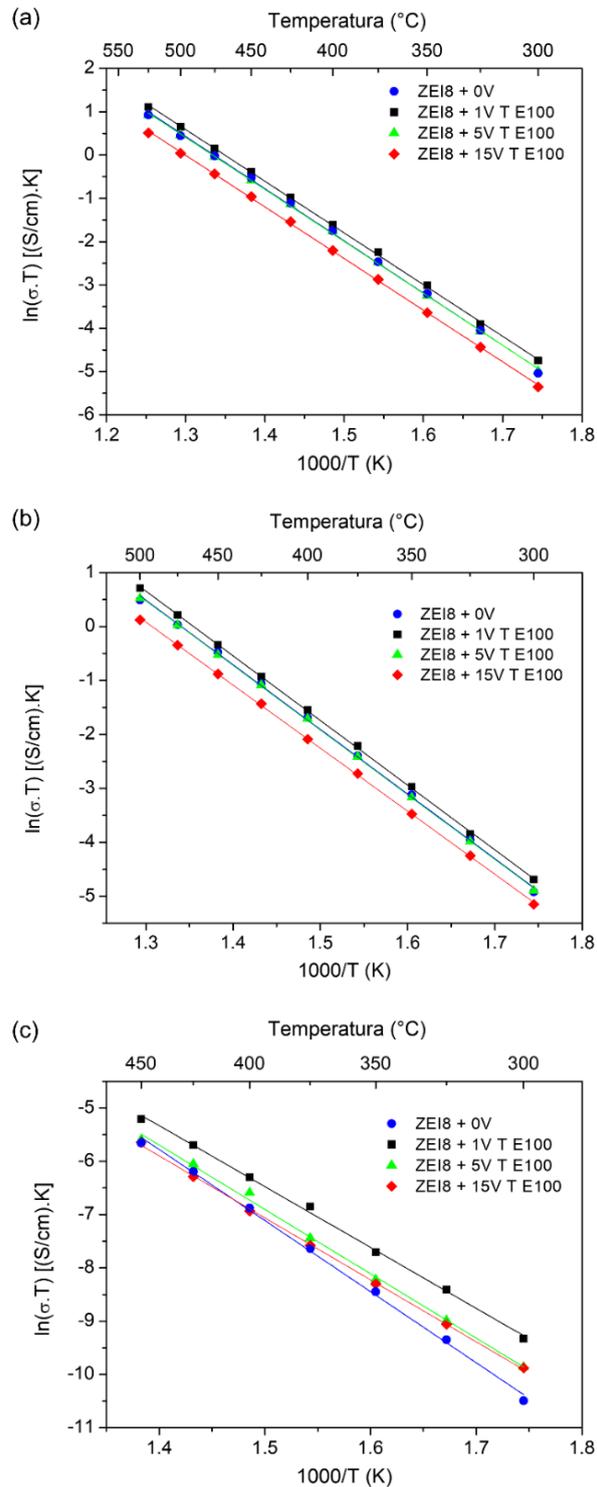


Figura 4.3 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C.

Tabela 4.1 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C.

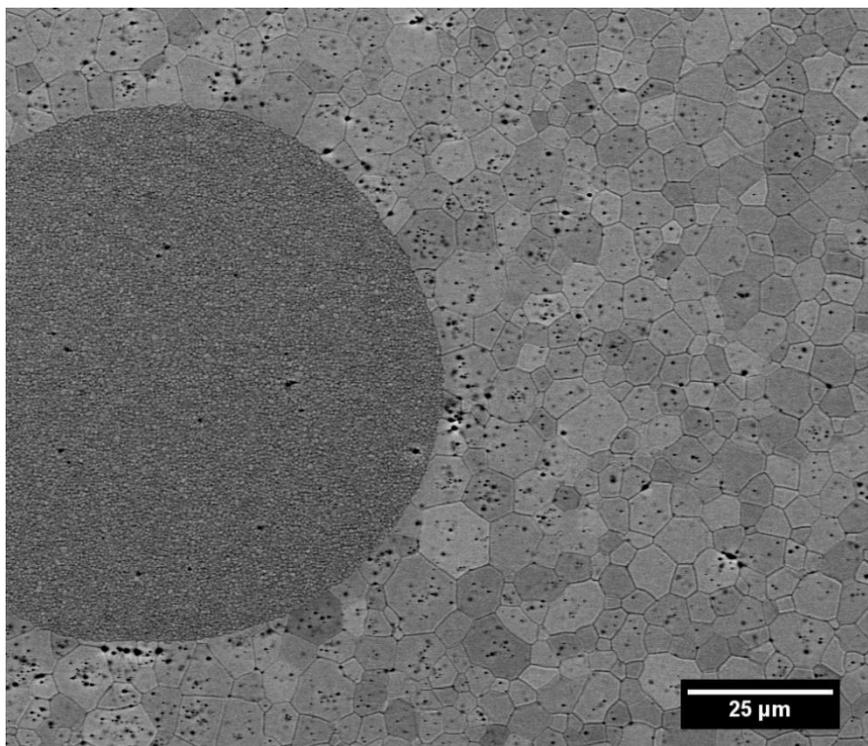
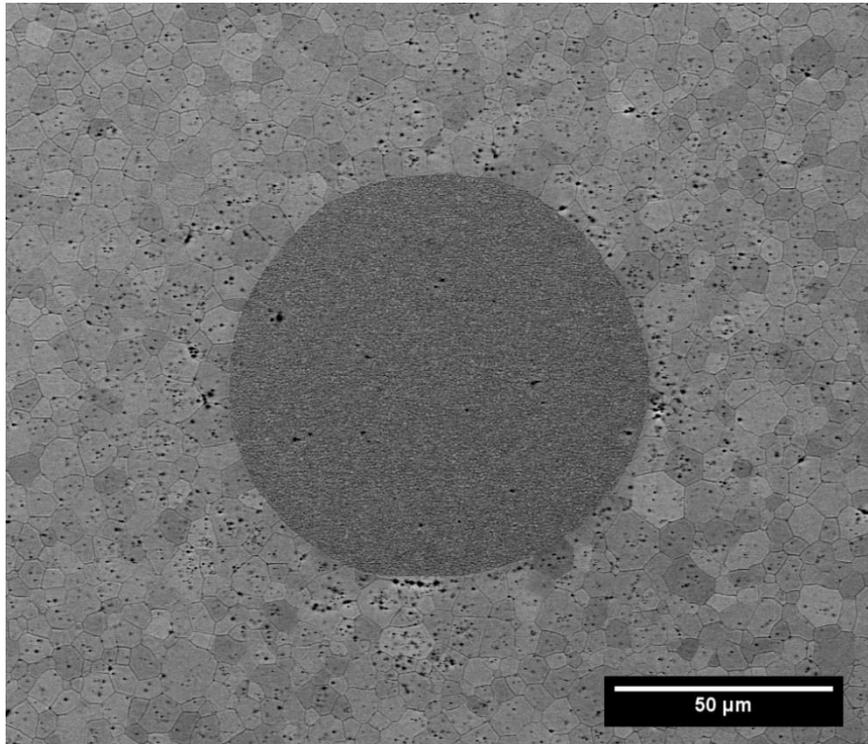
<b>Energia de ativação (eV)</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Grão</b>	<b>Contorno de grão</b>	<b>Total</b>
ZEI8 + 0V	1,03 ± 0,01	1,15 ± 0,02	1,04 ± 0,01
ZEI8 + 1V T E100	1,03 ± 0,01	0,98 ± 0,02	1,03 ± 0,01
ZEI8 + 5V T E100	1,03 ± 0,01	1,04 ± 0,02	1,03 ± 0,01
ZEI8 + 15V T E100	1,01 ± 0,01	1,00 ± 0,01	1,03 ± 0,01

A Figura 4.4 apresenta imagens de MEV da amostra de ZEI8 com 1%vol de inclusões esféricas. A matriz de ZEI8 apresenta microestrutura homogênea com interface bem definida com as inclusões. No entanto, há uma concentração ligeiramente maior de poros distribuídos ao redor das partículas esféricas comparada à porosidade fechada residual normal do resto da matriz. Esses poros se encontram a uma pequena distância da interface matriz/inclusão, mas não diretamente na interface, e dentro dos grãos (porosidade intragranular). Os grãos da interface por sua vez, apresentam uma leve orientação tangencial em relação à interface matriz/inclusão comparado aos grãos da matriz mais distantes da interface.

Nas amostras com 1% vol de inclusões, a distância entre as partículas rígidas pode ser suficientemente grande para que as tensões geradas durante a sinterização se assemelhem ao caso de uma matriz com apenas uma inclusão, como ilustrado na Figura 2.7. Dessa forma, as tensões se encontram distribuídas ao redor das inclusões e não há grandes interações ao longo da matriz e consequente formação de rede rígida, como representado na Figura 2.21 (b), o que não leva a um processo de sinterização diferencial efetivo, mas que é suficiente para gerar tensões de tração ao longo da matriz.

As tensões geradas nessa situação não são superiores à força de sinterização do pó e não são capazes de barrar a densificação de forma

significante, mas suficientemente grandes para afetar o processo de sinterização e introduzir defeitos na microestrutura, como a maior concentração de poros e orientar os grãos ao longo da interface matriz/inclusão.



(continua)

(continuação)

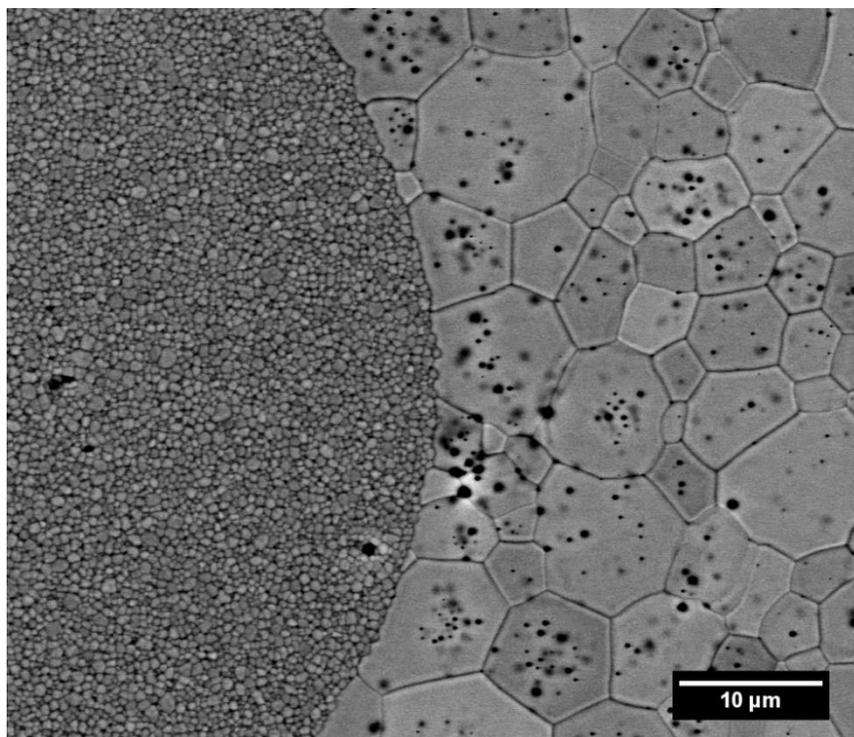


Figura 4.4 - Imagens de MEV (BSE) com diferentes ampliações da seção polida e atacada termicamente de ZE18 com 1% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C.

A Figura 4.5 e a Figura 4.6 apresentam imagens de MEV das amostras de ZE18 com 5 e 15%vol de inclusões esféricas, respectivamente. Nessas amostras, ainda é possível notar uma maior concentração de poros ao redor das inclusões. No entanto, há outros tipos de defeitos presentes próximo à interface matriz/inclusão, que são muito maiores que os poros e se assemelham a trincas.

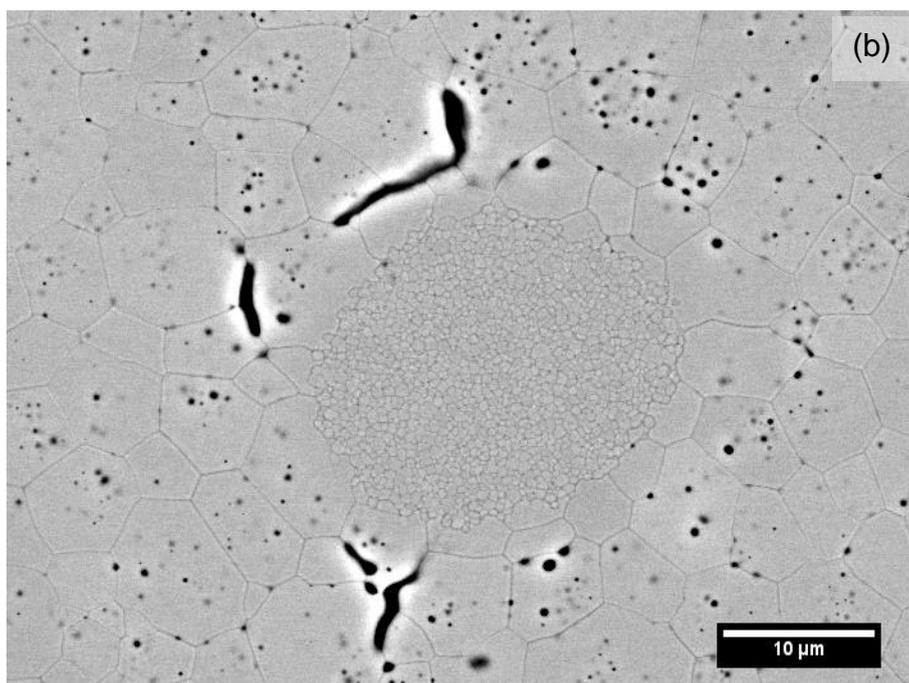
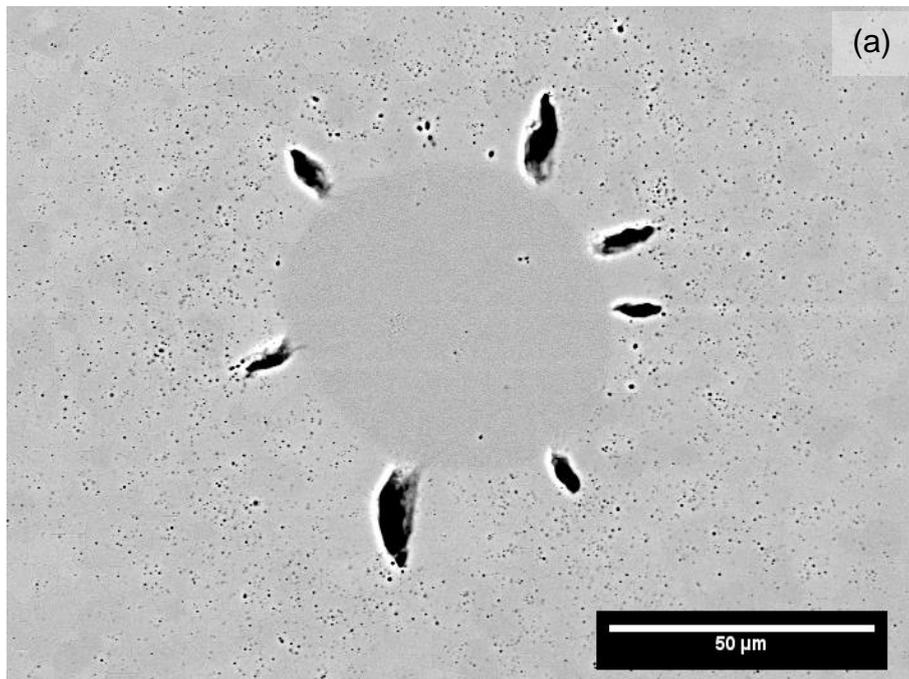
Esses defeitos estão distribuídos radialmente ao redor das inclusões e orientados na direção tangencial, o que indica que as interações entre as inclusões são maiores do que nas amostras de 1% vol. Essas interações contribuem para a formação da rede rígida e consequente efeito de sinterização diferencial, que pode ser melhor visualizado na Figura 4.6 (a), em que regiões entre inclusões alternam entre regiões densas e porosas e algumas regiões ao longo das inclusão apresentam descolamento entre matriz e inclusão.

O processo de sinterização diferencial também contribui para gerar tensões de tração ao longo da matriz, o que pode acentuar o efeito das tensões ao redor das inclusões, acarretando em um impedimento mais efetivo da densificação e conseqüente formação dos defeitos tipo trincas observados.

É interessante notar que a formação dessas trincas parece aliviar as tensões formadas localmente, o que resulta em uma menor quantidade de poros nas regiões entre as trincas e a interface matriz/inclusão (Figura 4.5 (b-c) e Figura 4.6 (c)), principalmente quando comparado às regiões logo após o fim das trincas em direção à matriz. Esse efeito de alívio de tensões por meio de formação de defeitos na microestrutura pode ser responsável por não haver redução da resistividade mesmo para amostras com 5% vol, em que a contribuição da fase ZEI3 para o resultado de EI é menor.

Outro ponto interessante de se notar é a existência de material da matriz na interface matriz/inclusão logo antes do começo das trincas (Figura 4.5 (c) e Figura 4.6 (c)), indicando que esses defeitos foram formados durante os momentos iniciais da sinterização e que a microestrutura a verde da matriz era mais homogênea ao redor das inclusões, apesar de poder apresentar menor densidade em relação às regiões da matriz distantes das inclusões devido a questões de compactação durante a preparação das amostras.

A distribuição de poros e trincas em todas as amostras indicam que a intensidade das tensões é maior a partir de uma pequena distância das inclusões e diminui em função da distância da interface matriz/inclusão e pode ser afetada pelas interações entre inclusões, dependendo da fração volumétrica usada.



(continua)

(continuação)

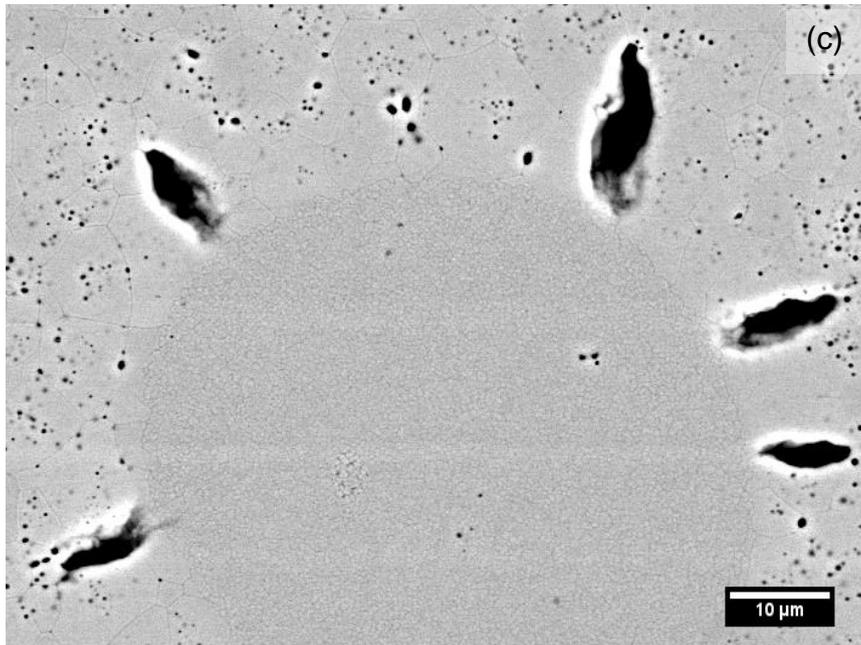
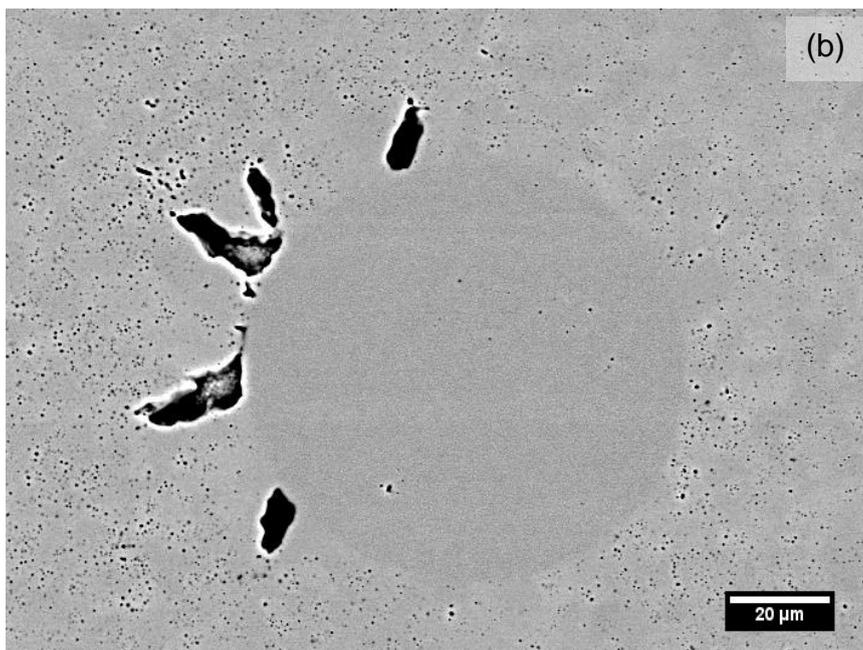
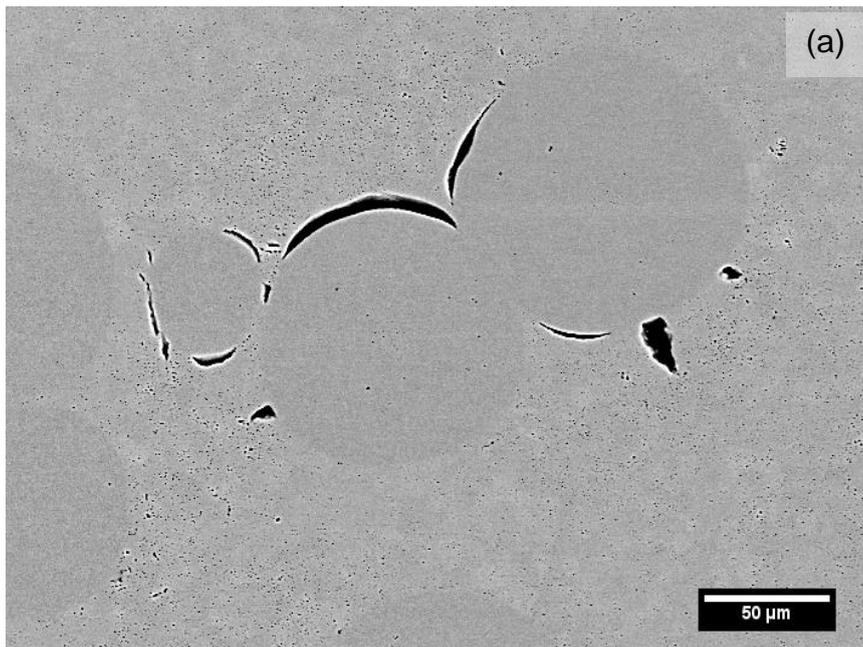


Figura 4.5 - Imagens de MEV (BSE) com diferentes ampliações da seção polida e atacada termicamente de ZE18 com 5% vol de inclusões esféricas (ZE13) sinterizadas a 1500°C.



(continua)

(continuação)

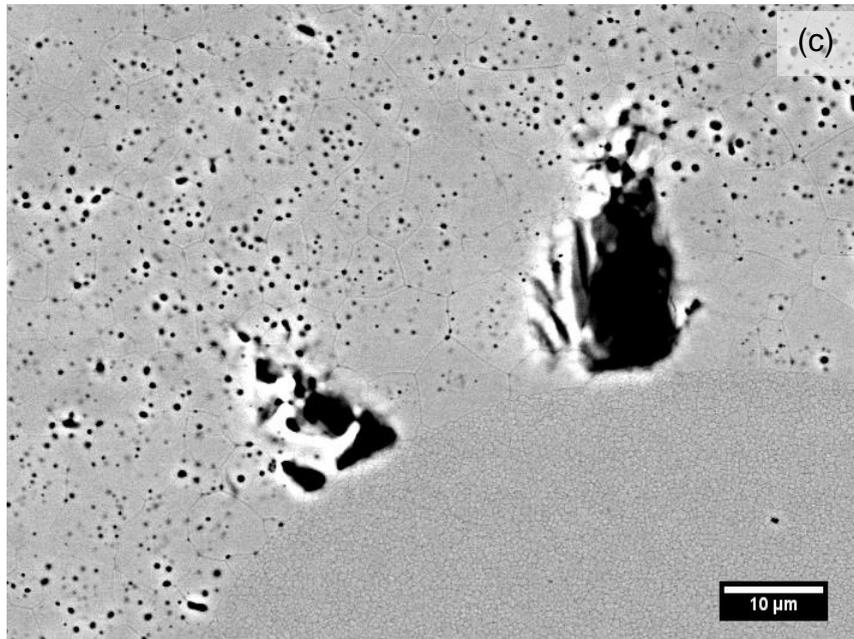
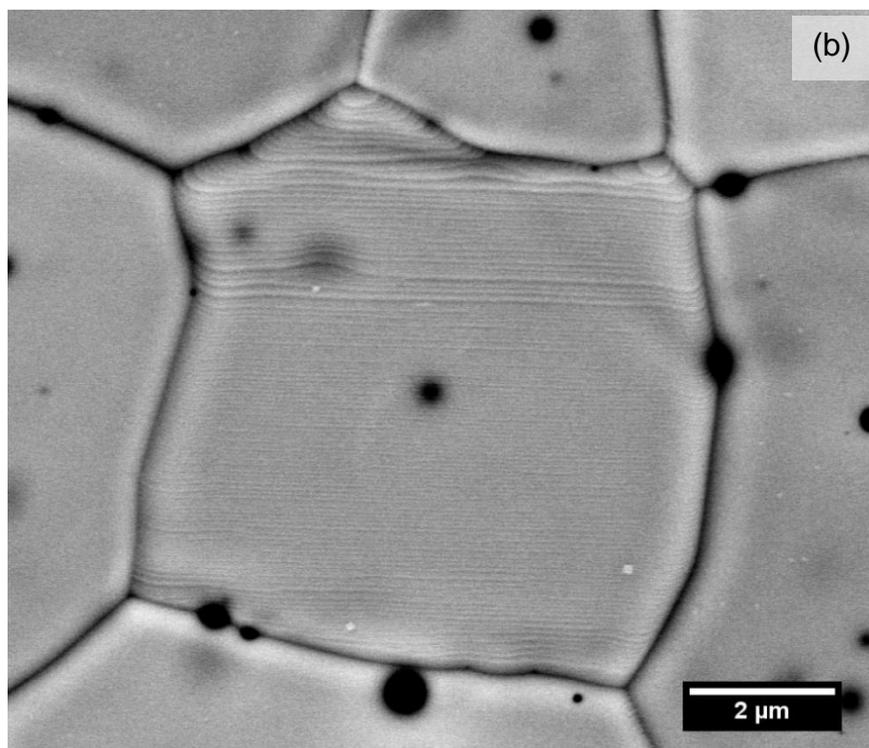
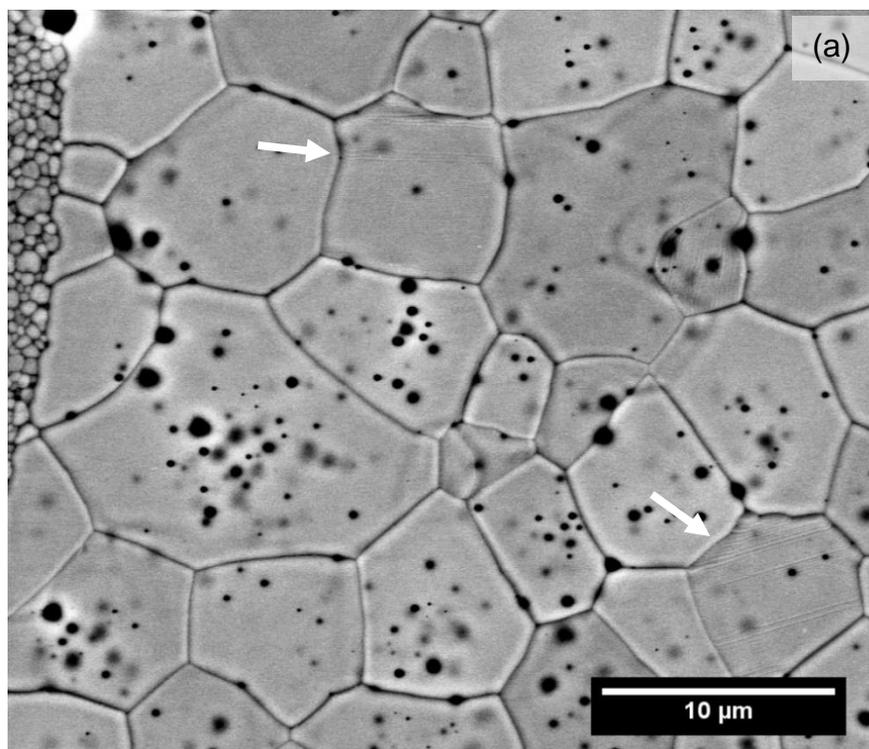


Figura 4.6 - Imagens de MEV (BSE) com diferentes ampliações da seção polida e atacada termicamente de ZE18 com 15% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C.

A Figura 4.7 apresenta outras imagens de MEV das amostras de ZE18 com 1%vol de inclusões esféricas, em que é possível observar grãos com maclas (*twinning*) de deformação. Esse tipo de microestrutura se assemelha ao processo de deformação plástica decorrente do escorregamento de planos densos uns em relação aos outros, que é mais comum a temperatura ambiente em materiais metálicos. Esses grãos só foram observados nas amostras com 1% vol de inclusões e apenas nas regiões ao redor das inclusões.

Esse processo pode ter ocorrido em altas temperaturas, durante a sinterização, devido ao efeito das tensões atuantes nesse sistema. Alguns autores argumentam que, sob o efeito de tensões, os processos de difusão dentro do próprio grão levam ao processo de fluência do material sólido, a fim de aliviar as tensões, o que ocorre pela difusão de átomos de interfaces submetidas a tensões de compressão em direção àquelas submetidas a tensões de tração [100,101]. Nas amostras com 5 e 15% vol de inclusões as tensões aparentemente foram aliviadas durante o processo de formação dos

defeitos observados, esse fenômeno não ocorreu nas amostras com 1% vol, o que pode ter levado ao processo de deformação plástica dos grãos, como uma forma de distribuir e aliviar essas tensões.



(continua)

(continuação)

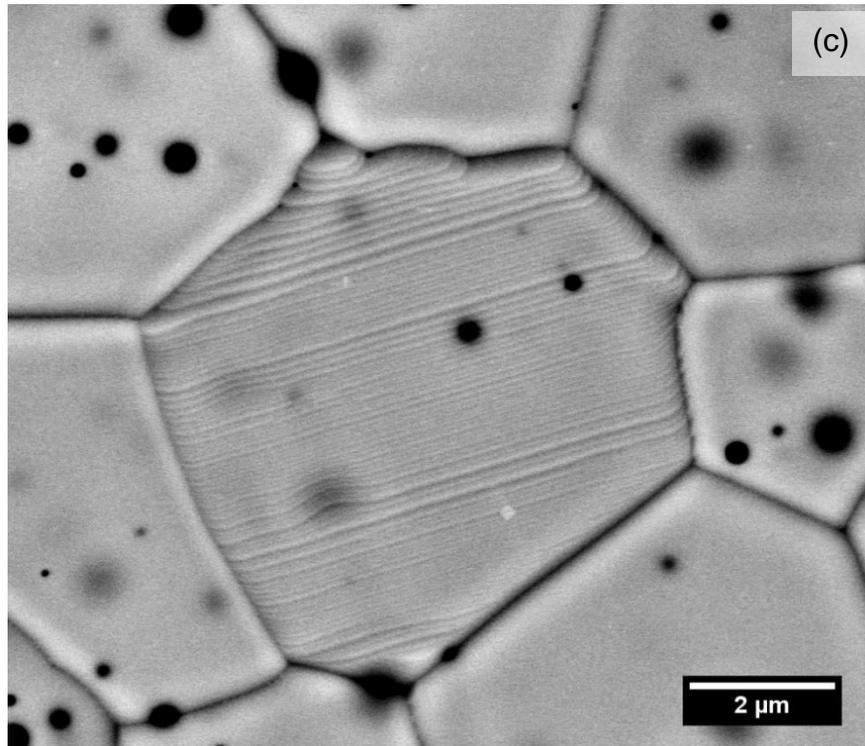


Figura 4.7 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de ZE18 com 1% vol de inclusões esféricas (ZEI3) sinterizadas a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por setas (b) e (c).

## 4.2 Inclusões irregulares

Partículas irregulares obtidas por meio da moagem de pastilhas sinterizadas de ZEI3, ZE18 e alumina foram adicionadas à matriz de ZE18 com diferentes frações volumétricas, com o objetivo de analisar o efeito do formato das inclusões na resistividade elétrica das amostras.

### 4.2.1 ZE18

A Figura 4.8, a Figura 4.9 e a Figura 4.10 apresentam os espectros de impedância de amostras de ZE18 com 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE18 com tamanhos médios equivalentes de 60, 100 e 200  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os tamanhos médios equivalentes das inclusões irregulares

foram definidos com base na faixa de tamanho das peneiras usadas na separação, como apresentado na Tabela 3.1.

A adição de inclusões irregulares de ZEI8 levou a uma redução da resistividade elétrica total para todas as frações volumétricas em todas as amostras, diferente do que foi observado para as inclusões esféricas de ZEI3, principalmente devido à questão da composição química e estrutural discutida anteriormente.

No entanto, a tendência de redução em função da fração volumétrica variou em função do tamanho das inclusões, sendo que nas amostras com inclusões de 60  $\mu\text{m}$ , a adição de 5% vol levou a maior redução (-27%), seguido por 1 e 15% vol (-14% e -12%, respectivamente). No caso de inclusões de 100  $\mu\text{m}$ , as reduções observadas para 1 e 5% vol foram próximas (-32% e -30%, respectivamente), enquanto 15% vol levou a uma menor redução (-18%). E para inclusões de 200  $\mu\text{m}$ , a redução foi sequencial e inversamente proporcional à fração volumétrica: -36%, -30% e -8% para 1, 5 e 15 vol%, respectivamente.

A redução mais significativa observada para a adição de inclusões esféricas de ZEI3 (-14%) se encontra próxima às menores reduções obtidas para amostras com inclusões irregulares de ZEI8. Essa diferença pode estar diretamente associada à distribuição de tamanho de partículas das inclusões, uma vez que o peneiramento leva a uma distribuição mais larga em comparação com o tamanho único das partículas esféricas. Além disso, as partículas irregulares contêm arestas e diferentes razões de aspecto. Essa combinação de fatores pode contribuir para a geração de tensões maiores e com distribuição menos uniforme ao longo da matriz do que as partículas esféricas. Esses resultados mostram que o efeito do tamanho depende da fração volumétrica de forma que partículas menores demandam maior concentração para induzir os mesmos níveis de tensão do que as maiores. Por outro lado, concentrações mais altas (15% vol) apresentam sistematicamente piores efeitos, o que pode ser um indício da formação da rede rígida, de forma que as interações entre inclusões e o excesso de tensões apresentam um efeito negativo na condutividade elétrica.

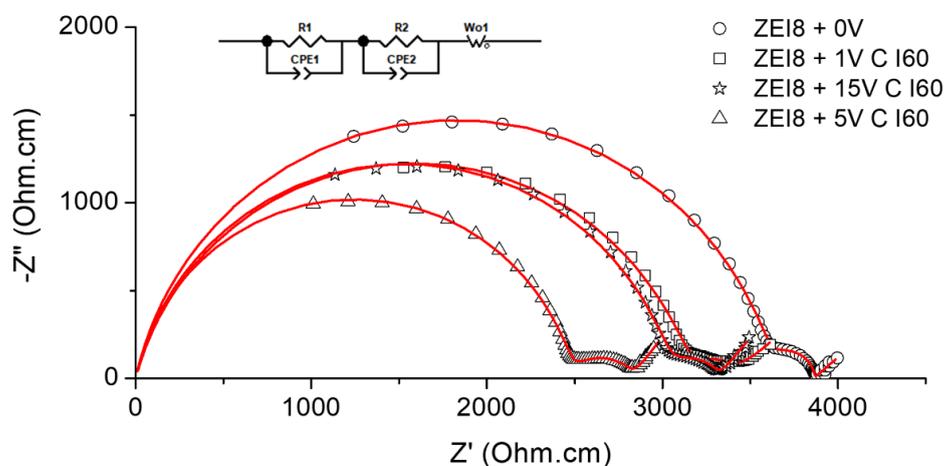


Figura 4.8 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZEI8 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZEI8 de 60  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

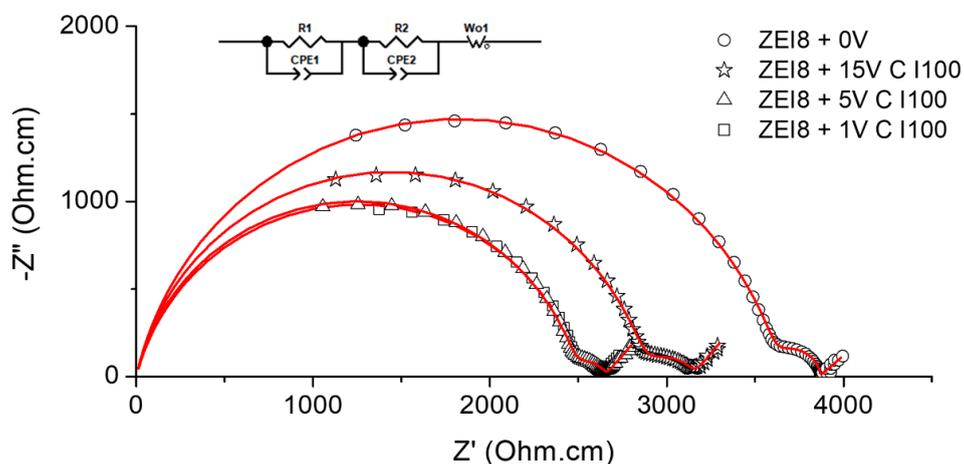


Figura 4.9 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZEI8 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZEI8 de 100  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

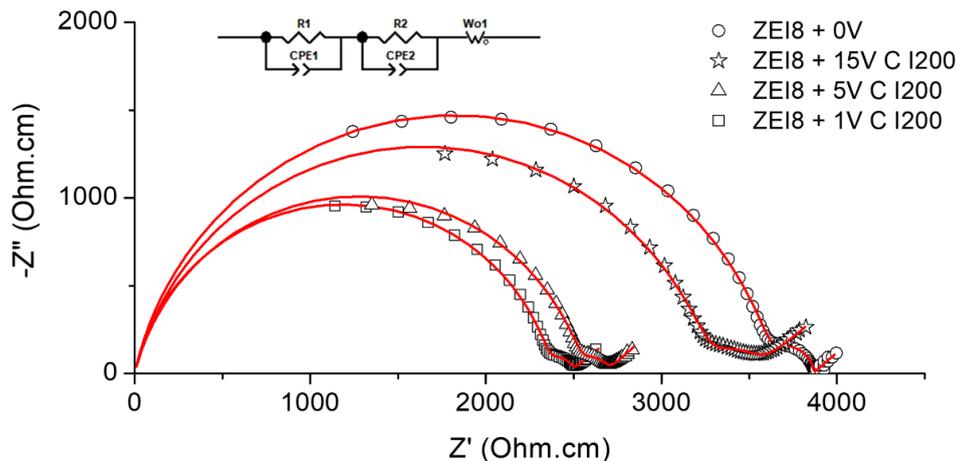


Figura 4.10 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZEI8 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZEI8 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

A Figura 4.11 apresenta os gráficos de Arrhenius para as contribuições do grão e do contorno de grão e para o processo de condução total das amostras com inclusões irregulares de ZEI8 de 200  $\mu\text{m}$ , as quais apresentaram maior redução de resistividade total. A Tabela 4.2 mostra as energias de ativação calculadas para cada contribuição.

Diferente do que ocorreu com as inclusões esféricas, é possível notar uma maior variação na energia de ativação para a contribuição do grão, principalmente para a amostra com 1% vol, o que pode indicar que as tensões geradas nesse sistema foram suficientes para gerar estados de deformação capazes de favorecer a condutividade de íons oxigênio da rede dos grãos e não apenas nos contornos.

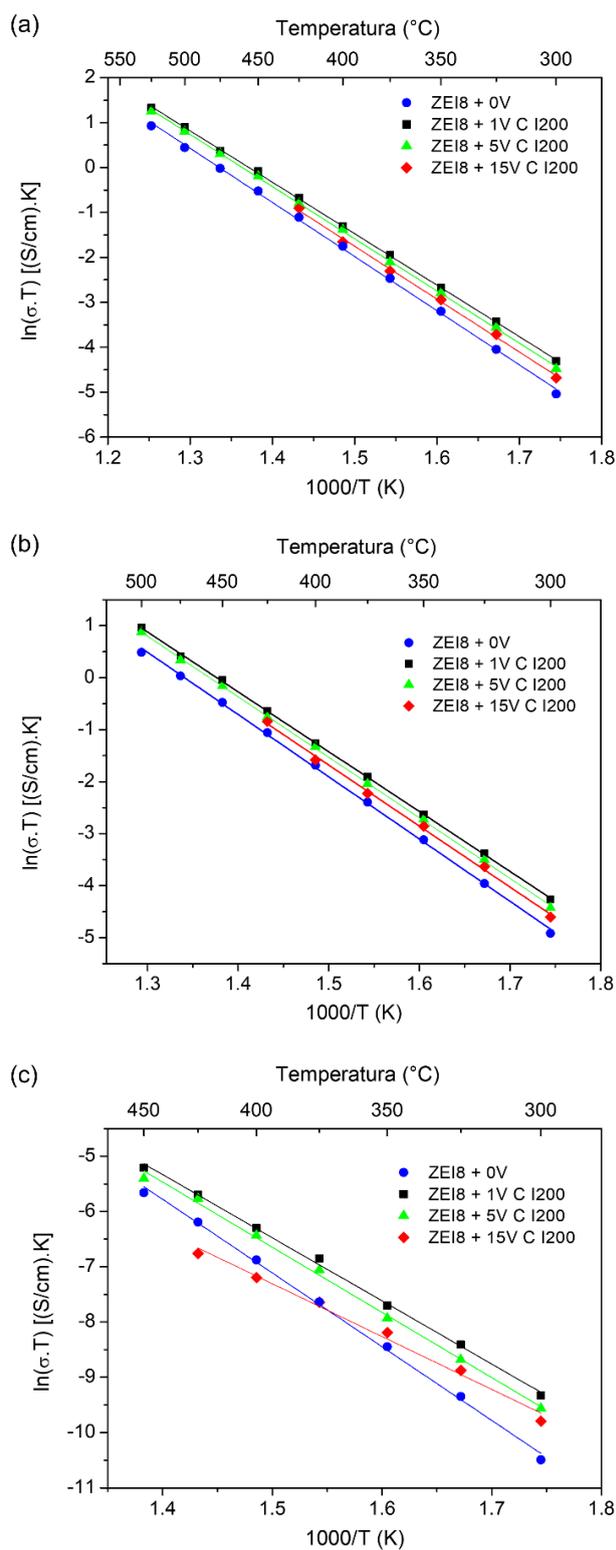


Figura 4.11 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZEI8 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

Tabela 4.2 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

<b>Energia de ativação (eV)</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Grão</b>	<b>Contorno de grão</b>	<b>Total</b>
ZE18 + 0V	$1,03 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,01$
ZE18 + 1V C I200	$0,99 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$
ZE18 + 5V C I200	$1,00 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,01$
ZE18 + 15V C I200	$1,01 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,02$

As curvas para a condutividade total e dos grãos apresentadas na Figura 4.11 (a) e (b) são muito similares e representam as mesmas tendências observadas anteriormente (Figura 4.10), em que há um aumento sequencial e inversamente proporcional à fração volumétrica na condutividade elétrica em comparação à amostra sem inclusões. As curvas para a contribuição dos contornos de grão apresentam comportamento similar, apenas com uma diferença em relação à amostra com 15% vol, que apresentou menor energia de ativação, como mostra a Tabela 4.2.

Como discutido anteriormente, grandes quantidades de inclusões levam à formação de uma rede rígida nas amostras e conseqüente fenômeno de sinterização diferencial. Há a geração de tensões de compressão nas regiões entre as inclusões, que formam a rede rígida, e tensões de tração ao longo da matriz devido aos efeitos da sinterização diferencial. Portanto, apesar de haver muitas tensões atuando nas amostras com 15% vol de inclusões, suas interações resultantes não contribuem para aumentar a condutividade total, mas exercem um efeito significativo nos contornos.

Esse efeito é visível pela depressão apresentada pelos semicírculos correspondentes aos contornos de grão nos espectros de impedância apresentados na Figura 4.8, na Figura 4.9 e na Figura 4.10, o qual se deve a

uma distribuição larga dos valores de frequência de relaxação dos contornos [102], refletindo a influência não uniforme das tensões ao longo da amostra e consequentes alterações nas propriedades elétricas dos contornos.

Esse efeito pode estar associado ao fator de intensificação de tensão ( $\Phi$ ), o qual não deve ser confundido com um fator de nome semelhante, o fator de intensidade de tensão (K), que tem significado diferente na mecânica da fratura. O fator  $\Phi$  é usado no modelamento de sinterização sob pressão para explicar porque a tensão sentida nos contornos de grão ( $\sigma_{cg}$ ) é maior do que a própria tensão aplicada ( $\sigma_a$ ) em um sistema de partículas, de forma que  $\sigma_{cg} > \sigma_a$  e  $\sigma_{cg} = \Phi\sigma_a$ .  $\Phi$  tem origem geométrica e depende da porosidade e do formato dos poros. Uma das implicações desses conceitos na sinterização sob pressão é de que as tensões de compressão acentuadas afetam e reduzem a concentração de vacâncias nos contornos de grão [103].

Portanto, de forma análoga, é possível que, nas amostras com inclusões rígidas, as tensões de tração geradas na matriz durante a sinterização também sejam intensificadas nos contornos, afetando a concentração de vacâncias de forma oposta. Assim, uma maior concentração de vacâncias contribuiria para contornar o efeito bloqueante da camada de carga espacial (*space charge layer*) da ZEI [85], o que explicaria o aumento da condutividade e redução da energia de ativação. Esse cenário também ajudaria a explicar porque o aumento observado na condutividade da ZEI sob tração é maior em baixas temperaturas [14,15,17-19], uma vez que em temperaturas superiores a 600°C ocorre a quebra de associações de defeitos do tipo ( $Y_{Zr}'' \cdot V_O^{\bullet\bullet}$ ) no bulk dos grãos, o que aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio livres que contribuem efetivamente para a condutividade elétrica [104,105].

A Figura 4.12 apresenta valores de fator de intensificação de tensão ( $\Phi$ ) calculados nesse trabalho usando diferentes modelos existentes na literatura [103] em função da densidade relativa ( $\rho$ ) da ZEI8 sem inclusões. A intensificação de tensões é mais significativa nos primeiros estágios da sinterização, em que há a formação e aumento dos pescoços entres as partículas e redução drástica da porosidade, e diminui até o valor da unidade entre as etapas intermediária e final, devido ao desaparecimento de porosidade

aberta e diminuição do tamanho dos poros fechados restantes. Essa evolução também ajudaria a explicar a evolução da microestrutura observada nas amostras com 15% vol de inclusões esféricas, como discutido anteriormente.

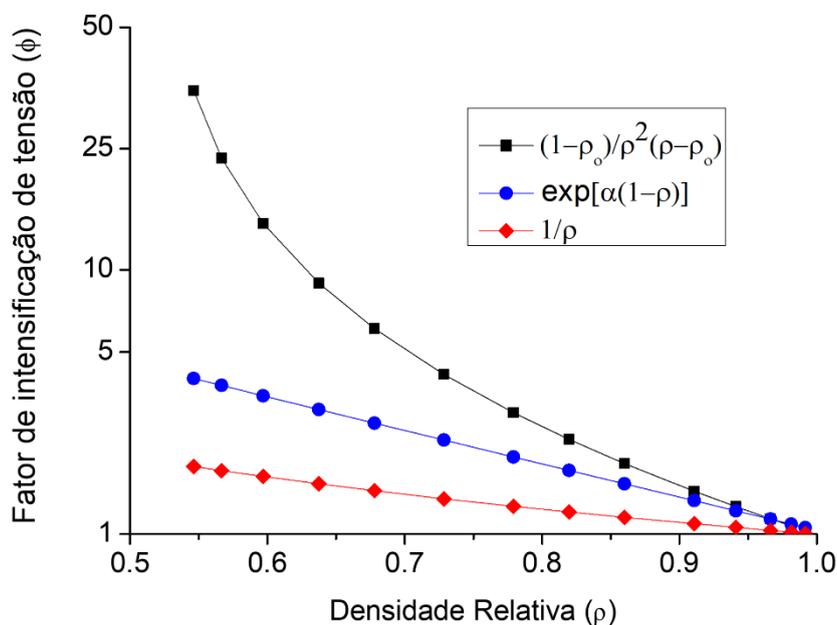


Figura 4.12 - Fator de intensificação de tensão ( $\Phi$ ) em função da densidade relativa da ZE18 sem inclusões para diferentes modelos propostos na literatura.

A Figura 4.13 mostra a dependência com a temperatura das frequências de relaxação ( $f_0$ ), que segue a mesma lei de Arrhenius que a condutividade elétrica, para as contribuições dos grãos e dos contornos de grão da amostra com 1% vol de inclusões irregulares de ZE18 com 200  $\mu\text{m}$ .

Os valores calculados para a energia de ativação de cada contribuição apresentam as mesmas tendências e são similares aos valores das energias de ativação para a condutividade elétrica (Figura 4.11 e Tabela 4.2), e como a frequência de relaxação é independente do parâmetro geométrico das amostras e é uma característica intrínseca do material [102], esses resultados ajudam a demonstrar o efeito das tensões de sinterização nas propriedades elétricas.

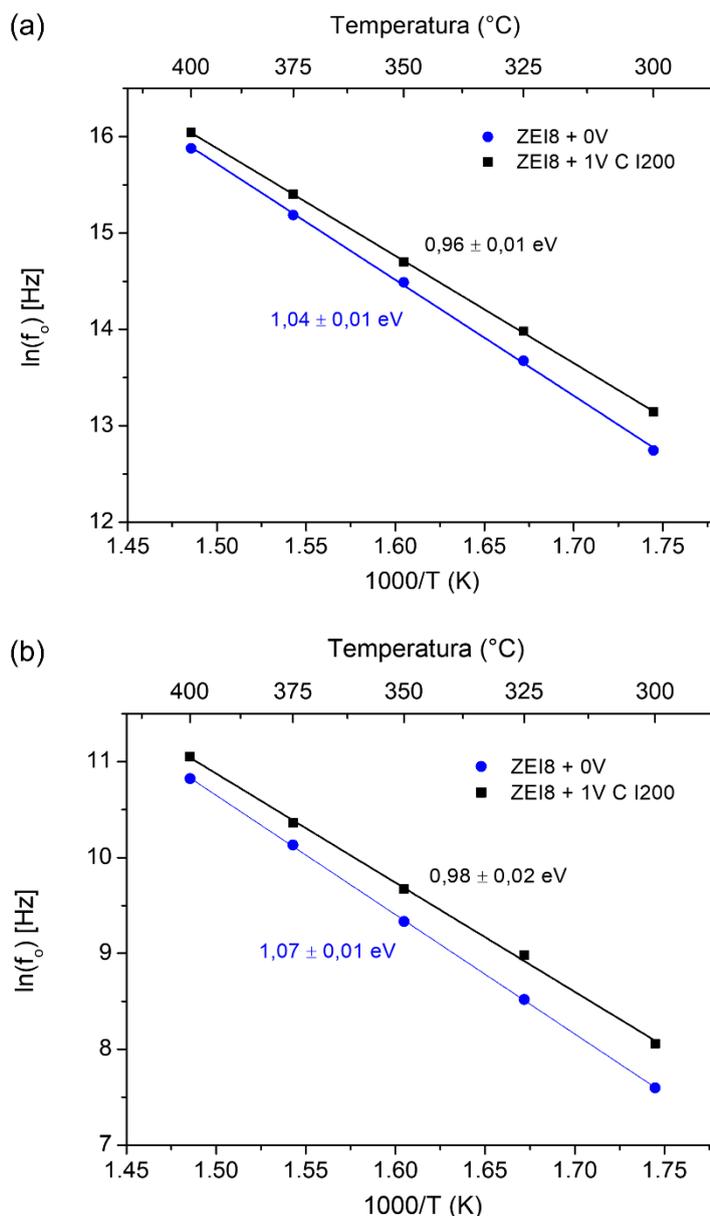
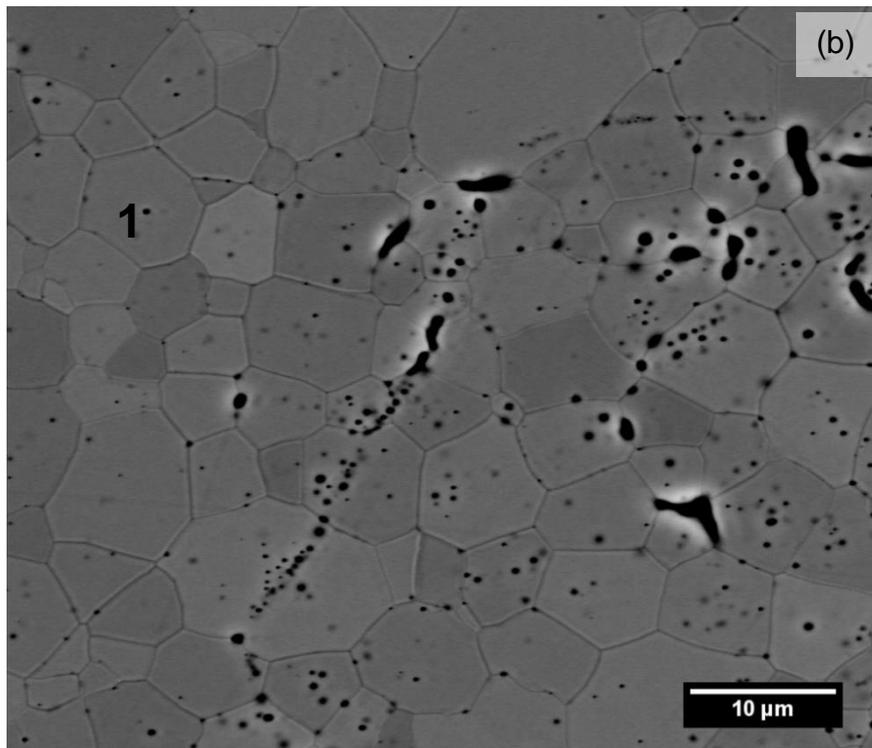
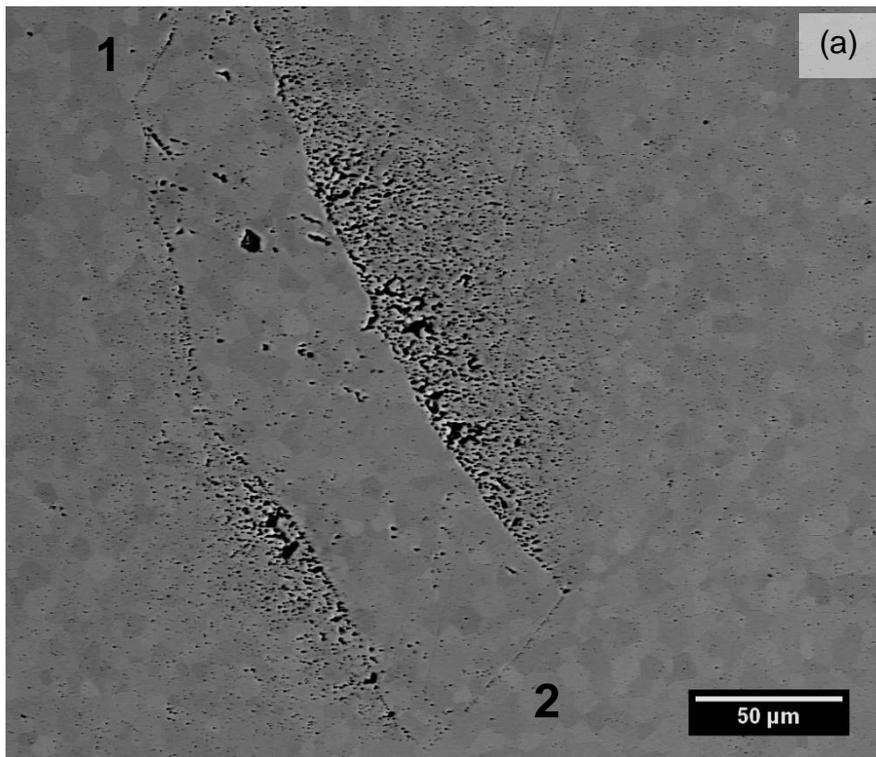


Figura 4.13 - Gráficos de Arrhenius para a frequência de relaxação do grão (a) e do contorno de grão (b) de amostra com 0 e 1% vol de inclusões irregulares de ZEI8 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500 $^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 4.14 e a Figura 4.15 apresentam imagens de MEV de amostras de ZEI8 com 1% vol de inclusões irregulares de ZEI8. De forma semelhante às amostras com 1% vol de inclusões esféricas (ZEI3), as distâncias entre as partículas irregulares podem ser consideradas suficientemente grandes para que as tensões geradas durante a sinterização se assemelhem ao caso de uma matriz com apenas uma inclusão (Figura 2.7), além das tensões de tração

ao longo da matriz, mas sem a formação de rede rígida. Entretanto, a distribuição das tensões ao redor das inclusões não é uniforme, devido principalmente à razão de aspecto das partículas irregulares, como ilustrado na Figura 2.21 (a). As regiões da matriz próximas às pontas das inclusões ficam sob compressão, enquanto as regiões ao longo da inclusão são submetidas a tensões de tração, as quais dificultam a densificação da matriz, resultando na grande porosidade remanescente observada.

Apesar das composições química e estrutural das inclusões serem idênticas às da matriz, as interfaces matriz/inclusão nessas amostras são bem definidas pela presença de uma linha pontilhada formada por pequenos poros fechados, os quais não foram eliminados ao final da sinterização, mesmo nas regiões sob compressão, por se encontrarem dentro dos grãos formados nessas interfaces. É curioso notar que esses grãos adquiriram a mesma orientação cristalográfica dos grãos das inclusões que estavam em contato direto com as partículas da matriz. Os planos das superfícies dos grãos das inclusões podem ter servido de substrato para o crescimento orientados desses grãos, os quais podem ter apresentado logo no início da densificação um tamanho maior do que o dos grãos vizinhos do lado da matriz, favorecendo seu crescimento em detrimento dos grãos menores, o que explicaria os formatos e tamanhos incomuns desses grãos nessas interfaces (Figura 4.14 (b) e (c) e Figura 4.15 (b) e (c)). O rápido crescimento dos grãos também seria responsável pela porosidade intragranular remanescente observada nas interfaces.



(continua)

(continuação)

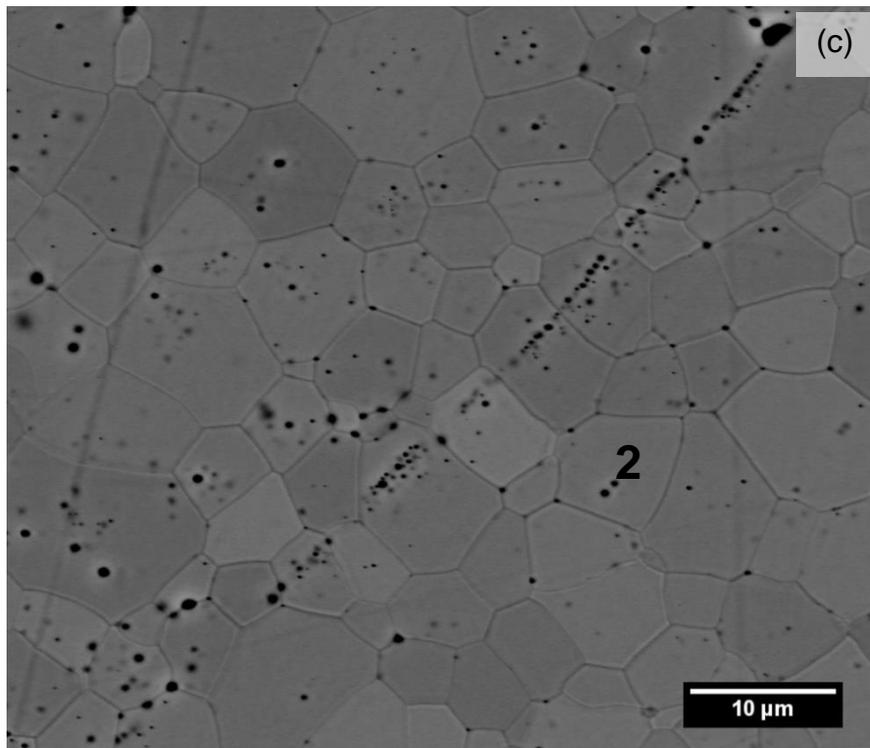
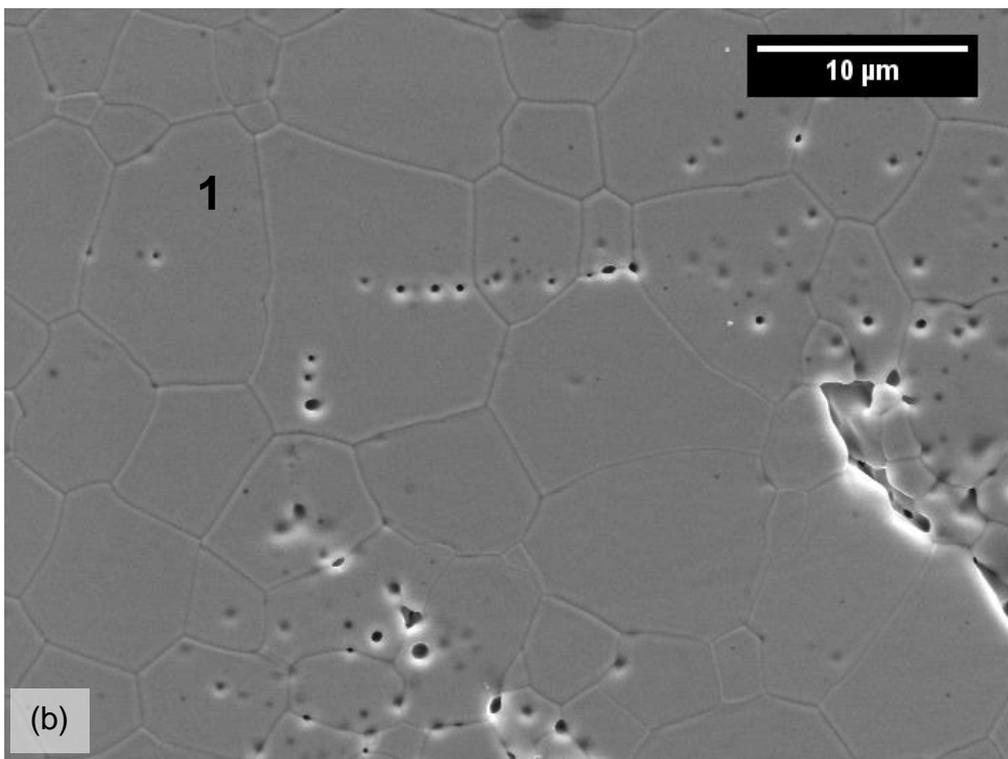
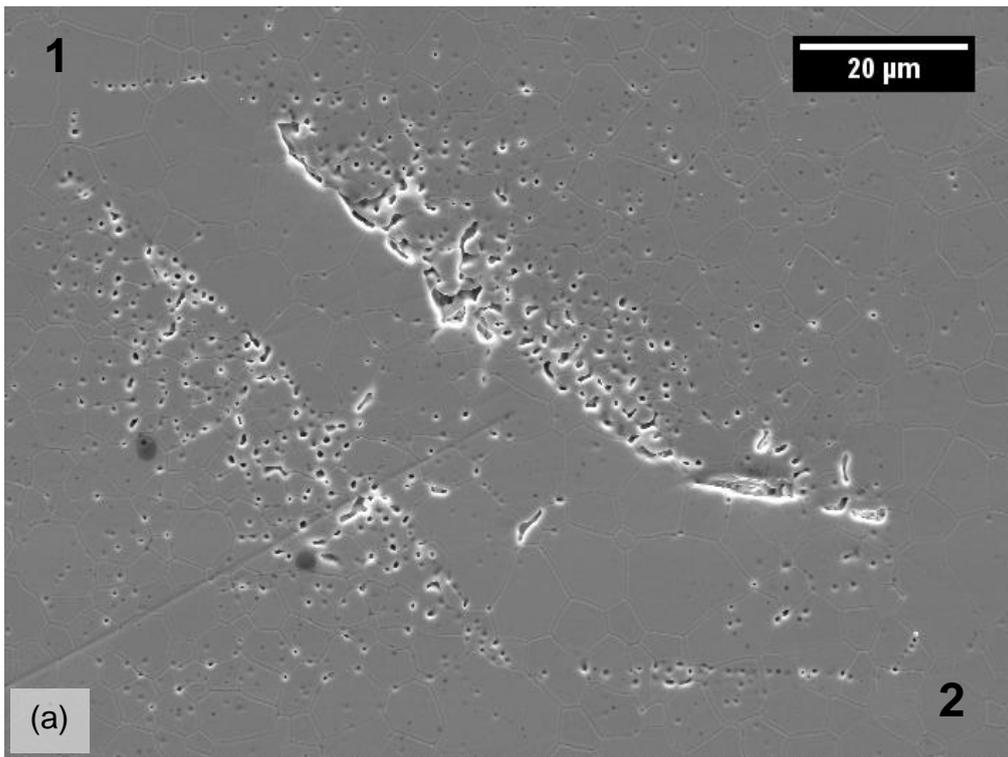


Figura 4.14 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por 1 (b) e 2 (c).



(continua)

(continuação)

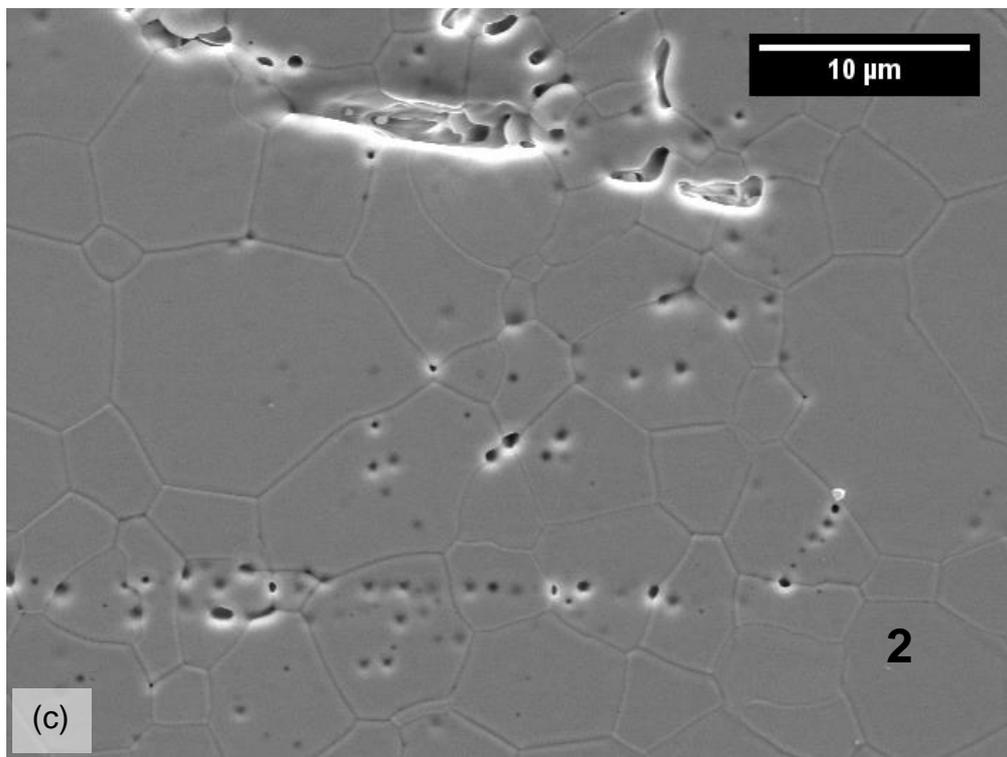
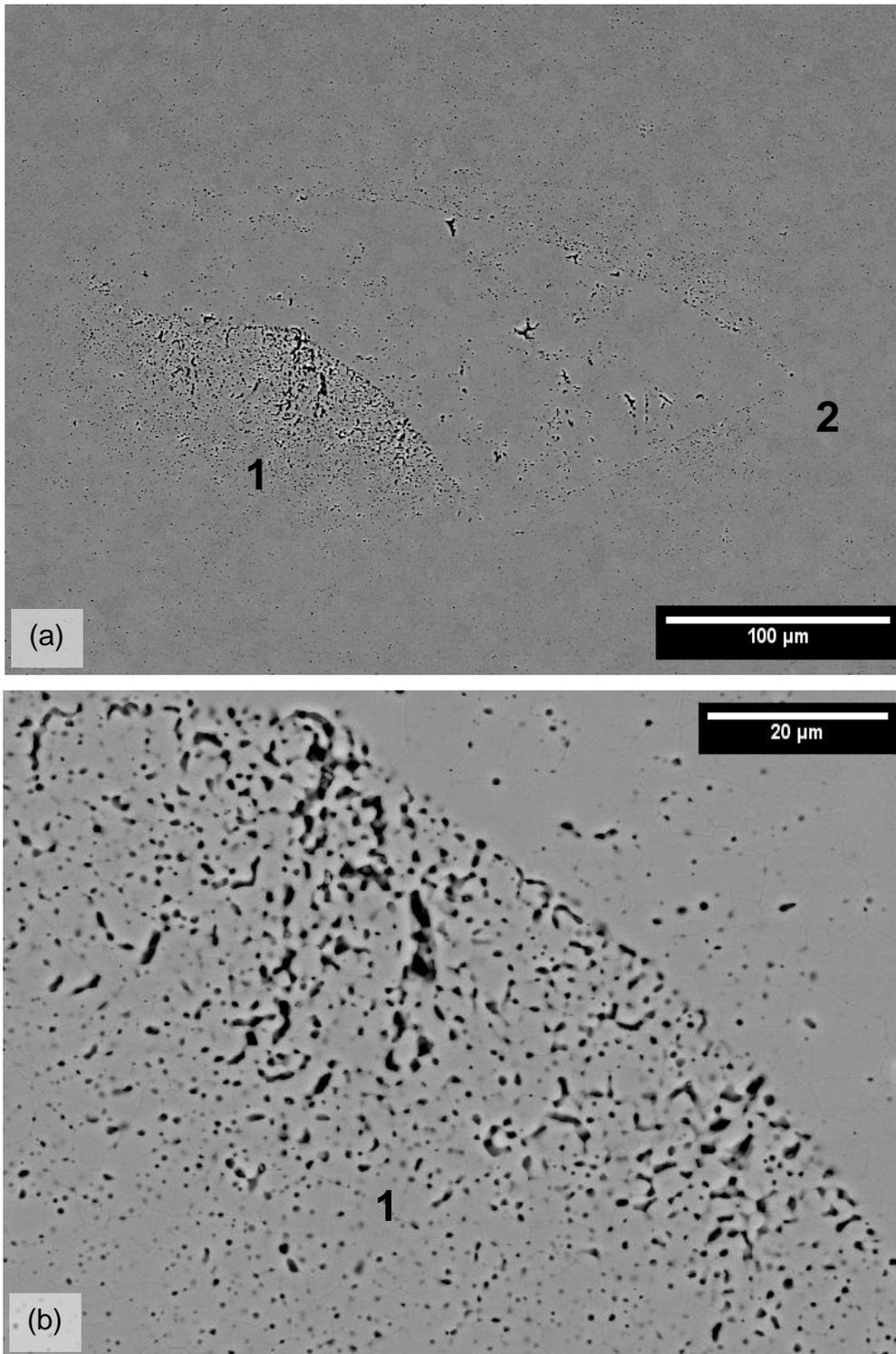


Figura 4.15 - Imagens de MEV (SE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZEI8 com 1% vol de inclusões irregulares de ZEI8 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por 1 (b) e 2 (c).

A Figura 4.16 e a Figura 4.17 apresentam imagens de MEV das amostras com 5% vol de inclusões irregulares de ZEI8. Para essa fração volumétrica, as distâncias entre as inclusões são menores a ponto de haver interações entre elas, mas ainda não são suficientemente pequenas para formar a rede rígida. Assim, é possível observar que a distribuição das tensões ao redor das partículas é similar às das amostras com 1% vol e também visualizar o efeito das tensões ao longo da matriz, por meio do gradiente de porosidade inversamente proporcional à distância da interface matriz/inclusão presente nas regiões entre inclusões.

As regiões ao redor das inclusões apresentam processos de densificação diferentes das regiões mais distantes, devido a influência de tensões (Figura 2.21 (a)), e essas diferenças contribuem para o processo de

sinterização diferencial, o qual, nesse caso, faz com que as tensões resultantes de todas as interações sejam de tração, como indicam os resultados de EI e as observações da microestrutura.



(continua)

(continuação)

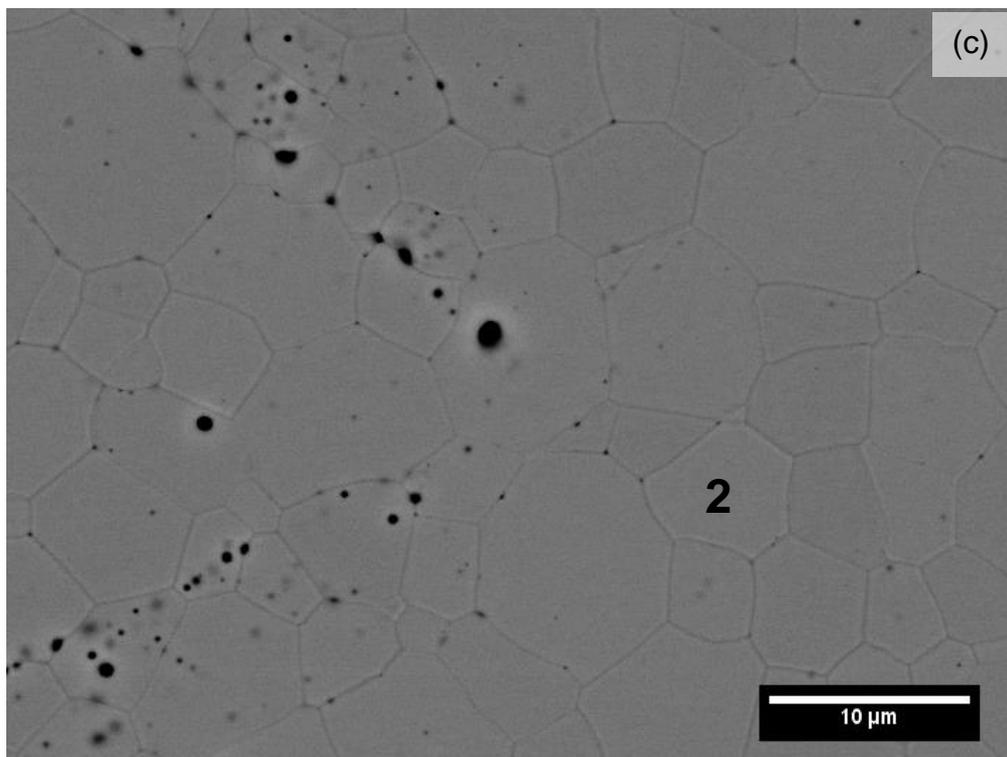


Figura 4.16 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações das regiões indicadas em (a) por 1 (b) e 2 (c).

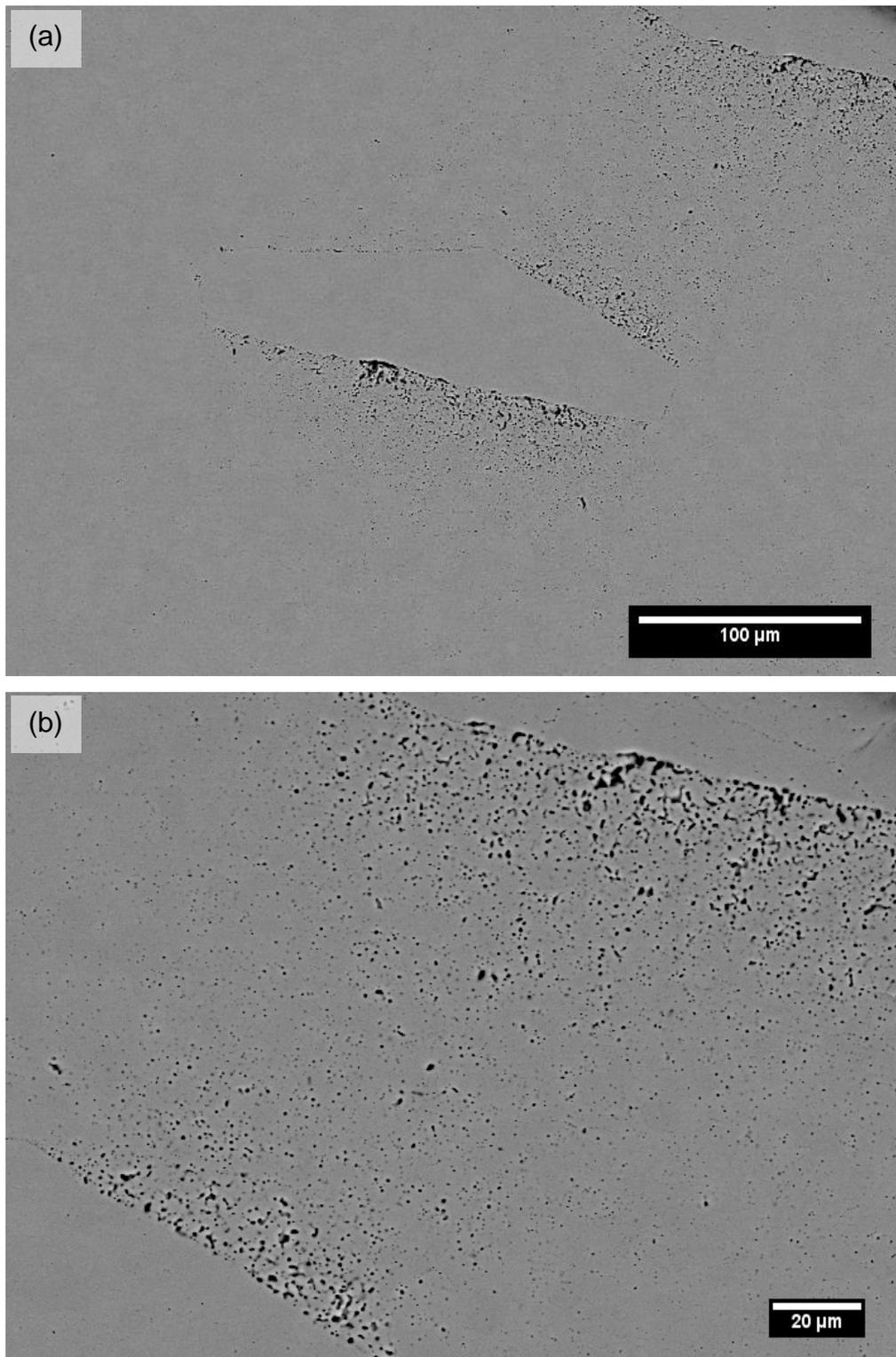
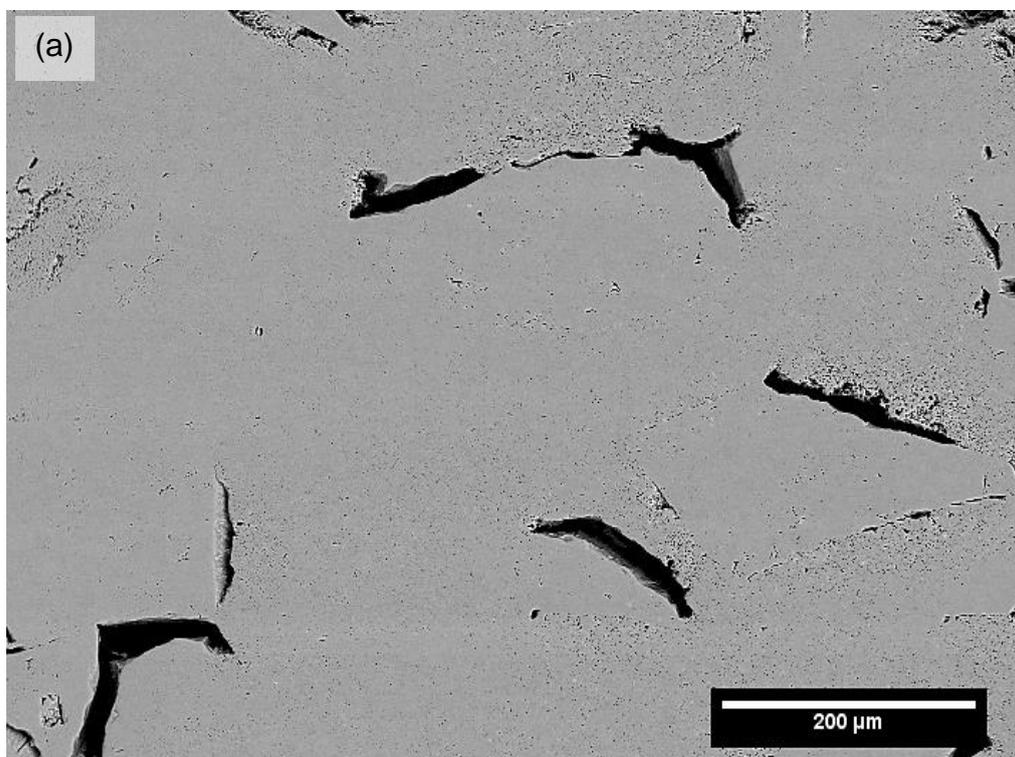


Figura 4.17 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maior ampliação (b).

A Figura 4.18 apresenta imagens de MEV de amostras com 15% vol de inclusões irregulares de ZE18. Os defeitos mais proeminentes são espaços vazios formados entre a matriz e as inclusões, indicando que, apesar da alta aderência interfacial, as tensões geradas foram suficientemente grandes para levar ao descolamento observado.

A formação da rede rígida é mais visível do que nas amostras com mesma fração volumétrica de inclusões esféricas, provavelmente devido à razão de aspecto das inclusões irregulares, o que também contribui para tensões de maior intensidade e com distribuição não uniforme. Essa rede pode ser observada por meio das regiões mais densas que ligam certas inclusões ao contrário de outras áreas também ao redor das inclusões que apresentam porosidade residual excessiva. A distribuição da porosidade residual e os descolamentos interfaciais ilustram os fortes efeitos da sinterização diferencial que ocorre na presença de elevados teores de inclusões.



(continua)

(continuação)

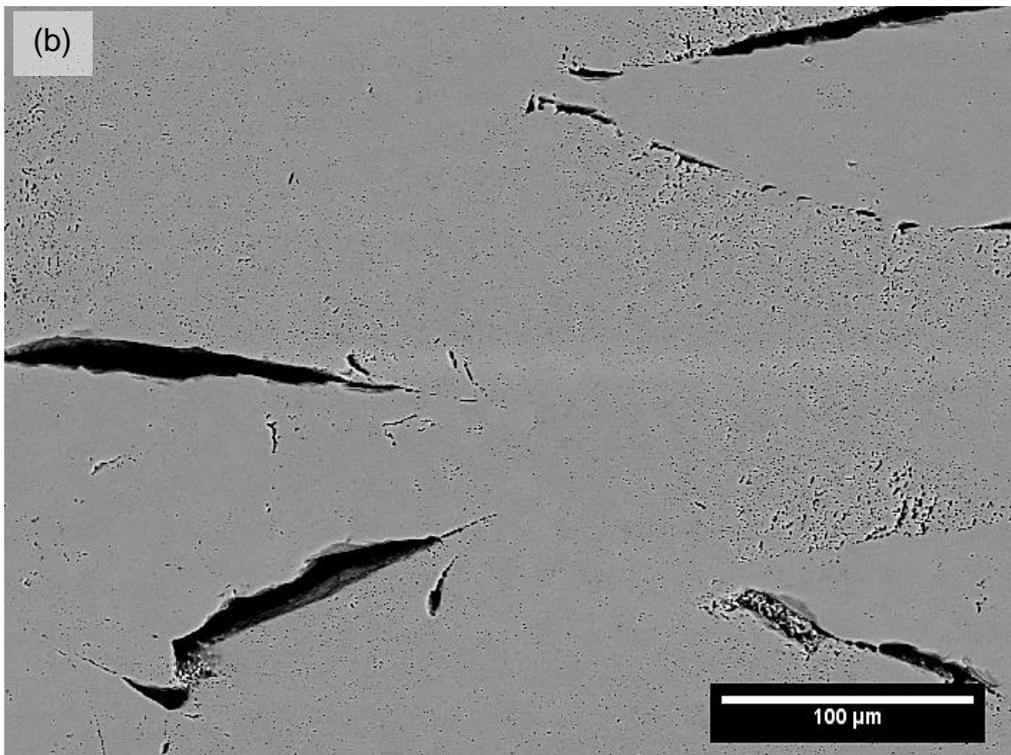


Figura 4.18 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE18 sinterizada a 1500°C com menor (a) e maior ampliação (b).

#### 4.2.2 ZE13

Partículas irregulares obtidas por meio da moagem de pastilhas sinterizadas de ZE13 foram adicionadas à matriz de ZE18 com diferentes frações volumétricas, com o objetivo de analisar o efeito das composições química e estrutural das inclusões na resistividade elétrica das amostras.

A Figura 4.19 apresenta os espectros de impedância de amostras de ZE18 com 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE13 com tamanho médio equivalente de 200 µm. Ao contrário do que foi observado nas amostras com inclusões de ZE18, a adição de inclusões irregulares de ZE13 levou a um aumento da resistividade elétrica total para todas as frações volumétricas: +15, +17 e +24% para 1, 5 e 15% vol, respectivamente. A comparação com os resultados das inclusões esféricas de ZE13 (-14, +9 e +61% para 1, 5 e 15% vol, respectivamente) indica os efeitos do formato das inclusões nas

propriedades elétricas: as inclusões irregulares contribuem para uma distribuição não uniforme das tensões, o que afeta a intensidade das tensões ao redor das partículas e também as interações entre inclusões, principalmente para quantidades de inclusão que levam à formação da rede rígida.

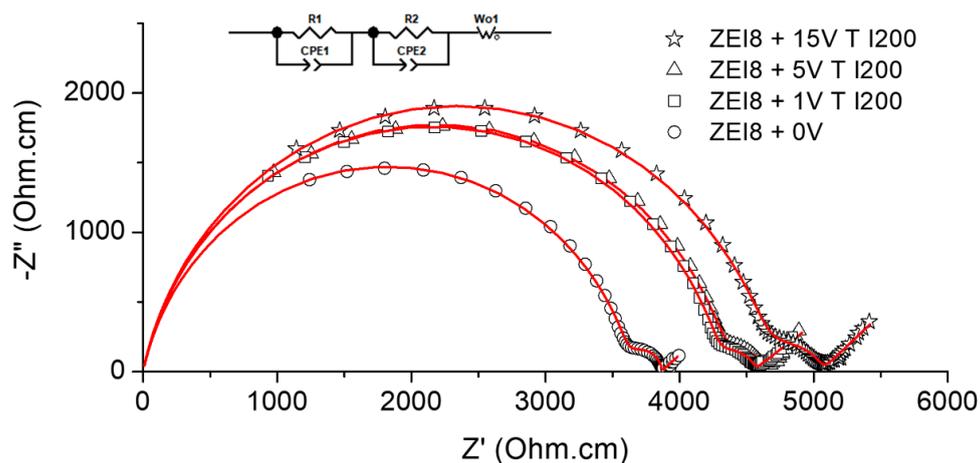


Figura 4.19 - Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de ZE13 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

A Figura 4.20 apresenta os gráficos de Arrhenius para as contribuições do grão e do contorno de grão e para o processo de condução total das amostras com inclusões irregulares de ZE13 de 200  $\mu\text{m}$ . A Tabela 4.3 mostra as energias de ativação calculadas para cada contribuição. A Figura 4.21, a Figura 4.22 e a Figura 4.23 apresentam as imagens de MEV das amostras com 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE13, respectivamente.

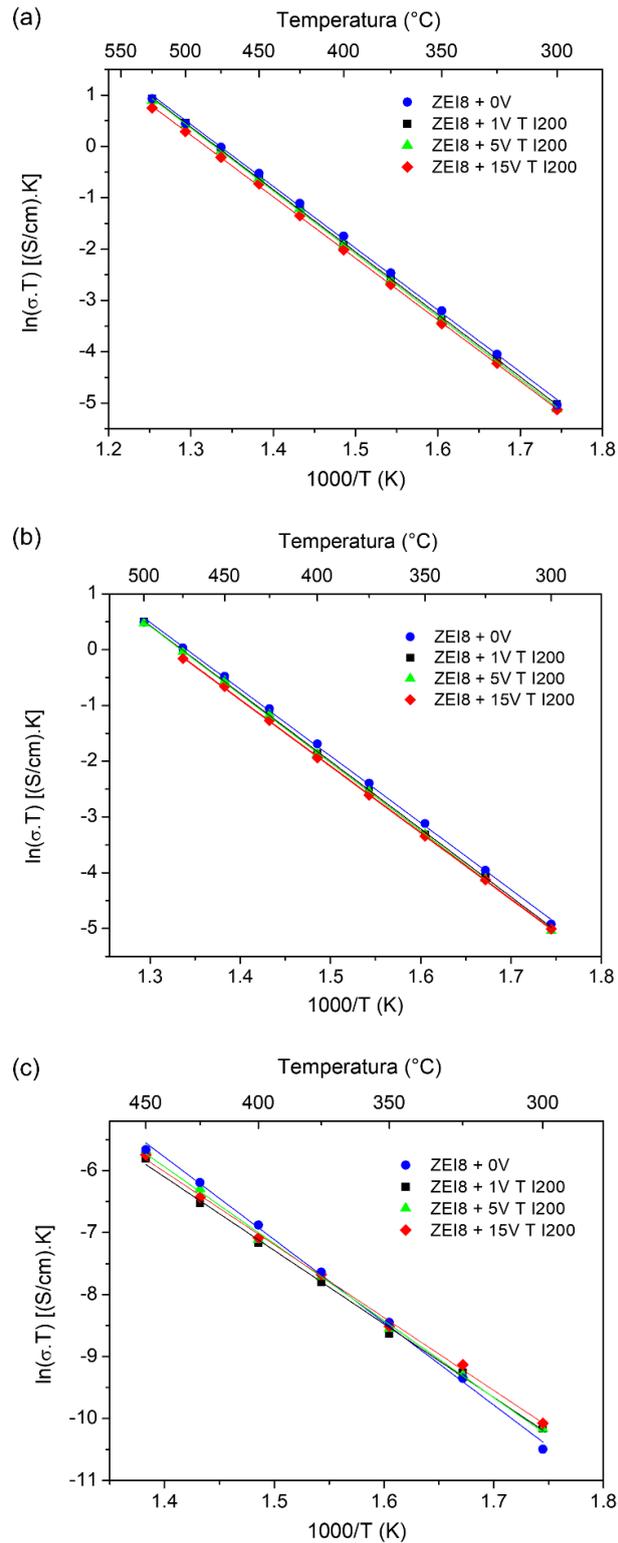
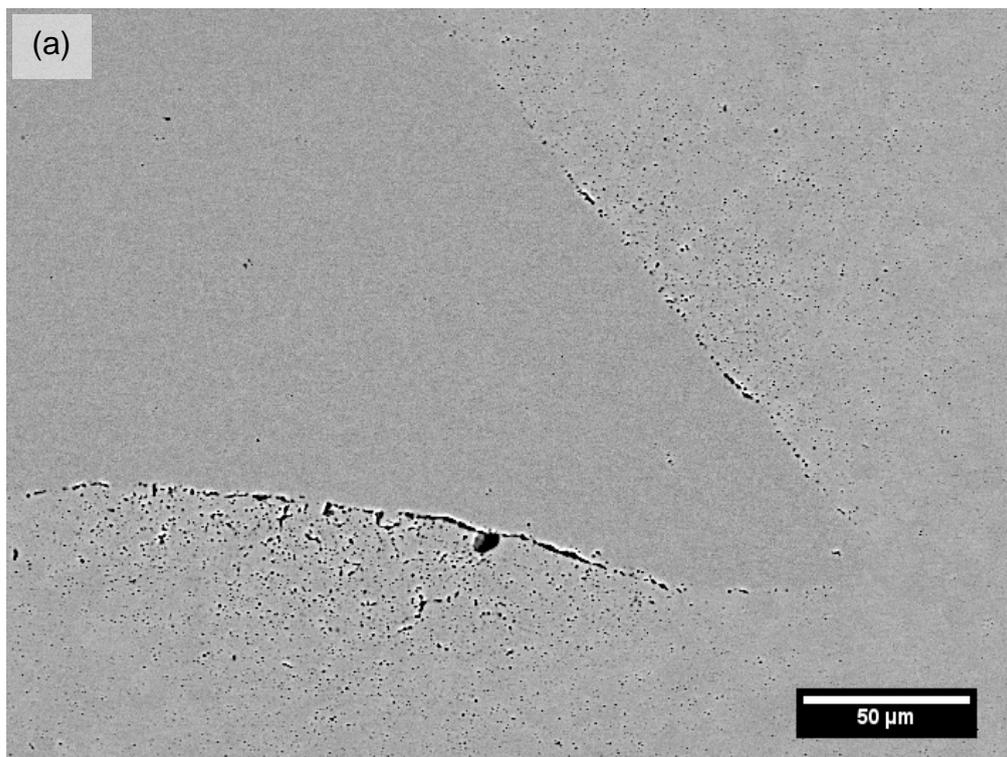


Figura 4.20 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE13 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

Tabela 4.3 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE13 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

<b>Energia de ativação (eV)</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Grão</b>	<b>Contorno de grão</b>	<b>Total</b>
ZEI8 + 0V	$1,03 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,01$
ZEI8 + 1V T I200	$1,05 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,01$
ZEI8 + 5V T I200	$1,05 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,01$
ZEI8 + 15V T I200	$1,03 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,01$



(continua)

(continuação)

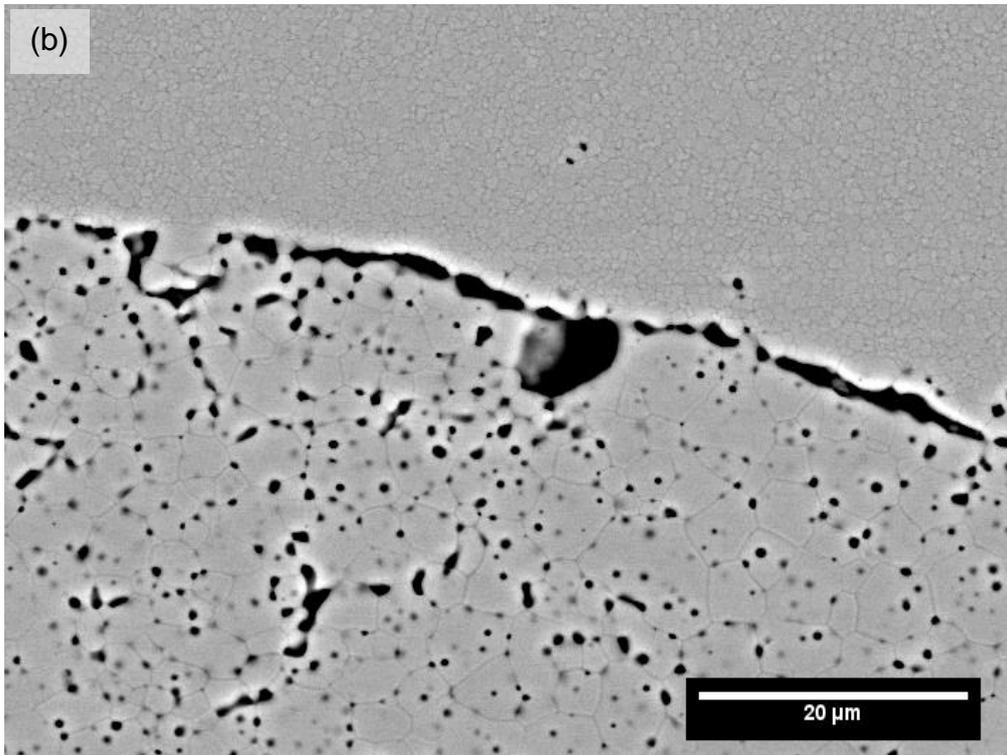
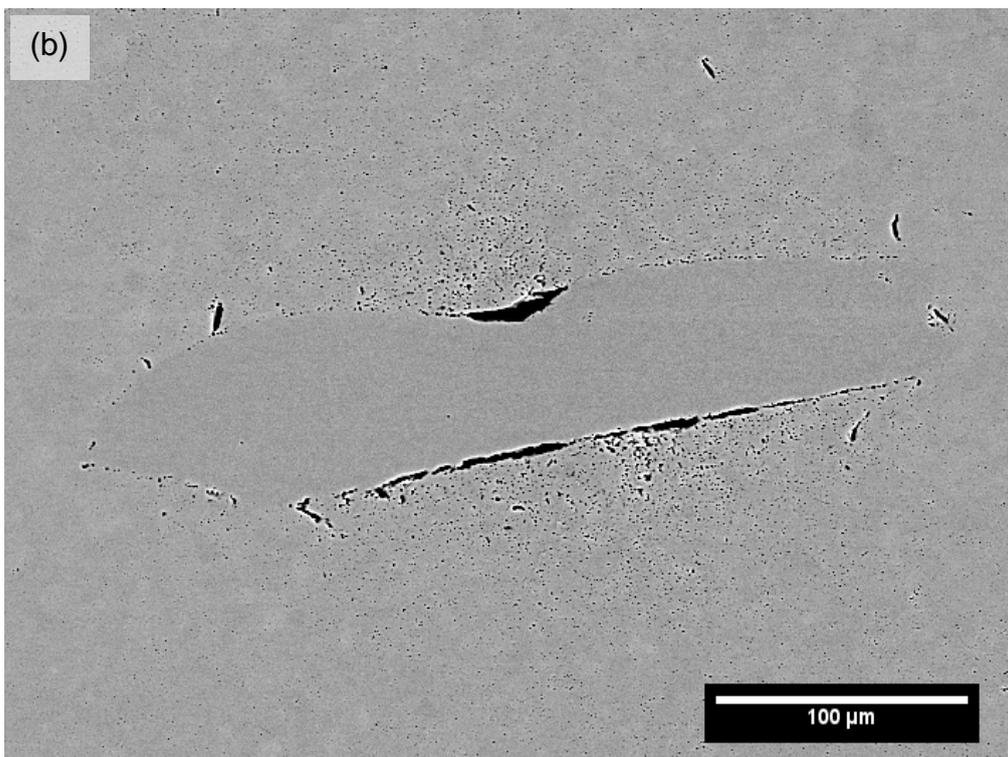
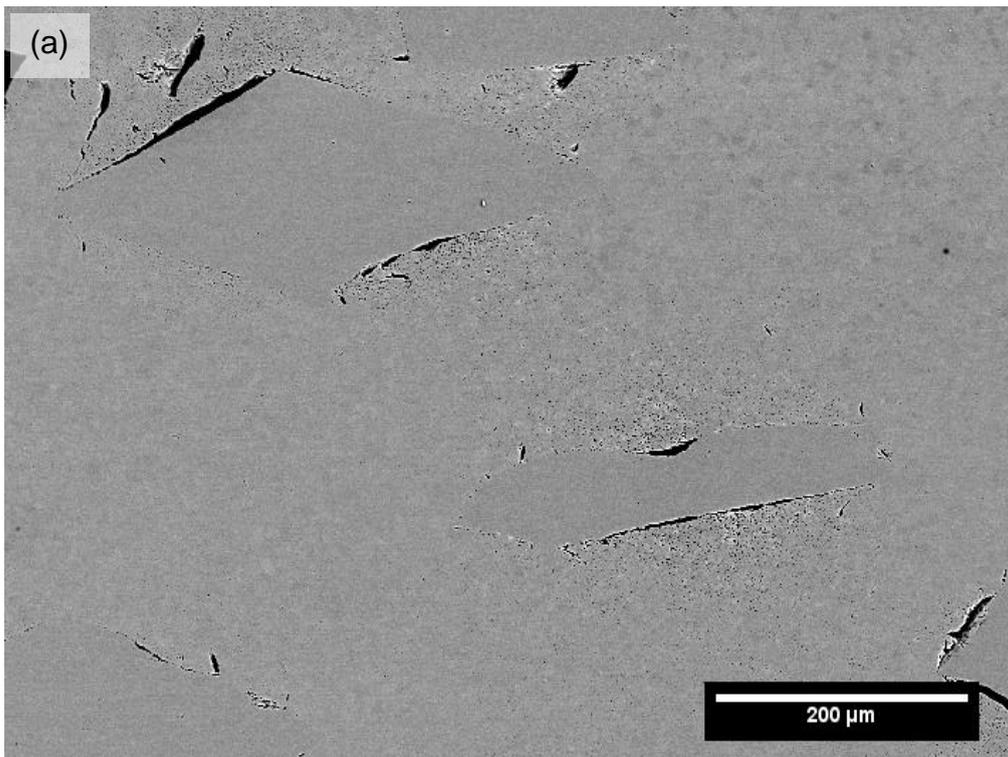


Figura 4.21 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de ZE13 sinterizada a 1500°C com menor (a) e maior ampliação (b).



(continua)

(continuação)

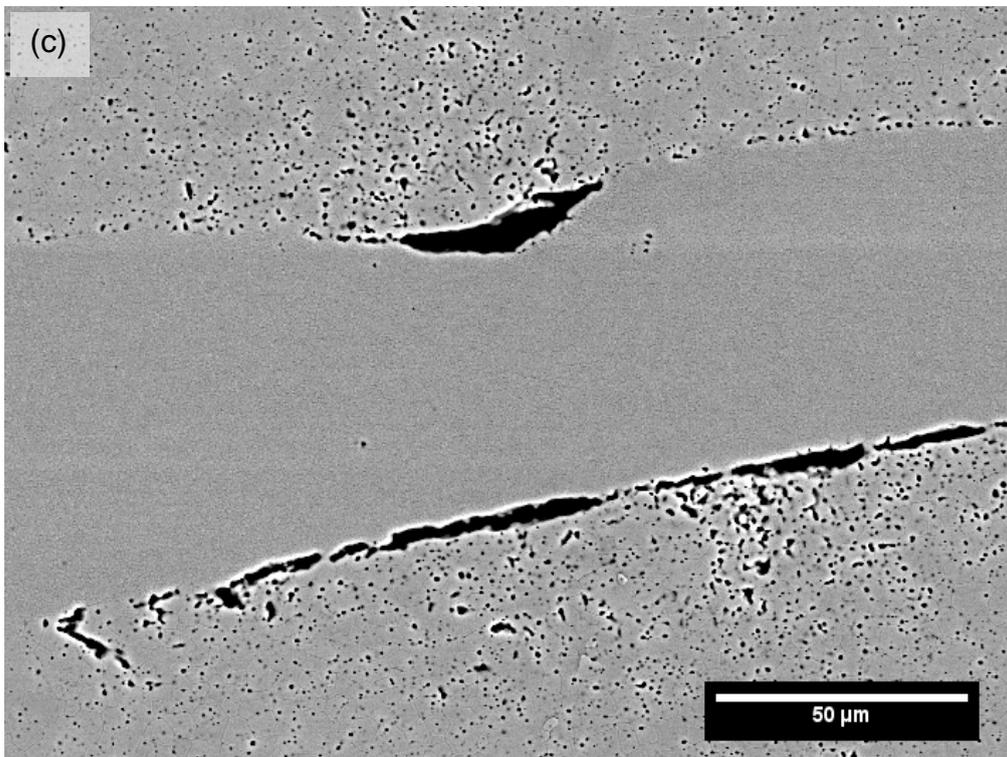
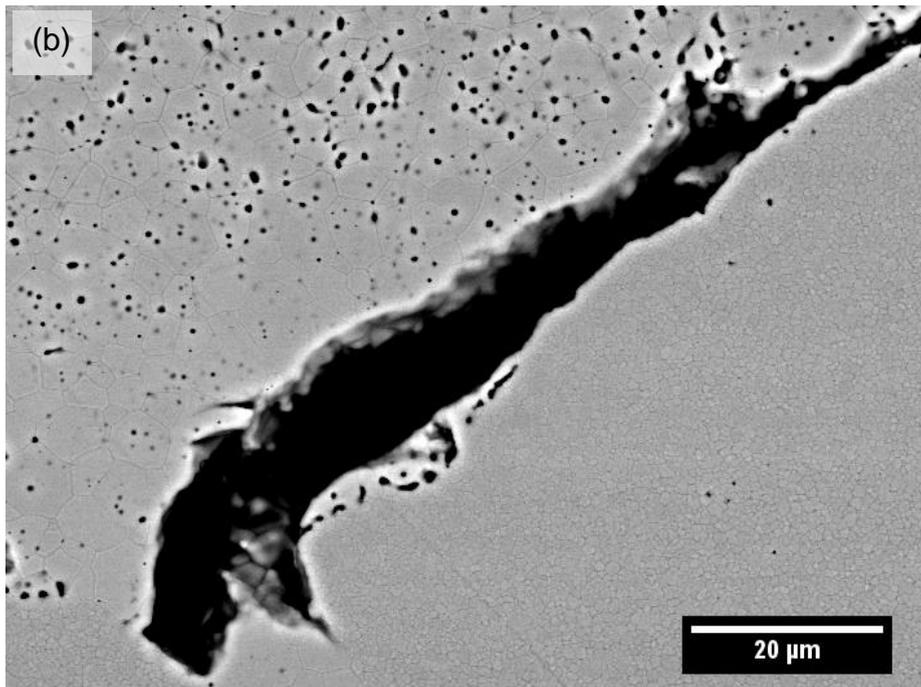
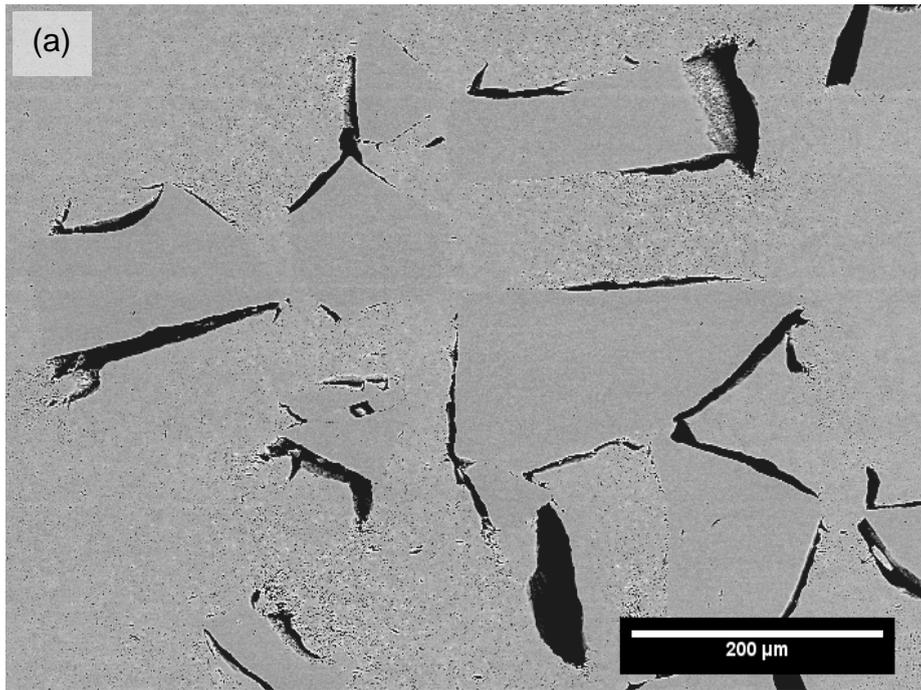


Figura 4.22 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 5% vol de inclusões irregulares de ZE13 sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações (b, c).



(continua)

(continuação)

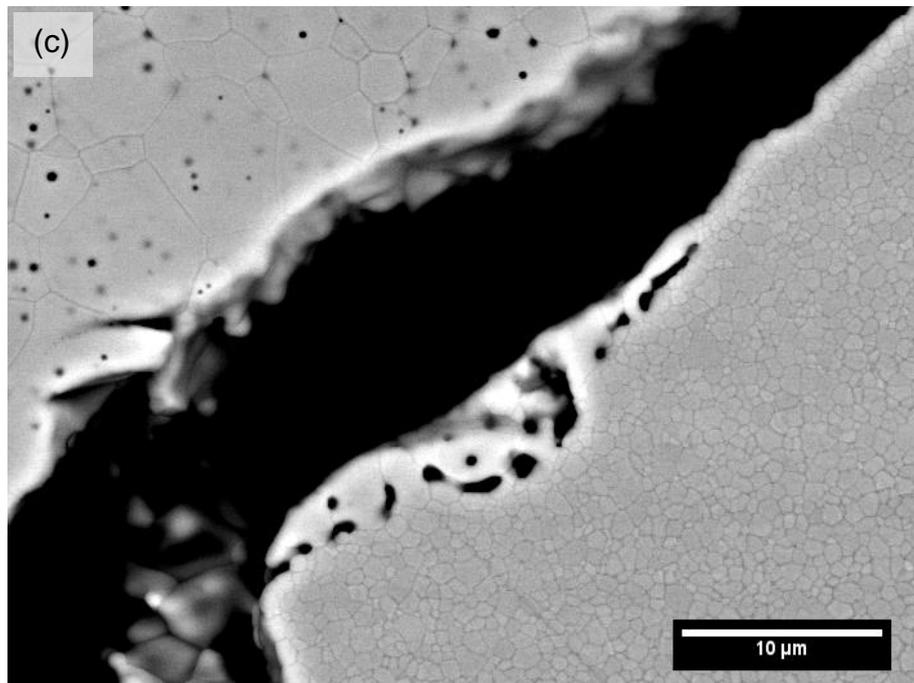


Figura 4.23 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZrO<sub>2</sub> com 15% vol de inclusões irregulares de ZrO<sub>2</sub> sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maiores ampliações (b, c).

As curvas de condutividade do grão e total mostram a mesma tendência apresentada pelos espectros de impedância (Figura 4.19), em que todas as amostras com inclusões possuem valores mais baixos do que a amostra sem inclusões. Por algum motivo, a presença das inclusões irregulares de ZrO<sub>2</sub> gerou estados de tensão que afetaram negativamente a condutividade dos grãos, resultando até mesmo em maiores valores de energia de ativação para as amostras com 1 e 5% vol.

No entanto, as curvas de condutividade dos contornos de grão e os respectivos valores de energia de ativação mostram novamente um efeito mais acentuado das tensões nos contornos. Apesar de haver uma redução significativa na energia de ativação dos contornos de grão, essa contribuição não foi suficiente para contrabalancear os efeitos sentidos nos grãos, resultando em valores totais de condutividade menores do que a amostra sem inclusões.

A avaliação das imagens de MEV mostra que a evolução das

microestruturas é similar ao que foi discutido anteriormente para as amostras com inclusões irregulares de ZE18, com algumas diferenças chave, as quais podem ajudar a explicar os diferentes efeitos observados na condutividade elétrica. A primeira diferença está relacionada com a adesão entre matriz e inclusões, que pode ser diferente para as inclusões de ZE13 devido, principalmente, à grande diferença na taxa de crescimento de grãos e à diferença estrutural entre a ZE18 e a ZE13 [106,107]. E a segunda, o qual pode ser decorrência da primeira, está relacionada ao surgimento de descolamentos entre matriz e inclusão em amostras com apenas 1% vol de inclusões (Figura 4.21), em comparação com as amostras com inclusões de ZE18, em que os descolamentos só surgem com 15% vol.

No caso de o grau de adesão interfacial ser pequeno, as tensões agindo na matriz, principalmente as que agem no sentido perpendicular à interface matriz/inclusão, contribuem para que a matriz se distancie da inclusão durante a sinterização. Esses espaços contribuem significativamente para a supressão da densificação no estágio inicial da densificação e agem em conjunto com os pontos em que ainda apresentam contato entre matriz e inclusão para causar um efeito de ancoragem, o qual é responsável pela supressão da densificação durante o estágio intermediário [74].

No entanto, apesar de o grau de adesão interfacial ser menor para as inclusões de ZE13 do que as de ZE18, é possível notar que a adesão não é pequena, ao ponto de haver ligação química entre matriz e inclusões, a qual é capaz de manter parte do material da matriz ligado à inclusão após a formação do descolamento, como mostram a Figura 4.21 (b) e a Figura 4.23 (b e c). Portanto, o surgimento dos descolamentos não ocorre no estágio inicial da sinterização e não se deve exclusivamente a questões de adesão.

A principal diferença entre as propriedades termomecânicas da ZE13 e da ZE18 (Figura 3.5) reside no maior coeficiente de expansão térmica apresentado pela ZE13. Essa diferença de comportamento térmico pode contribuir para acentuar as tensões que agem ao redor das inclusões (Figura 2.21 (a)), uma vez que a maior dilatação das inclusões acentua o efeito de restrição de densificação da matriz durante o aquecimento. Dessa forma, as

tensões são tão mais intensas que as tensões de tração ao longo das inclusões levam ao descolamento da matriz e as interações entre as diferentes tensões acentuam os efeitos de sinterização diferencial. Portanto, além de maiores intensidades, as tensões nessas amostras também apresentaram distribuições mais heterogêneas, pois dependem mais fortemente da orientação das inclusões, uma vez que a dilatação térmica será proporcionalmente maior ao longo do maior eixo da inclusão irregular. Além disso, durante o resfriamento, a retração das inclusões deve contribuir para reduzir as tensões de tração na matriz, enquanto os efeitos acentuados da sinterização diferencial permanecem na amostra.

A diferença de CET entre matriz e inclusões também ajuda a explicar o aparecimento de grãos lamelares nas amostras com 1% vol de inclusões esféricas de ZE13 (Figura 4.7), de maiores defeitos a partir de 5% vol (Figura 4.5) e de descolamentos em amostras com 15% vol (Figura 4.6 (a)), mas nesse caso, apesar das maiores intensidades, as tensões são distribuídas uniformemente devido ao formato das inclusões.

As microestruturas obtidas para as amostras de ZE18 com inclusões de ZE13 são similares às obtidas por Sudre e Lange [75] em amostras de ZE13 com inclusões de alumina (Figura 2.30). No entanto, os autores discutem o surgimento dos descolamentos entre matriz e inclusões apenas com base na cinética de crescimento de grãos e possível efeito de crescimento de grãos (*coarsening*), ao compararem os resultados com os de amostras de ZE18 com inclusões de alumina. Assim, ao se considerar as diferenças e as similaridades entre os sistemas desse trabalho e o da literatura, é possível que a diferença de CET entre a ZE13 e a ZE18 também contribua para a evolução da microestrutura observada por eles.

#### 4.2.3 Alumina

Partículas irregulares obtidas por meio da moagem de pastilhas sinterizadas de alumina foram adicionadas à matriz de ZE18 com diferentes frações volumétricas, com o objetivo de analisar os efeitos das diferentes composições química e estrutural das inclusões na resistividade elétrica das

amostras e comparar com os resultados das outras inclusões.

A Figura 4.24 apresenta os espectros de impedância de amostras de ZE18 com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de alumina com tamanho médio equivalente de 200  $\mu\text{m}$ . A adição de inclusões irregulares de alumina levou a uma redução da resistividade elétrica total de -35 e -26 para 1 e 5% vol, respectivamente, similar às amostras com inclusões irregulares de ZE18, e a um aumento de +47% para 15% vol. Apesar da alumina ser um material dielétrico e, conseqüentemente, apresentar maior resistividade que a ZE13, houve uma redução na resistividade para 1 e 5% vol de alumina, enquanto as amostras com as mesmas quantidades de inclusões de ZE13, tanto regulares quanto irregulares (Figura 4.1 e Figura 4.19), apresentaram um aumento.

Além disso, o aumento observado para 15% vol de alumina foi menor do que o das amostras com inclusões esféricas de ZE13 (Figura 4.1) e maior do que o de amostras com inclusões irregulares de ZE13 (Figura 4.19). Esses resultados indicam que os estados de tensão gerados nas amostras dependem mais da composição química do que o formato e a fração volumétrica das inclusões.

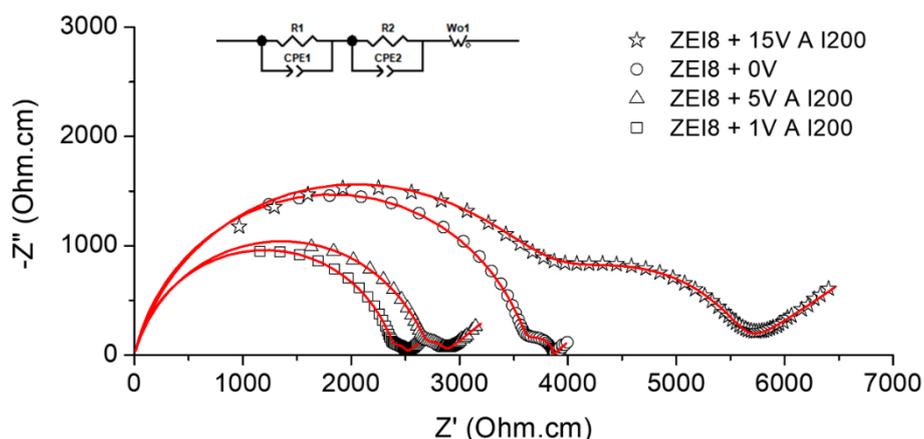


Figura 4.24 – Circuito equivalente e diagramas de Nyquist dos dados experimentais (símbolos) e ajustados (linhas) obtidos a 400°C para amostras de ZE18 com diferentes frações volumétricas (0, 1, 5 e 15% vol) de partículas irregulares de alumina de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

A Figura 4.25 apresenta os gráficos de Arrhenius para as contribuições do grão e do contorno de grão e para o processo de condução total das amostras com inclusões irregulares de alumina de 200  $\mu\text{m}$ . A Tabela 4.4 mostra as energias de ativação calculadas para cada contribuição. A Figura 4.26 e a Figura 4.27 apresentam as imagens de MEV das amostras com 1 e 15% vol de inclusões irregulares de alumina, respectivamente.

Tabela 4.4 - Valores de energia de ativação de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de alumina de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

<b>Energia de ativação (eV)</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Grão</b>	<b>Contorno de grão</b>	<b>Total</b>
ZEI8 + 0V	$1,03 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,01$
ZEI8 + 1V A I200	$0,99 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,01$
ZEI8 + 5V A I200	$1,00 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,01$
ZEI8 + 15V A I200	$1,01 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,01$

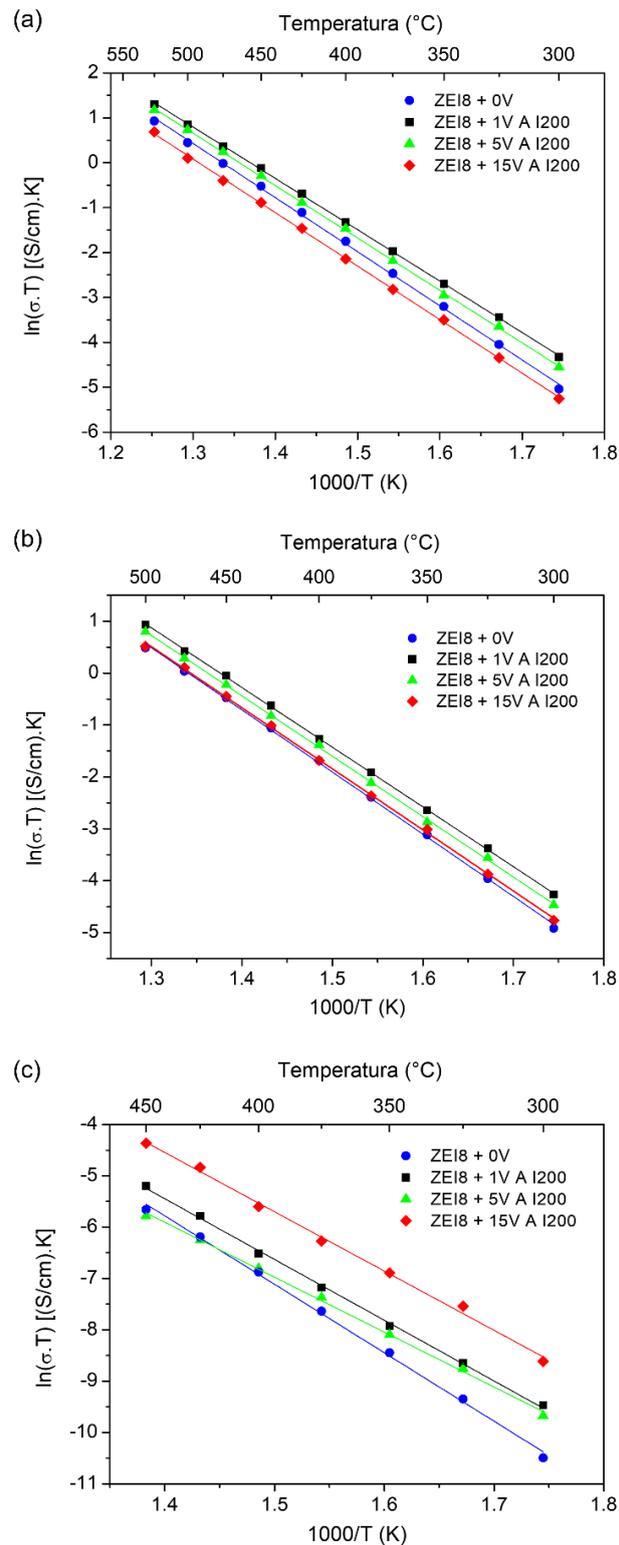


Figura 4.25 - Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total (a), do grão (b) e do contorno de grão microscópica (c) de amostras com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de alumina de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

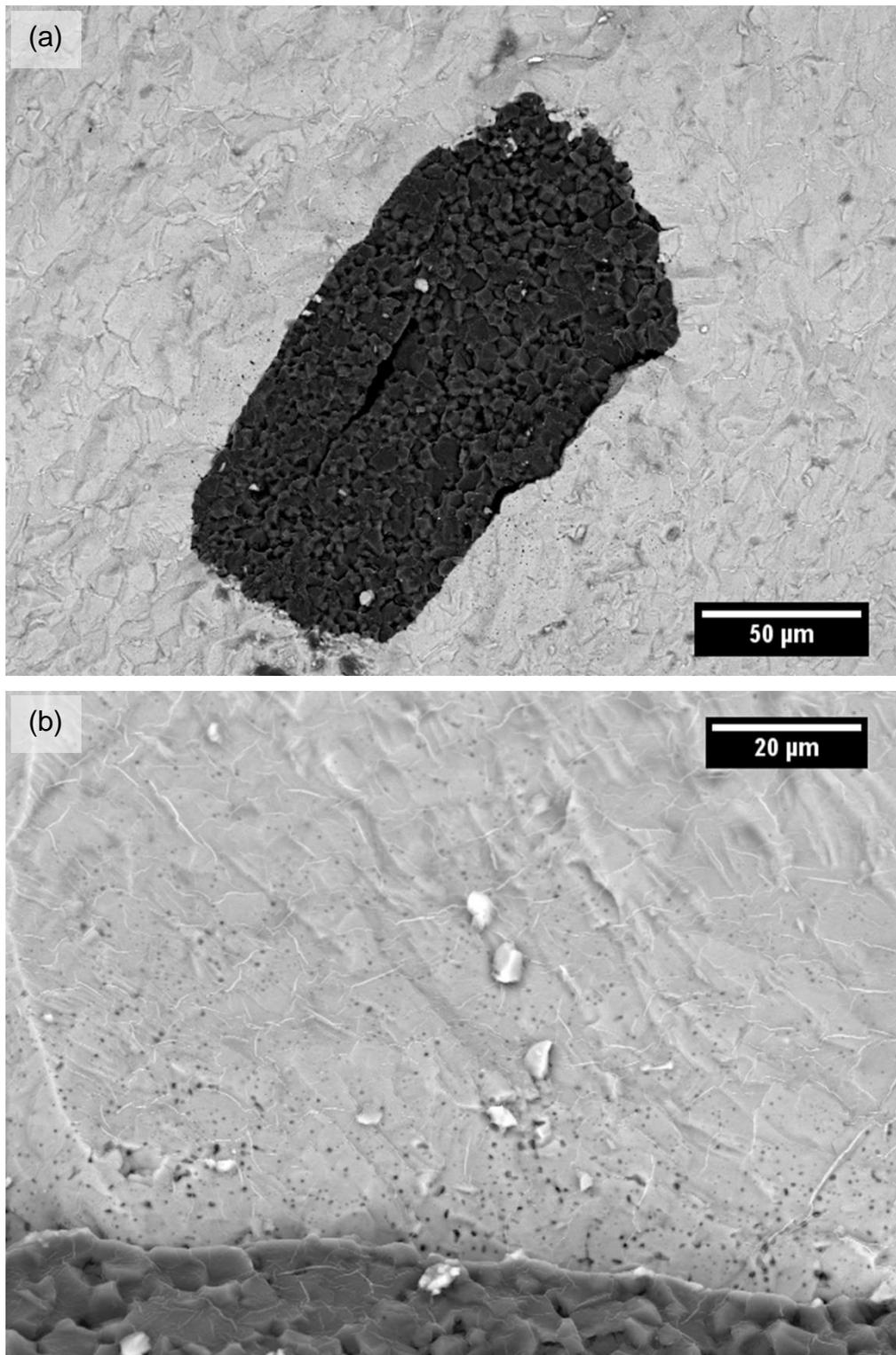


Figura 4.26 - Imagens de MEV (BSE) da superfície de fratura de amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de alumina sinterizada a 1500°C com menor (a) e maior ampliação (b).

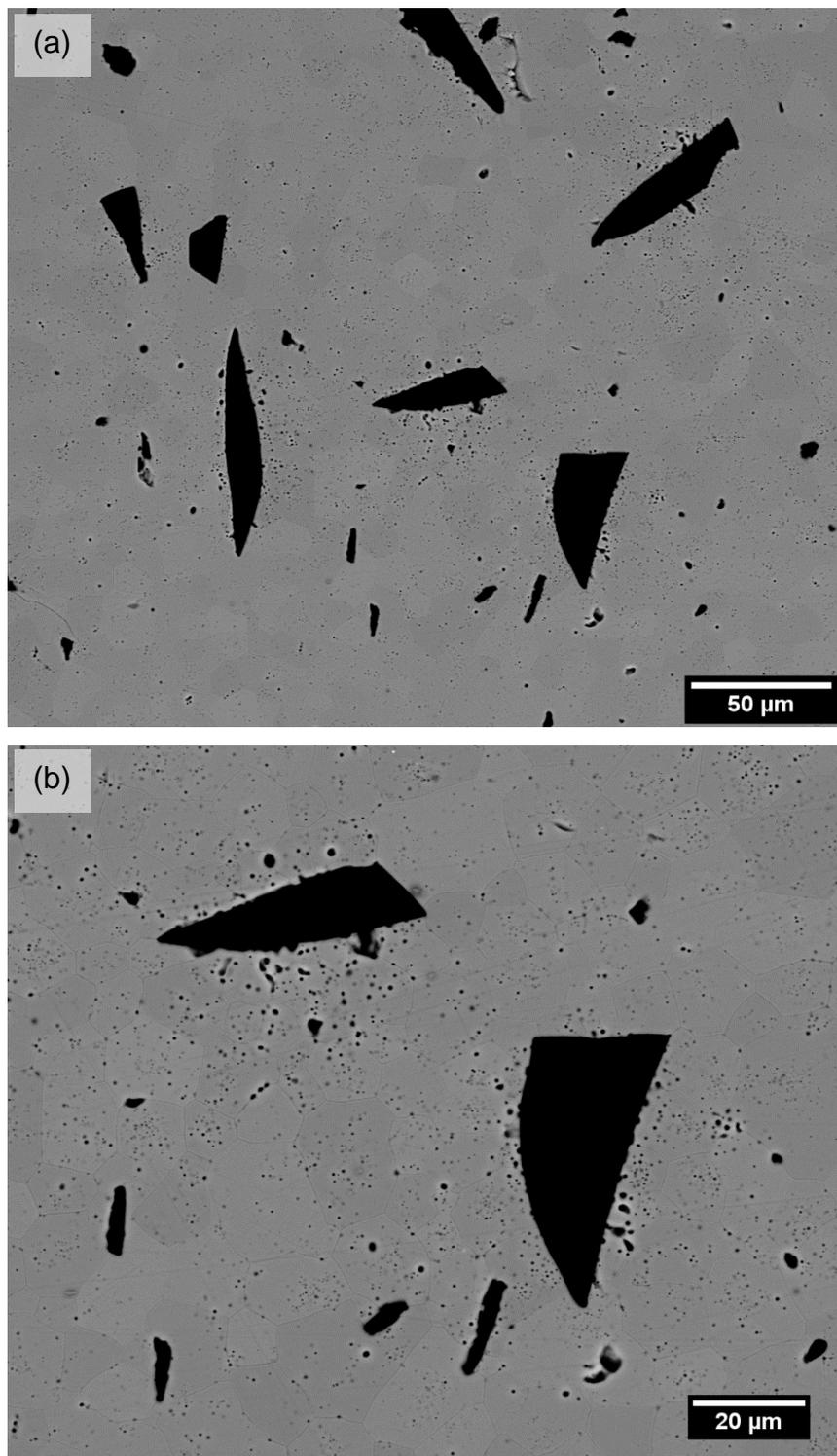


Figura 4.27 - Imagens de MEV (BSE) da seção polida e atacada termicamente de amostra de ZE18 com 15% vol de inclusões irregulares de alumina sinterizada a 1500°C: visão geral (a) e maior ampliação (b).

As curvas de condutividade total mostram a mesma tendência observada nos espectros de impedância (Figura 4.24), em que a condutividade das amostras com 1 e 5% vol de inclusões é maior do que a amostra sem inclusões, enquanto a da amostra com 15% vol é menor. As curvas de condutividade do grão são similares, mas com uma diferença em relação à amostra de 15% vol, que apresenta valores próximos aos da amostra sem inclusões. Os valores de energia de ativação refletem esses resultados. Já as curvas de condutividade dos contornos de grão e os respectivos valores de energia de ativação mostram novamente o efeito mais acentuado das tensões nos contornos.

É interessante notar que o semicírculo relativo aos contornos de grão do espectro de impedância da amostra com 15% vol de inclusões é muito maior do que o das outras amostras, mas a condutividade de contorno de grão microscópica dessa amostra é maior do que as outras. Essa diferença ocorre devido ao cálculo da condutividade de contorno de grão microscópica, que leva em conta as dimensões reais dos contornos e é capaz de verificar as verdadeiras mudanças que ocorrem neles [85], enquanto os espectros representam todas as contribuições presentes com base na geometria macroscópica da amostra.

Apesar da amostra com 15% vol apresentar a maior condutividade microscópica de contorno de grão de todas as amostras com inclusões de alumina e uma redução significativa na energia de ativação, essa contribuição não foi suficiente para contrabalancear os efeitos sentidos nos grãos, resultando em valores totais de condutividade menores do que a amostra sem inclusões.

A avaliação das imagens de MEV mostra que a evolução das microestruturas é similar ao que foi discutido anteriormente para as amostras com inclusões irregulares de ZrO<sub>2</sub>. Entretanto, não há o surgimento de defeitos do tipo trincas ou descolamentos mesmo para as amostras com 15% vol (Figura 4.27), o que pode estar relacionado ao fato de não haver adesão interfacial nenhuma entre a matriz e as inclusões (Figura 4.26) e à questão da diferença de CET, como discutido anteriormente, sendo que no caso da

alumina é menor do que o da matriz. Além disso, a alumina apresenta um módulo elástico muito maior do que o da ZEI8, o que pode contribuir para aliviar e distribuir melhor as tensões excessivas na matriz, de forma similar ao processo de *stress-shielding*, que ocorre em implantes ósseos.

### 4.3 Caracterização física

Todas as amostras a verde, independente da presença de inclusões, apresentaram um valor de densidade relativa na faixa de  $51 \pm 1\%$  da densidade teórica, indicando que, comparativamente, as diferenças observadas na microestrutural e no comportamento de densificação das amostras com inclusões estão mais fortemente relacionadas aos estados de tensão desenvolvidos durante a sinterização do que diferenças de empacotamento das partículas da matriz nas regiões próximas às inclusões, de forma similar a resultados da literatura [68-70,75].

A Figura 4.28 apresenta a densidade relativa em função da fração volumétrica de inclusões de todas as amostras. As inclusões irregulares de ZEI3 e ZEI8 causaram uma redução crescente da densidade final para frações volumétricas maiores que 1% vol, o que pode estar relacionado com a maior quantidade de defeitos observados nas microestruturas dessas amostras, como apresentado anteriormente. Por outro lado, as inclusões irregulares de alumina e as esféricas de ZEI3, as quais levaram à formação de menos ou poucos defeitos, proporcionalmente, não apresentaram o mesmo efeito na densidade.

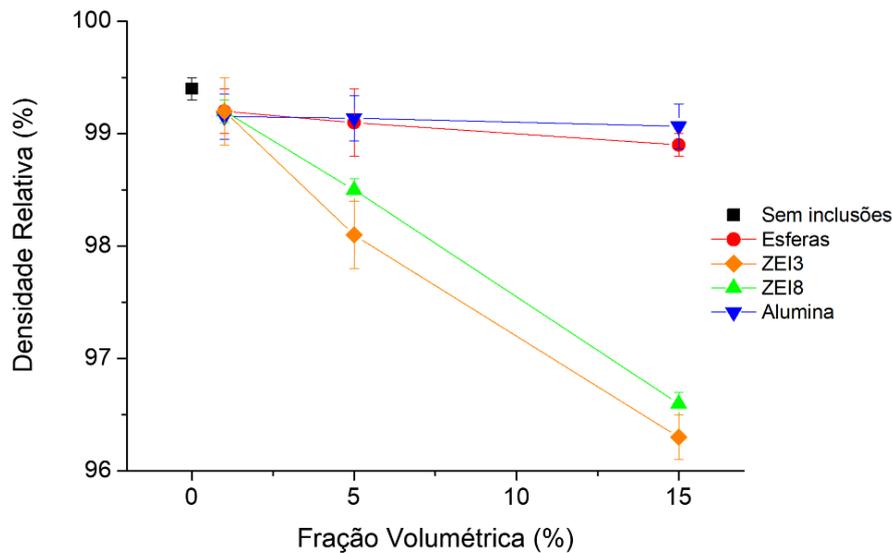


Figura 4.28 - Densidade relativa de amostras sinterizadas a 1500°C em função da fração volumétrica de inclusões regulares esféricas (ZE13) e irregulares (ZE13, ZE18 e alumina).

A Figura 4.29 e a Figura 4.30 apresentam as retrações linear e volumétrica, respectivamente, em função da fração volumétrica de inclusões para todas as amostras. A retração no sentido do diâmetro da pastilha de todas as amostras apresentou uma redução linear em função do aumento da quantidade de inclusões, o que é esperado, tendo em vista que as inclusões não apresentam retração durante a sinterização e o aumento da fração volumétrica também leva à formação da rede rígida, o que aumenta a interação entre as inclusões e contribui para que a retração efetiva seja menor.

Por outro lado, a retração linear no sentido da espessura não apresentou o mesmo comportamento para todas as inclusões. Diferente das amostras com inclusões de ZE13, as com inclusões irregulares de ZE18 e de alumina apresentaram um aumento em função da fração volumétrica, o qual foi suficiente para compensar a redução no sentido do diâmetro e manter a retração volumétrica constante para essas amostras (Figura 4.30).

A quantidade de inclusões ao longo da espessura é proporcionalmente menor do que ao longo do diâmetro das pastilhas, o que faz com que a contribuição das inclusões e o efeito da rede rígida na queda da retração também sejam menores. Esse cenário ajudaria a explicar situações em que a

queda fosse pequena ou não existente. No entanto, as grandes variações observadas podem ter ocorrido devido às diferenças de CET e de adesão com a matriz das inclusões.

As inclusões de ZEI3 apresentam alguma adesão com a matriz e a maior expansão térmica, o que pode ter compensado a menor quantidade de inclusões e impedido a retração da espessura de forma mais efetiva. Inversamente, no caso das inclusões de ZEI8, apesar de haver grande adesão, a expansão térmica é menor, e para as inclusões de alumina, o CET é o menor de todos e não há adesão. Assim, a retração da matriz no sentido da espessura é menos afetada na presença de inclusões de ZEI8 e de alumina, respectivamente, o que também explica a maior retração volumétrica de amostras com alumina em relação às com ZEI8.

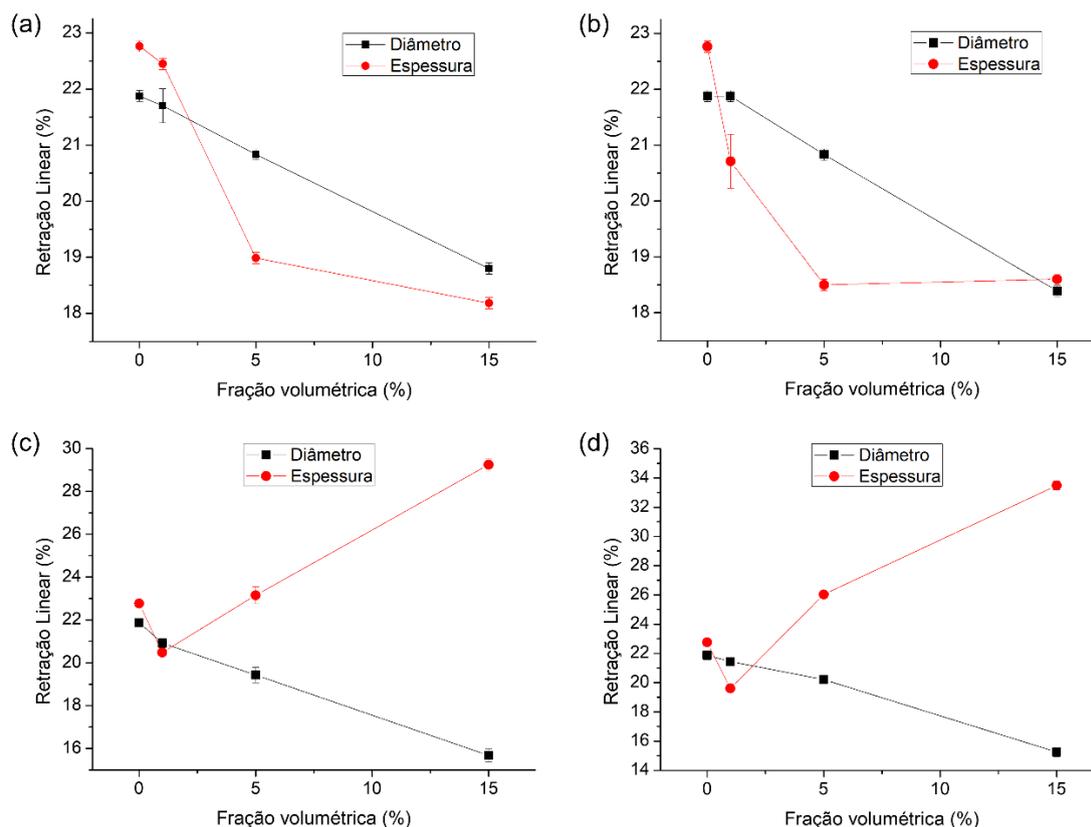


Figura 4.29 - Retração linear calculada no sentido do diâmetro e da espessura das pastilhas de amostras sinterizadas a 1500°C em função da fração volumétrica de inclusões regulares de ZEI3 (a) e irregulares de ZEI3 (b), de ZEI8 (c) e de alumina (d).

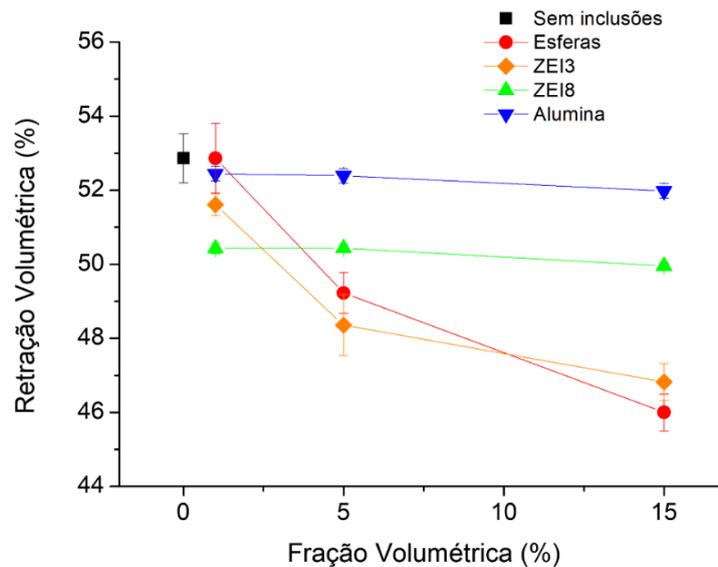


Figura 4.30 - Retração volumétrica de amostras sinterizadas a 1500°C em função da fração volumétrica de inclusões regulares (ZEI3) e irregulares (ZEI3, ZEI8 e alumina).

#### 4.4 Caracterização estrutural

As amostras de ZEI8 com inclusões irregulares de ZEI8 de 200  $\mu\text{m}$  de tamanho médio relativo apresentaram a maior redução de resistividade elétrica (Figura 4.10) e foram selecionadas para serem caracterizadas estruturalmente a fim de correlacionar os resultados e as discussões das caracterizações elétrica e microestrutural com os possíveis estados de tensão residual das amostras.

A Figura 4.31 mostra os resultados da análise de tensões residuais pelo método de  $\text{sen}^2\psi$ . A amostra sem inclusões apresenta uma variação muito pequena e linear da distância interplanar do pico (044), o qual se encontra entre 115 e 118° em  $2\theta$ , em função da inclinação da amostra ( $\text{sen}^2\psi$ ), indicando a ausência de tensões residuais significantes. As amostras com 1 e 5 % vol de inclusões apresentam uma variação não linear mas uniforme em função da inclinação da amostra, o que significa que as deformações sentidas em diferentes direções do material não são nulas e são diferentes entre si ( $\epsilon_{13} \neq \epsilon_{23} \neq 0$ ), indicando a presença de tensões residuais. Já as amostras com 15% vol apresentam uma variação irregular, indicando a presença de um

estado não homogêneo de tensão-deformação dentro do material [87].

A Figura 4.32 e a

Tabela 4.5 apresentam os resultados do método de extrapolação de Nelson-Riley, o qual foi usado para determinar os parâmetros de rede com o menor erro possível. A amostra com 1% vol de inclusões apresenta praticamente o mesmo valor de parâmetro de rede que a amostra sem inclusões, ou seja, as retas dessas amostras apresentam o mesmo valor de intercepto do eixo  $y$ , entretanto, as inclinações são diferentes, o que pode ser reflexo dos diferentes estados de tensão-deformação das amostras. As maiores diferenças para os valores de parâmetro de rede são observadas para as amostras com 5 e 15% vol de inclusões, as quais apresentam variação positiva e negativa, respectivamente, quando comparadas com a amostra sem inclusões. Esses resultados mostram que a adição de inclusões gerou estados de tensão-deformação capazes de afetar a estrutura cristalina das amostras, além das propriedades elétricas e da microestrutura, como discutido anteriormente.

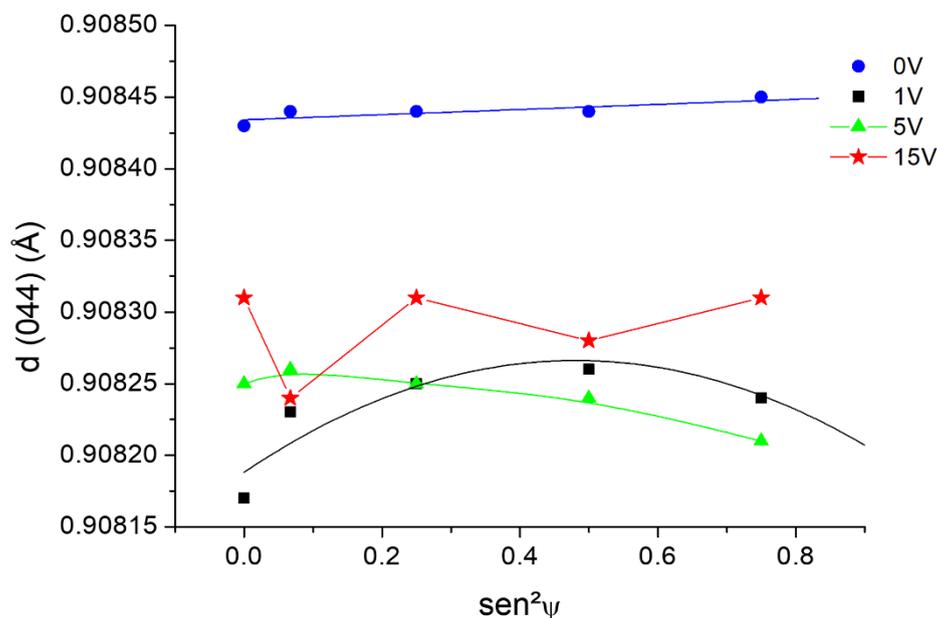


Figura 4.31 - Variação da distância interplanar referente ao pico de difração (044) em função de  $\text{sen}^2\psi$  de amostras de ZEI8 com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZEI8 de 200  $\mu\text{m}$  sinterizadas a 1500°C.

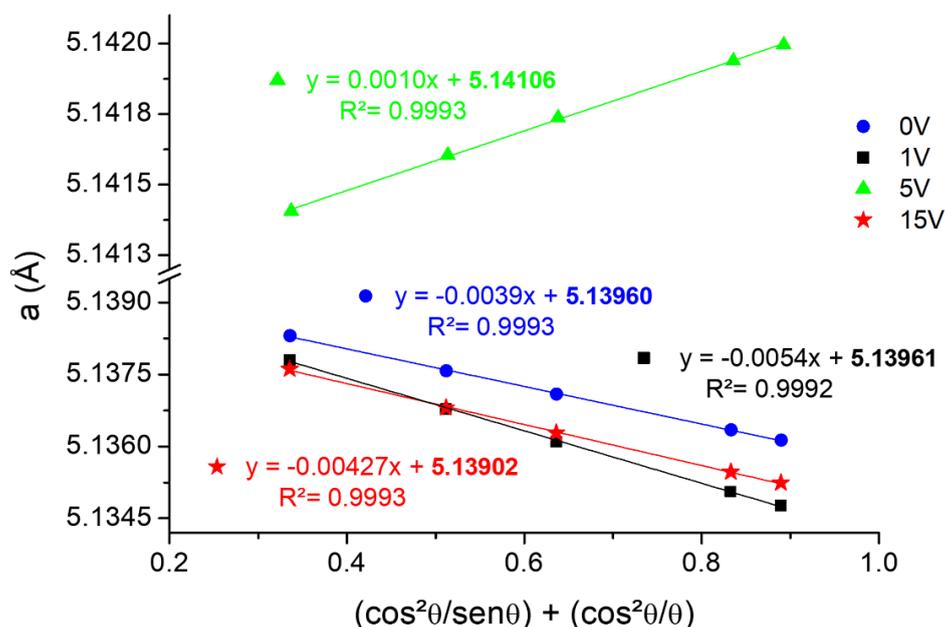


Figura 4.32 - Gráficos da função de Nelson-Riley para amostras de ZE18 com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200 µm sinterizadas a 1500°C.

Tabela 4.5 - Valores de parâmetro de rede calculados usando o método de extrapolação de Nelson-Riley de amostras de ZE18 com 0, 1, 5 e 15% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200 µm sinterizadas a 1500°C.

<b>Amostra</b>	<b>Parâmetro de Rede (Å)</b>
ZE18 + 0V	5,13960 ± 0,00004
ZE18 + 1V C I200	5,13961 ± 0,00005
ZE18 + 5V C I200	5,14106 ± 0,00001
ZE18 + 15V C I200	5,13902 ± 0,00004

#### 4.5 Teste de desempenho de célula unitária

A amostra de ZE18 com 1% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200  $\mu\text{m}$  apresentou a maior redução de resistividade elétrica (Figura 4.10) de todas as amostras com inclusões, de forma que essa condição foi selecionada para ser testada nas condições de operação de células a combustível junto a uma amostra sem inclusões, para fins de comparação.

A Figura 4.33 apresenta os resultados dos testes das células unitárias, em que é possível notar que o aumento da condutividade elétrica obtido pela adição de inclusões é traduzido efetivamente em um aumento no desempenho comparado à amostra sem inclusão. O aumento de desempenho foi de cerca de 33%, que é próximo do aumento de 36% obtido para a condutividade elétrica total, considerando as possíveis perdas devido às diferentes polarizações que ocorrem no eletrólito e nos eletrodos, principalmente em uma temperatura tão baixa quanto 400°C. Além disso, a amostra com inclusões apresentou maior potencial em circuito aberto do que a amostra sem inclusões (0,83 > 0,70 V). Esses resultados confirmam todas as análises apresentadas anteriormente.

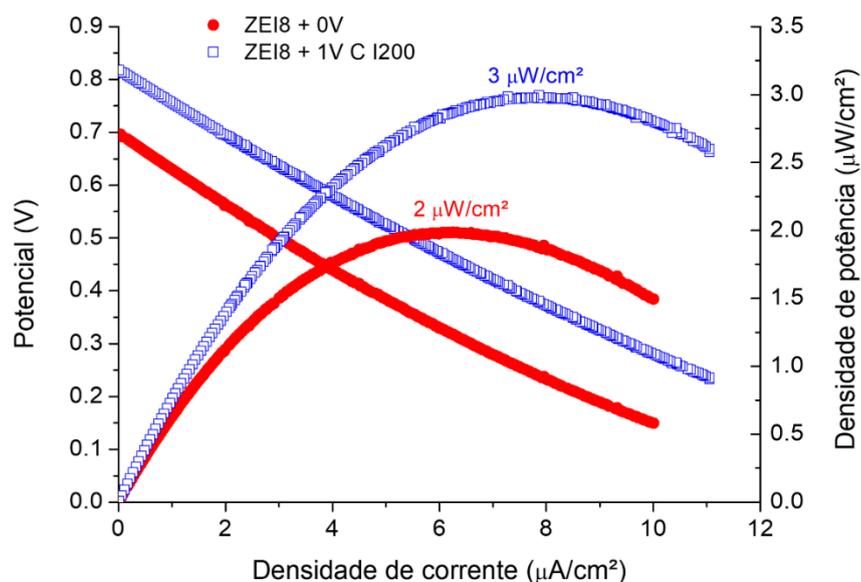


Figura 4.33 - Curvas de polarização obtidas a 400°C de células unitárias simétricas de ZE18 com 0 e 1% vol de inclusões irregulares de ZE18 de 200  $\mu\text{m}$  com eletrodos de Pt.

## 4.6 Simulação computacional

Simulações computacionais fornecem uma ferramenta poderosa para investigar as complexidades do processo de sinterização de forma mais realista, comparado às simplificações dramáticas adotadas nos modelos analíticos. Os modelos usados nas simulações podem ser divididos em três categorias principais, as quais dependem da escala de tamanho usada: atômica, partícula e contínua. Modelos baseados na escala atômica ou de partículas apresentam certas limitações técnicas, pois exigem longos tempos e grande capacidade de computação, de forma que as simulações são limitadas a poucas partículas ou a sistemas em duas dimensões [103].

Na escala contínua, o compacto a verde é tratado como um sólido contínuo, e o método de elementos finitos é usado para prever o comportamento macroscópico do corpo poroso durante a sinterização. É possível fornecer à maioria dos softwares comerciais leis constitutivas ou as próprias informações do material a fim de obter previsões para a densidade, tamanho de grão, campo de tensão e campo de deformação do compacto durante todo o processo de sinterização. A modelagem em nível contínuo é particularmente útil para analisar a sinterização de sistemas complexos, como compósitos e sistemas sujeitos a tensões não uniformes [103].

Nesse trabalho, simulações computacionais baseadas no método dos elementos finitos e na modelagem em nível contínuo foram realizadas empregando os modelos tridimensionais descritos na Figura 3.3 e as informações e propriedades dos materiais obtidas experimentalmente (Figura 3.4 e Figura 3.5).

### 4.6.1 Inclusões esféricas

A Figura 4.34 esquematiza os valores calculados das maiores tensões desenvolvidas na matriz em diferentes momentos do processo de sinterização para o modelo de uma matriz cúbica com aresta de 1 mm de ZE18 com apenas uma inclusão esférica de ZE18 com diâmetro de 150  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.35 apresenta a seção transversal do modelo em que apenas a matriz é visível e a distribuição de tensões calculadas no auge da sinterização (Momento 2 da

Figura 4.34). A Tabela 4.6 mostra os valores das tensões máximas para as diferentes inclusões ao longo da sinterização.

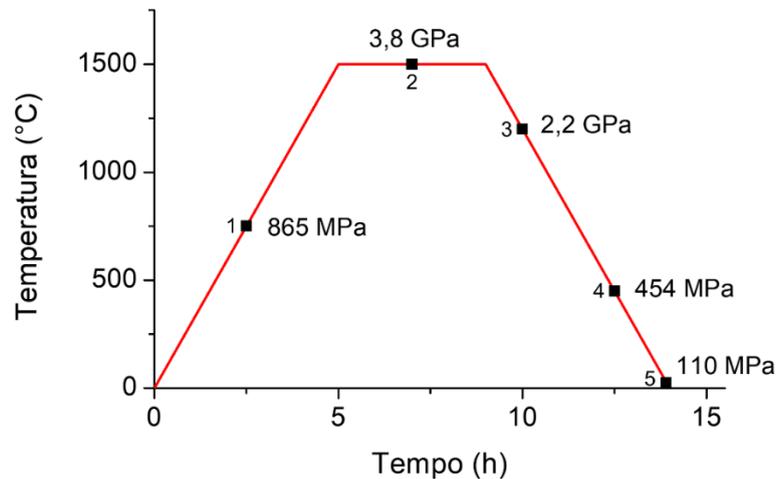


Figura 4.34 - Esquema da curva de sinterização com os valores calculados na simulação das maiores tensões desenvolvidas na matriz de ZE18 com apenas uma inclusão esférica de ZE18.

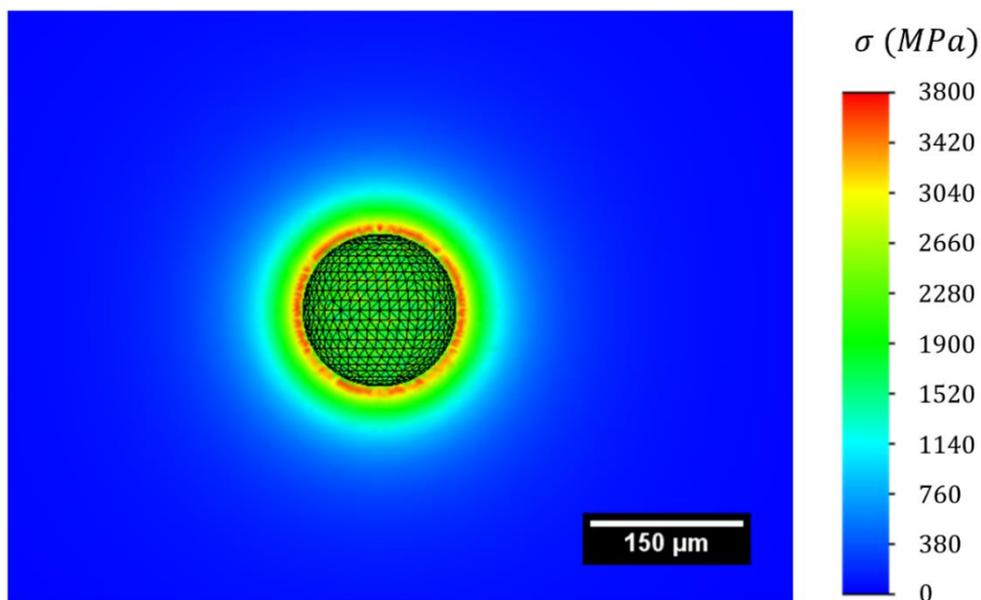


Figura 4.35 - Resultados da simulação computacional para o modelo com apenas uma inclusão esférica: distribuição de tensões na matriz ao redor da inclusão no Momento 2 (vista da seção transversal sem a inclusão).

Tabela 4.6 - Valores das tensões máximas desenvolvidas na matriz em diferentes momentos do processo de sinterização para o modelo com apenas uma inclusão esférica de diferentes materiais.

<b>Momento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tensão (MPa)</b>		
		<b>ZEI3</b>	<b>ZEI8</b>	<b>Alumina</b>
1	750	681	865	865
2	1500	3703	3766	4782
3	1200	1967	2150	2491
4	450	481	454	676
5	25	370	109	196

Inicialmente, os resultados da simulação mostram que, para inclusões esféricas, as tensões surgem na matriz ao redor da inclusão com uma distribuição radial e um gradiente de intensidade tangencial, como descrito na literatura (Figura 2.7). A distribuição apresentada na Figura 4.35 é similar para todas as inclusões e ao longo de todo o processo de sinterização, sendo que apenas a intensidade das tensões e o gradiente tangencial variam em função das propriedades do material da inclusão e da temperatura (Tabela 4.6).

As tensões surgem logo no começo da sinterização e alcançam um valor máximo durante o período isotérmico na temperatura máxima. Após o auge, ocorre um processo de relaxação em que as tensões diminuem ao longo do resfriamento. No entanto, as tensões não são nulas mesmo a temperatura ambiente, indicando a presença de tensões residuais. Além disso, a ordem de grandeza das tensões calculadas nas simulações computacionais é equivalente à de tensões medidas experimentalmente por técnica de difração de nêutrons em compósitos alumina/zircônia [108].

É possível ver que as propriedades termomecânicas de cada inclusão afetam o desenvolvimento e evolução das tensões de forma diferente (Tabela 4.6). As tensões induzidas pelas inclusões de ZEI3 são as menos intensas ao longo da sinterização, mas, a temperatura ambiente, o oposto é observado, o

que pode estar relacionado com o maior CET do material, como discutido anteriormente. A expansão térmica da inclusão submete a matriz à compressão e contribui para compensar as tensões de tração oriundas da sinterização restringida, de forma que quanto maior for o CET, maior será esse efeito. Por outro lado, durante o resfriamento, a inclusão com maior CET apresenta a maior retração, o que faz com que a matriz seja submetida a tração, se houver ligação entre matriz e inclusão, aumentando a intensidade da tensão residual. Os resultados das simulações retratam esse efeito, uma vez que os todos os componentes são tratados como unidos nos modelos usados.

É interessante notar que, de acordo com a simulação, as tensões de maior intensidade surgem ao redor da inclusão a uma distância que varia entre 5 e 8  $\mu\text{m}$  da interface matriz/inclusão, que coincide com a distância de maior incidência de defeitos observados nas microestruturas das amostras com inclusões esféricas (Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6), como ilustra a Figura 4.36, mostrando o acordo entre simulação e resultados experimentais e corroborando com as análises apresentadas anteriormente.

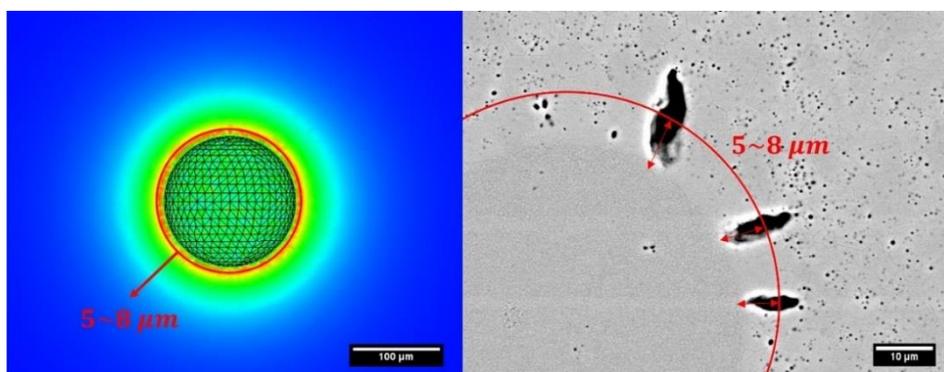


Figura 4.36 - Comparação esquemática entre os resultados da simulação e os resultados experimentais para inclusões esféricas.

#### 4.6.2 Efeito da razão de aspecto das inclusões

A Figura 4.37 esquematiza os valores calculados das maiores tensões desenvolvidas na matriz em diferentes momentos do processo de sinterização para o modelo de uma matriz cúbica com aresta de 1 mm de ZE18 com apenas uma inclusão cilíndrica de ZE18 com comprimento de 150  $\mu\text{m}$  e diâmetro da

base de 50  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.38 apresenta a seção transversal do modelo em que apenas a matriz é visível e a distribuição de tensões calculadas no auge da sinterização (Momento 2 da Figura 4.37). A

Tabela 4.7 mostra os valores das tensões máximas para as diferentes inclusões ao longo da sinterização.

É possível observar que, novamente, a distribuição das tensões calculada na simulação para inclusões com razão de aspecto maior que 1 (Figura 4.38) é similar às previsões da literatura (Figura 2.21 a), em que tensões de tração surgem ao longo da inclusão, enquanto as extremidades são sujeitas a tensões de compressão de menor intensidade. Além disso, a presença de cantos vivos nas inclusões faz com que as tensões desenvolvidas na matriz sejam acentuadas significativamente.

Esses resultados mostram que inclusões não esféricas podem contribuir de forma mais efetiva para o fenômeno de sinterização diferencial, devido às próprias diferenças na distribuição das tensões ao redor da inclusão, e também para a formação da rede rígida (Figura 2.21 b). Portanto, os efeitos ao longo da matriz podem ser mais intensos, o que ajuda a explicar as diferenças observadas entre os resultados das propriedades elétricas de inclusões esféricas e irregulares, além das diferenças entre os resultados de inclusões irregulares de diferentes composições.

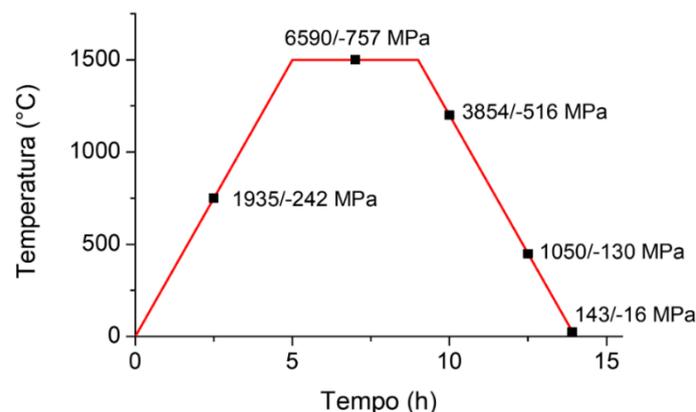


Figura 4.37 - Esquema da curva de sinterização com os valores calculados na simulação das tensões máximas de tração e de compressão desenvolvidas na matriz de ZE18 com apenas uma inclusão cilíndrica de ZE18.

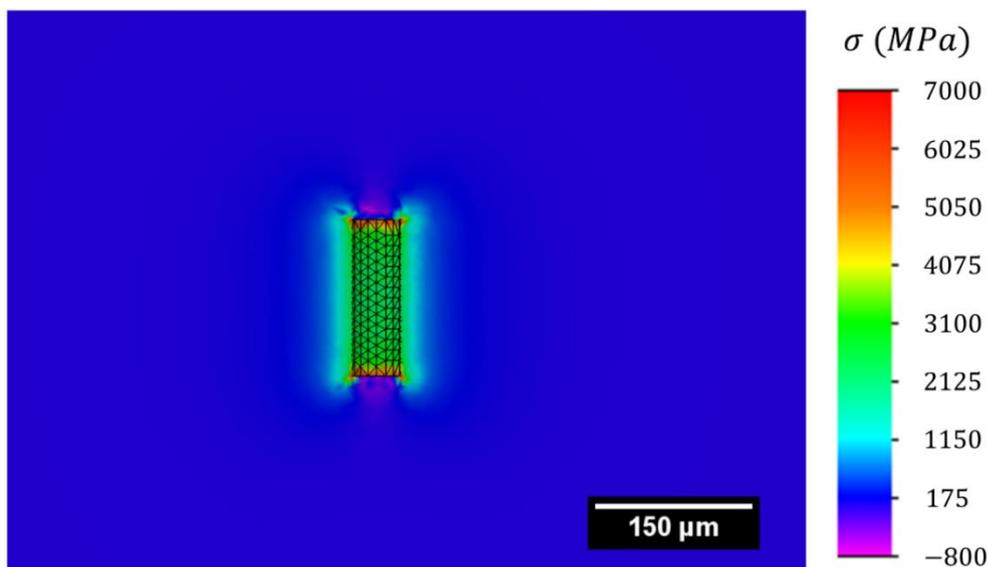


Figura 4.38 - Resultados da simulação computacional para o modelo com apenas uma inclusão cilíndrica: distribuição de tensões na matriz ao redor da inclusão no Momento 2 (vista da seção transversal sem a inclusão).

Tabela 4.7 - Valores das tensões máximas de tração e de compressão desenvolvidas na matriz em diferentes momentos do processo de sinterização para o modelo com apenas uma inclusão cilíndrica de diferentes materiais.

Momento	Temperatura (°C)	Tensão (MPa)		
		ZEI3	ZEI8	Alumina
1	750	1605/-201	1935/-242	2508/-287
2	1500	6474/-736	6590/-757	9585/-1142
3	1200	3560/-475	3854/-516	5108/-663
4	450	800/-91	1050/-130	1350/-143
5	25	307/-2	143/-16	148/-24

A Figura 4.39 ilustra a comparação entre a simulação e os resultados experimentais para inclusões cilíndricas, em que, novamente, é possível notar um bom acordo entre os resultados obtidos.

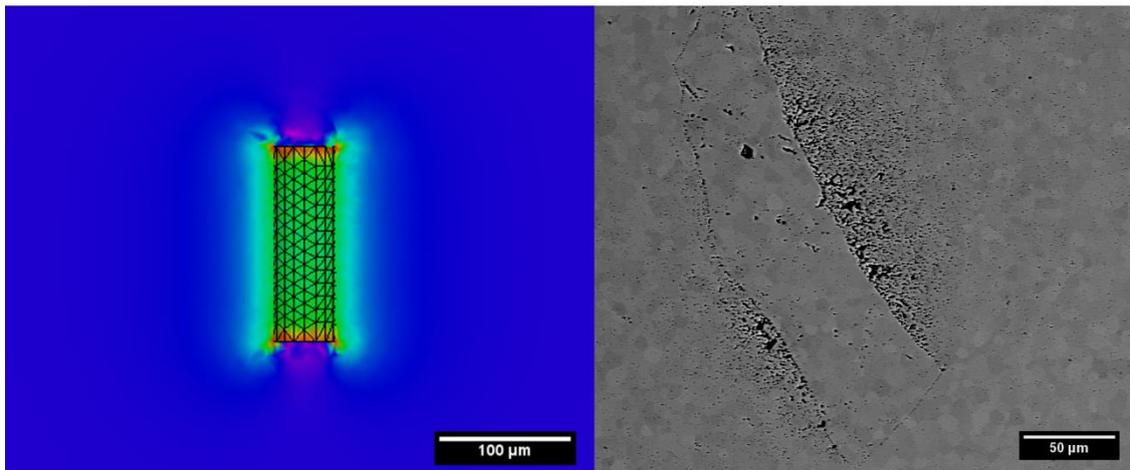


Figura 4.39 - Comparação entre os resultados da simulação e os resultados experimentais para inclusões cilíndricas.

#### 4.6.3 Efeito da fração volumétrica de inclusões

O efeito da fração volumétrica das inclusões foi avaliado nas simulações usando modelos com 4 inclusões esféricas de tamanho fixo em matrizes de diferentes tamanhos. A Figura 4.40 e a Figura 4.41 apresentam os resultados das simulações para os modelos de matriz cúbica de ZE18 com arestas de 1 e 0,5 mm, respectivamente, com 4 inclusões esféricas de ZE18 com 150  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

É possível notar que as distribuições das tensões ao redor das inclusões são similares ao caso em que há apenas uma inclusão, no entanto, a maior fração volumétrica faz com que haja interação entre os gradientes de intensidade das tensões de cada inclusão, resultando em regiões sujeitas a tensões de compressão. Esses resultados demonstram a formação da rede rígida e o efeito da sinterização diferencial na amostra, e mostram que esse efeito é mais acentuado quanto maior for a fração volumétrica, o que é visível ao se comparar as tensões máximas de compressão da Figura 4.40 (-20 MPa) e da Figura 4.41 (-200 MPa).

Esse cenário indica que as interações entre tensões ao longo da matriz podem ser mais efetivas na presença de inclusões irregulares, considerando a maior intensidade das tensões, mesmo para frações volumétricas baixas, de forma que as tensões residuais sejam maiores, o que também corrobora com

as diferenças observadas entre os resultados das propriedades elétricas de inclusões esféricas e irregulares, e com as diferenças entre os resultados de inclusões irregulares de diferentes composições.

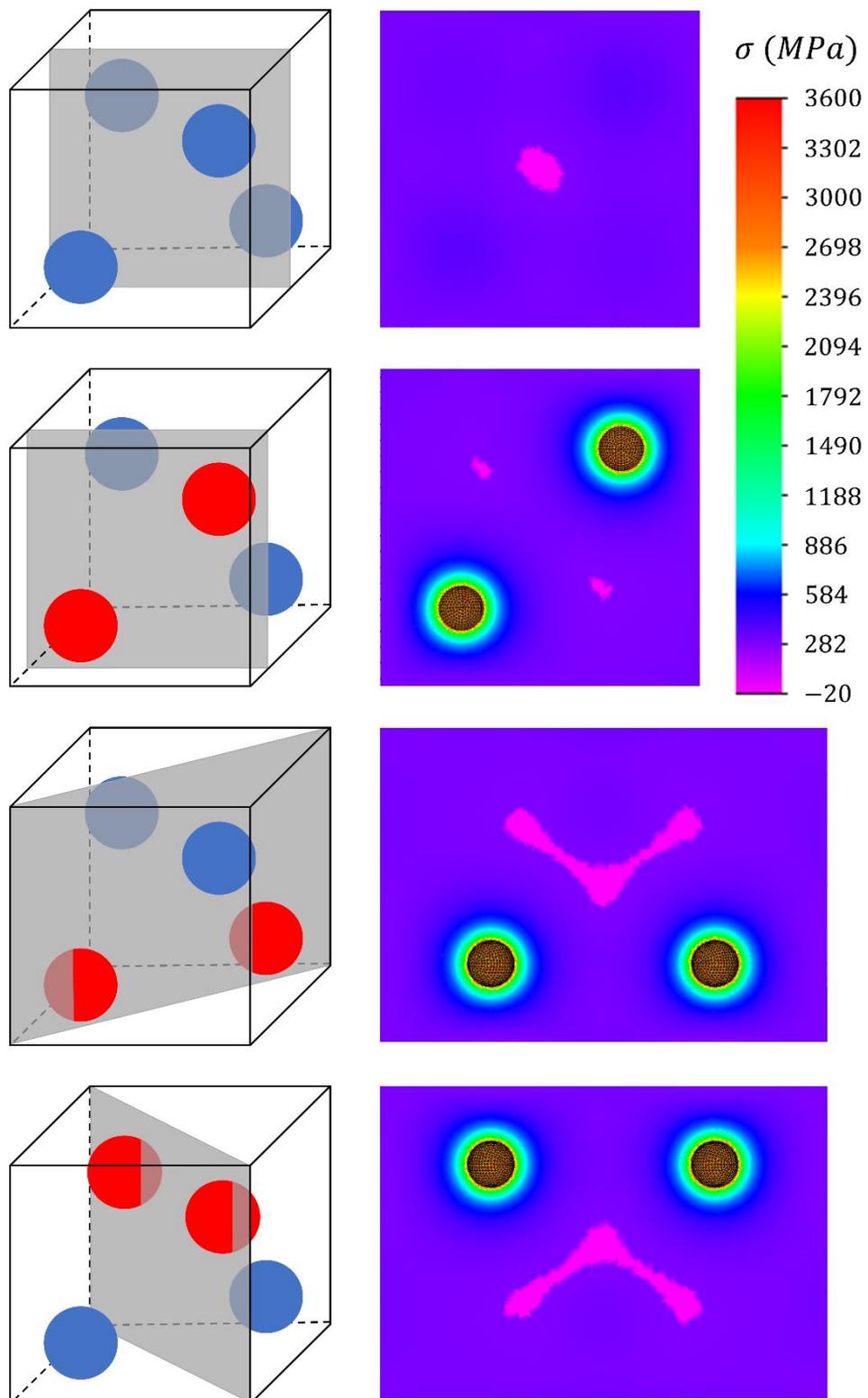


Figura 4.40 - Resultados da simulação computacional para o modelo com 4 inclusões esféricas em matriz grande: distribuição de tensões na matriz na seção transversal de diferentes planos.

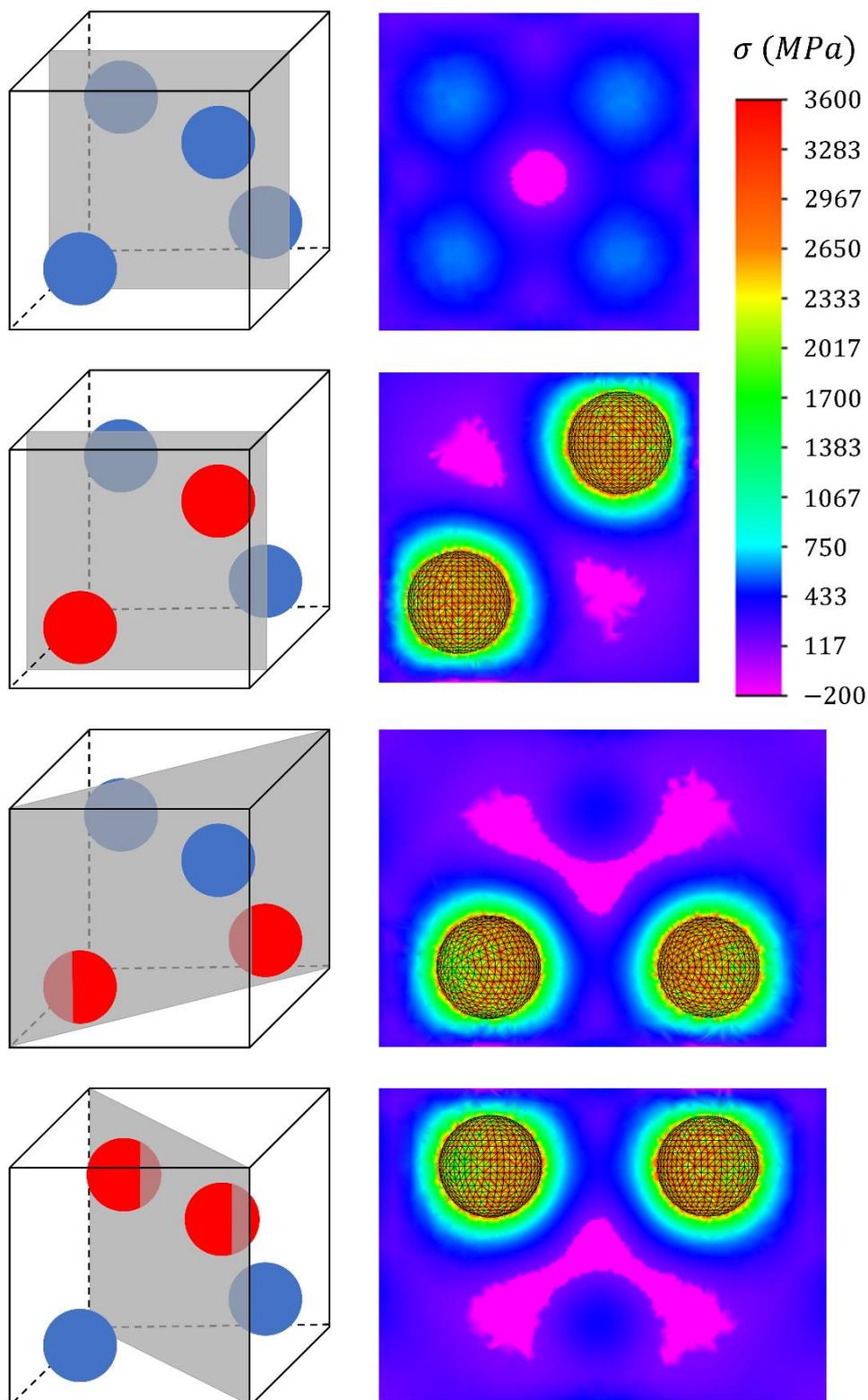


Figura 4.41 - Resultados da simulação computacional para o modelo com 4 inclusões esféricas em matriz pequena: distribuição de tensões na matriz na seção transversal de diferentes planos.

A modelagem em nível contínuo é útil para prever o comportamento macroscópico do corpo poroso durante a sinterização ao tratar o compacto a verde como um sólido contínuo. No entanto, essas condições não permitem que a simulação seja capaz de prever e avaliar a evolução microestrutural da matriz durante a densificação e o crescimento de grãos e seus possíveis efeitos no desenvolvimento das tensões e consequentes efeitos nas propriedades elétricas. Portanto, é importante salientar que os resultados das simulações são úteis para explicar de forma geral o desenvolvimento e evolução das tensões e as tendências em função da composição das inclusões e da temperatura, mas não são absolutos e apresentam limitações técnicas. O melhor cenário é o que combina resultados de simulações com resultados experimentais a fim de facilitar e/ou aprofundar o entendimento de um dado fenômeno, como foi feito nesse trabalho.

## 5 CONCLUSÕES

Individualmente, ou em situações em que a fração volumétrica é baixa ( $\emptyset \leq 1\%$ ), inclusões esféricas induzem a formação uniforme de tensões de tração na matriz, enquanto inclusões irregulares contribuem para o surgimento heterogêneo de tensões de tração e de compressão na matriz, devido à presença de cantos vivos e a razões de aspectos maiores que a unidade.

Em casos em que a fração volumétrica é maior ( $\emptyset > 1\%$ ), interações entre inclusões ocorrem e levam à formação de uma rede rígida, acentuando os efeitos da sinterização diferencial e a intensidade das tensões, o que, em geral, afeta negativamente a condutividade elétrica, devido a maior influência de tensões de compressão na matriz.

De forma geral, o efeito do tamanho das inclusões na condutividade elétrica depende da fração volumétrica, sendo que quanto menor o tamanho, maior a concentração necessária para que sejam observados efeitos positivos, e para tamanhos maiores o inverso é válido.

As composições química e estrutural das inclusões, e as propriedades termomecânicas decorrentes, também afetam o desenvolvimento de tensões, de forma que efeitos positivos na condutividade elétrica são observados para inclusões com CET menores que a matriz. Nesses casos, a adesão interfacial entre inclusão e matriz não afeta a condutividade elétrica, independente da adesão interfacial ser grande (ZEI8) ou inexistente (alumina). Já nos casos em que o CET da inclusão é maior do que o da matriz, a presença de adesão contribui para gerar estados heterogêneos de tensão na matriz e afetam negativamente a condutividade elétrica.

Por fim, o teste de célula unitária mostrou que o aumento observado na condutividade elétrica, o qual foi obtido pelo efeito de tensões residuais oriundas da adição de inclusões rígidas na matriz de ZEI8, pode ser traduzido efetivamente em uma melhora significativa de desempenho do material em condições similares às de operação de CaCOS.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho e com o intuito de esclarecer alguns pontos que ficaram em aberto, são propostas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Investigação estrutural por Espectroscopia micro-Raman para avaliar a distribuição e estimar a ordem de grandeza de tensões residuais e avaliar a estabilidade da estrutura cúbica da ZEI sob tensão.
- Investigar o envelhecimento de amostras auto tensionadas nas condições de operação de CaCO<sub>3</sub> a fim de avaliar a ocorrência de mecanismos de relaxação de tensões com efeitos prejudiciais para a condutividade elétrica.
- Avaliar o efeito de inclusões rígidas de diferentes composições químicas na condutividade elétrica, tendo em vista diferentes propriedades termomecânicas e diferentes efeitos de adesão interfacial.
- Validação e refinamento das simulações computacionais empregando as mesmas condições de cálculo para diferentes matrizes cerâmicas com inclusões rígidas.
- Avaliar o efeito das tensões residuais geradas por meio da adição de inclusões rígidas nas propriedades de elétricas de outros materiais cerâmicos semicondutores.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IEA "World Energy Outlook 2016," Paris, France DOE/EIA-0484(2016), 2016.
- [2] TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.GORINI, R.: "Matriz energética brasileira: uma prospectiva" *Novos Estudos - CEBRAP*, pp. 47-69, 2007.
- [3] WACHSMAN, E. D.; MARLOWE, C. A.LEE, K. T.: "Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy" *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5498-5509, 2012.
- [4] DINCER, I.: "Renewable energy and sustainable development: a crucial review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, pp. 157-175, 2000.
- [5] ARUNACHALAM, V. S.FLEISCHER, E. L.: "The Global Energy Landscape and Materials Innovation" *MRS Bulletin*, vol. 33, pp. 264-288, 2011.
- [6] MINH, N. Q.TAKAHASHI, T.: *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Oxford, Elsevier Science Ltd, 1995.
- [7] ANDÚJAR, J. M.SEGURA, F.: "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [8] KORDESCH, K.SIMADER, G.: *Fuel Cells: and Their Applications*, VCH Publications, 1996.
- [9] ORMEROD, R. M.: "Solid oxide fuel cells" *Chemical Society Reviews*, vol. 32, pp. 17-28, 2003.
- [10] IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A.HERBSTTRITT, D.: "Materials and technologies for SOFC-components" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1805-1811, 2001.
- [11] MOGENSEN, M.; JENSEN, K. V.; JØRGENSEN, M. J.PRIMDAHL, S.: "Progress in understanding SOFC electrodes" *Solid State Ionics*, vol. 150, pp. 123-129, 2002.
- [12] WACHSMAN, E. D.LEE, K. T.: "Lowering the temperature of solid oxide fuel cells" *Science*, vol. 334, pp. 935-939, Nov 18 2011.
- [13] WACHSMAN, E.; ISHIHARA, T.KILNER, J.: "Low-temperature solid-oxide fuel cells" *MRS Bulletin*, vol. 39, pp. 773-779, 2014.
- [14] ARAKI, W.ARAI, Y.: "Optimum strain state for oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia" *Solid State Ionics*, vol. 190, pp. 75-81, 2011.
- [15] ARAKI, W.; IMAI, Y.ADACHI, T.: "Mechanical stress effect on oxygen ion mobility in 8mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 2275-2279, 2009.
- [16] SUZUKI, K.; KUBO, M.; OUMI, Y.; MIURA, R.; TAKABA, H.; FAHMI, A.; CHATTERJEE, A.; TERAISHI, K.MIYAMOTO, A.: "Molecular dynamics

- simulation of enhanced oxygen ion diffusion in strained yttria-stabilized zirconia" *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 1502-1504, 1998.
- [17] ARAKI, W.ARAI, Y.: "Oxygen Diffusion in Yttria-Stabilized Zirconia Subjected to Mechanical Stress" *Defect and Diffusion Forum*, vol. 312-315, pp. 989-993, 2011.
- [18] ARAKI, W.; KURIBARA, M.ARAI, Y.: "Effect of uniaxial stress on ionic conductivity of 14mol%-yttria-stabilized zirconia single crystal" *Solid State Ionics*, vol. 193, pp. 5-10, 2011.
- [19] KUSHIMA, A.YILDIZ, B.: "Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain?" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, p. 4809, 2010.
- [20] KORTE, C.; SCHICHEL, N.; HESSE, D.JANEK, J.: "Influence of interface structure on mass transport in phase boundaries between different ionic materials: Experimental studies and formal considerations" *Monatsh Chem*, vol. 140, pp. 1069-1080, 2009.
- [21] MILLS, E. M.; KLEINE-BOYMAN, M.; JANEK, J.; YANG, H.; BROWNING, N. D.; TAKAMURA, Y.KIM, S.: "YSZ thin films with minimized grain boundary resistivity" *Phys Chem Chem Phys*, vol. 18, pp. 10486-10491, Apr 21 2016.
- [22] AYDIN, H.; KORTE, C.; ROHNKE, M.JANEK, J.: "Oxygen tracer diffusion along interfaces of strained Y2O3/YSZ multilayers" *Phys Chem Chem Phys*, vol. 15, pp. 1944-1955, Feb 14 2013.
- [23] KORTE, C.; PETERS, A.; JANEK, J.; HESSE, D.ZAKHAROV, N.: "Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices--the semicoherent multilayer system YSZ (ZrO<sub>2</sub> + 9.5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Phys Chem Chem Phys*, vol. 10, pp. 4623-4635, Aug 21 2008.
- [24] ANTUNES, F. C.; GOULART, C. A.; ANDREETA, M. R. B.DE SOUZA, D. P. F.: "YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer thick films deposited by spin coating using ceramic suspensions on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline substrate" *Materials Science and Engineering: B*, vol. 228, pp. 60-66, 2018.
- [25] RAHAMAN, M. N.: "Ceramic Processing," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, ed: John Wiley & Sons, Inc (Ed.), 2014.
- [26] GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.PASCOE, R. T.: "Ceramic steel?" *Nature*, vol. 258, pp. 703-704, 1975.
- [27] COUSLAND, G. P.; CUI, X. Y.; SMITH, A. E.; STAMPFL, A. P. J.STAMPFL, C. M.: "Mechanical properties of zirconia, doped and undoped yttria-stabilized cubic zirconia from first-principles" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 122, pp. 51-71, 2018.
- [28] MINH, N. Q.TAKAHASHI, T.: "Chapter 4 - Electrolyte," in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, ed Oxford: Elsevier Science Ltd, 1995, pp. 69-116.
- [29] SCHWARZ, K.: "Materials design of solid electrolytes" *Proc Natl Acad*

- Sci U S A*, vol. 103, p. 3497, 2006.
- [30] CHOUDHARY, C. B.; MAITI, H. S.SUBBARAO, E. C.: "Defect Structure and Transport Properties," in *Solid Electrolytes and Their Applications*, ed: Springer US, 1980, pp. 1-80.
- [31] BOGICEVIC, A.; WOLVERTON, C.; CROSBIE, G.STECHEL, E.: "Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles" *Physical Review B*, vol. 64, 2001.
- [32] STEELE, B. C.HEINZEL, A.: "Materials for fuel-cell technologies" *Nature*, vol. 414, pp. 345-352, Nov 15 2001.
- [33] MAHATO, N.; BANERJEE, A.; GUPTA, A.; OMAR, S.BALANI, K.: "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review" *Progress in Materials Science*, vol. 72, pp. 141-337, 2015.
- [34] GAO, Z.; MOGNI, L. V.; MILLER, E. C.; RAILSBACK, J. G.BARNETT, S. A.: "A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells" *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 1602-1644, 2016.
- [35] TARANCÓN, A.: "Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature" *Energies*, vol. 2, pp. 1130-1150, 2009.
- [36] SOUZA, S. D.; VISCO, S. J.JONGHE, L. C. D.: "Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature" *Solid State Ionics*, vol. 98, pp. 57-61, 1997.
- [37] AGUIAR, P.; ADJIMAN, C. S.BRANDON, N. P.: "Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance" *Journal of Power Sources*, vol. 138, pp. 120-136, 2004.
- [38] CHEN, Y.-Y.WEI, W.-C. J.: "Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC" *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 351-357, 2006.
- [39] MOON, H.; KIM, S.; HYUN, S.KIM, H.: "Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1758-1768, 2008.
- [40] DING, J.LIU, J.: "An anode-supported solid oxide fuel cell with spray-coated yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film" *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1246-1249, 2008.
- [41] BAILLY, N.; GEORGES, S.DJURADO, E.: "Elaboration and electrical characterization of electrosprayed YSZ thin films for intermediate temperature-solid oxide fuel cells (IT-SOFC)" *Solid State Ionics*, vol. 222-223, pp. 1-7, 2012.
- [42] SHI, N.; YU, S.; CHEN, S.; GE, L.; CHEN, H.GUO, L.: "Dense thin YSZ electrolyte films prepared by a vacuum slurry deposition technique for SOFCs" *Ceramics International*, vol. 43, pp. 182-186, 2017.
- [43] BOIVIN, J. C.MAIRESSE, G.: "Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors" *Chemistry of Materials*, vol. 10, pp. 2870-2888,

1998.

- [44] GOMES, E.; MATHER, G. C.; FIGUEIREDO, F. M. MARQUES, F. M. B.: "Microstructure and electrical properties of aluminium-substituted La(Sr)Ga(Mg)O<sub>3-δ</sub>-based solid electrolytes" *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, vol. 140, pp. 1041-1052, 2009.
- [45] MEDVEDEV, D. A.; LYAGAEVA, J. G.; GORBOVA, E. V.; DEMIN, A. K. TSIAKARAS, P.: "Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes" *Progress in Materials Science*, vol. 75, pp. 38-79, 2016.
- [46] MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M. TOMPSETT, G. A.: "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria" *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 63-94, 2000.
- [47] ZHOU, Y.; GUAN, X.; ZHOU, H.; RAMADOSS, K.; ADAM, S.; LIU, H.; LEE, S.; SHI, J.; TSUCHIYA, M.; FONG, D. D. RAMANATHAN, S.: "Strongly correlated perovskite fuel cells" *Nature*, vol. 534, pp. 231-234, Jun 09 2016.
- [48] SIMWONIS, D.; THÜLEN, H.; DIAS, F. J.; NAOUMIDIS, A. STÖVER, D.: "Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix® process" *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 92-93, pp. 107-111, 1999.
- [49] AHN, J. S.; OMAR, S.; YOON, H.; NINO, J. C. WACHSMAN, E. D.: "Performance of anode-supported solid oxide fuel cell using novel ceria electrolyte" *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2131-2135, 2010.
- [50] GAO, Z.; MILLER, E. C. BARNETT, S. A.: "A High Power Density Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Thin (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)<sub>0.98</sub>(Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> Electrolyte and Nano-Scale Anode" *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 5703-5709, 2014.
- [51] YOO, Y. LIM, N.: "Performance and stability of proton conducting solid oxide fuel cells based on yttrium-doped barium cerate-zirconate thin-film electrolyte" *Journal of Power Sources*, vol. 229, pp. 48-57, 2013.
- [52] FABBRI, E.; BI, L.; PERGOLES, D. TRAVERSA, E.: "Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 degrees c with chemically stable proton-conducting electrolytes" *Adv Mater*, vol. 24, pp. 195-208, Jan 10 2012.
- [53] FISCHER, W.; MALZBENDER, J.; BLASS, G. STEINBRECH, R. W.: "Residual stresses in planar solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources*, vol. 150, pp. 73-77, 2005.
- [54] YAKABE, H.; BABA, Y.; SAKURAI, T. YOSHITAKA, Y.: "Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs" *Journal of Power Sources*, vol. 135, pp. 9-16, 2004.
- [55] M'PEKO, J.-C.; SPAVIERI JR, D. L. S. J.; SILVA, C. L. D.; FORTULAN, C. A.; SOUZA, D. P. F. D. SOUZA, M. F. D.: "Electrical properties of zirconia-alumina composites" *Solid State Ionics*, vol. 156, pp. 59-69,

2003.

- [56] RHODES, W. H.: "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, pp. 19-22, 1981.
- [57] KELLETT, B.LANGE, F. F.: "Stresses Induced by Differential Sintering in Powder Compacts" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, pp. 369-371, 1984.
- [58] RAHAMAN, M. N.: *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, 2003.
- [59] LANGE, F. F.: "Constrained network model for predicting densification behavior of composite powders" *Journal of Materials Research*, vol. 2, pp. 59-65, 1987.
- [60] DE JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N.HSUEH, C. H.: "Transient stresses in bimodal compacts during sintering" *Acta Metallurgica*, vol. 34, pp. 1467-1471, 1986/07/01/ 1986.
- [61] SCHERER, G. W.: "Sintering with Rigid Inclusions" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, pp. 719-725, 1987.
- [62] BORDIA, R. K.SCHERER, G. W.: "On constrained sintering—I. Constitutive model for a sintering body" *Acta Metallurgica*, vol. 36, pp. 2393-2397, 1988/09/01/ 1988.
- [63] BORDIA, R. K.SCHERER, G. W.: "On constrained sintering—II. Comparison of constitutive models" *Acta Metallurgica*, vol. 36, pp. 2399-2409, 1988/09/01/ 1988.
- [64] BORDIA, R. K.SCHERER, G. W.: "On constrained sintering—III. Rigid inclusions" *Acta Metallurgica*, vol. 36, pp. 2411-2416, 1988/09/01/ 1988.
- [65] TUAN, W. H.; GILBART, E.BROOK, R. J.: "Sintering of heterogeneous ceramic compacts" *Journal of Materials Science*, vol. 24, pp. 1062-1068, March 01 1989.
- [66] TUAN, W. H.BROOK, R. J.: "Sintering of heterogeneous ceramic compacts" *Journal of Materials Science*, vol. 24, pp. 1953-1958, June 01 1989.
- [67] SUNDARESAN, S.AKSAY, I. A.: "Sintering with Rigid Inclusions: Pair Interactions" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, pp. 54-60, 1990.
- [68] SUDRE, O.LANGE, F. F.: "Effect of Inclusions on Densification: I, Microstructural Development in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Matrix Containing a High Volume Fraction of ZrO<sub>2</sub> Inclusions" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, pp. 519-524, 1992.
- [69] SUDRE, O.; BAO, G.; FAN, B.; LANGE, F. F.EVANS, A. G.: "Effect of Inclusions on Densification: II, Numerical Model" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, pp. 525-531, 1992.
- [70] SUDRE, O.LANGE, F. F.: "The Effect of Inclusions on Densification; III, The Desintering Phenomenon" *Journal of the American Ceramic Society*,

- vol. 75, pp. 3241-3251, 1992.
- [71] LAM, D. C. C.LANGE, F. F.: "Microstructural Observations on Constrained Densification of Alumina Powder Containing a Periodic Array of Sapphire Fibers" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 1976-1978, 1994.
- [72] CASAGRANDA, A.; XU, J.; EVANS, A. G.MCMEEKING, R. M.: "Pressure Consolidation of Fiber-Reinforced Oxide Matrix Composites: Experiments and Simulations" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1265-1272, 1996.
- [73] FAN, C.-L.RAHAMAN, M. N.: "Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Composites: I, Conventional Processing" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, pp. 2056-2065, 1992.
- [74] KIMURA, T.; KAJIYAMA, H.; YAZAKI, R.YAMAGUCHI, T.: "Effects of nondensifying inclusions on the densification and microstructure of zinc oxide matrix composites" *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 4149-4157, January 01 1996.
- [75] SUDRE, O.LANGE, F. F.: "Effect of Matrix Grain Growth Kinetics on Composite Densification" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 800-802, 1997.
- [76] BUĆKO, M. M.PYDA, W.: "Effect of inclusion size on mechanical properties of alumina toughened cubic zirconia" *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 5191-5198, October 01 2005.
- [77] HUANG, R.PAN, J.: "A two-scale model for sintering damage in powder compact containing inert inclusions" *Mechanics of Materials*, vol. 39, pp. 710-726, 2007/07/01/ 2007.
- [78] YAN, Z.; MARTIN, C. L.; GUILLON, O.BOUVARD, D.: "Effect of size and homogeneity of rigid inclusions on the sintering of composites" *Scripta Materialia*, vol. 69, pp. 327-330, 2013/08/01/ 2013.
- [79] OLMOS, L.; MARTIN, C. L.BOUVARD, D.: "Sintering of mixtures of powders: Experiments and modelling" *Powder Technology*, vol. 190, pp. 134-140, 2009/03/05/ 2009.
- [80] PAPIILLON, A.; MISSIAEN, J.-M.; CHAIX, J.-M.; ROURE, S.SCHELLEKENS, H.: "Sintering mechanisms of Cu-Cr metallic composites" *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 65, pp. 9-13, 2017/06/01/ 2017.
- [81] CABEZAS JOSE, L.; OLMOS, L.; VERGARA-HERNÁNDEZ HECTOR, J.; GARNICA, P.; JIMÉNEZ, O.; MONDRAGÓN-SÁNCHEZ MARIA, L.LEMUS-RUIZ, J. "Investigation of the effect of inert inclusions on densification during solid-state sintering of metal matrix composites," in *Science and Engineering of Composite Materials* vol. 24, ed, 2017, p. 755.
- [82] JONES, J. T.BERARD, M. F.: *Ceramics: Industrial Processing and Testing*, Iowa State University Press, 1972.

- [83] ABRAM, E. J.; SINCLAIR, D. C. WEST, A. R.: "A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate" *Journal of Electroceramics*, vol. 10, pp. 165-177, 2003.
- [84] TIAN, C. CHAN, S.-W.: "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO<sub>2</sub> doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Solid State Ionics*, vol. 134, pp. 89-102, 2000.
- [85] GUO, X. WASER, R.: "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria" *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 151-210, 2006.
- [86] TSAI, D. S.; CHIN, T. S.; HSU, S. E. HUNG, M. P.: "A Simple Method for the Determination of Lattice Parameters from Powder X-ray Diffraction Data" *Materials Transactions, JIM*, vol. 30, pp. 474-479, 1989.
- [87] FITZPATRICK, M.; FRY, A.; HOLDWAY, P.; KANDIL, F.; SHACKLETON, J. SUOMINEN, L.: "Determination of residual stresses by X-ray diffraction" 2005.
- [88] ITOH, T.; MORI, M.; INUKAI, M.; NITANI, H.; YAMAMOTO, T.; MIYANAGA, T.; IGAWA, N.; KITAMURA, N.; ISHIDA, N. IDEMOTO, Y.: "Effect of Annealing on Crystal and Local Structures of Doped Zirconia Using Experimental and Computational Methods" *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 8447-8458, 2015/04/23 2015.
- [89] NING, G. FLEMMING, R. L.: "Rietveld refinement of LaB<sub>6</sub>: data from microXRD" *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, pp. 757-759, 2005.
- [90] STEIL, M. C.: "Densification of Yttria-Stabilized Zirconia" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, p. 390, 1997.
- [91] WINNUBST, A. J. A.; KEIZER, K. BURGGRAAF, A. J.: "Mechanical properties and fracture behaviour of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics" *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 1958-1966, July 01 1983.
- [92] SCHLICHTING, K. W.; PADTURE, N. P. KLEMENS, P. G.: "Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia" *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 3003-3010, June 01 2001.
- [93] ADAMS, J. W.; RUH, R. MAZDIYASNI, K. S.: "Young's Modulus, Flexural Strength, and Fracture of Yttria-Stabilized Zirconia versus Temperature" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 903-908, 1997.
- [94] WOLFENDEN, A.: "Measurement and analysis of elastic and anelastic properties of alumina and silicon carbide" *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 2275-2282, May 01 1997.
- [95] HAYASHI, H.; SAITOU, T.; MARUYAMA, N.; INABA, H.; KAWAMURA, K. MORI, M.: "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents" *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 613-619, 2005/02/14/ 2005.
- [96] TOULOUKIAN, Y. S.; KIRBY, R. K.; TAYLOR, R. E. LEE, T. Y. R.:

- "Thermal Expansion - Nonmetallic Solids," in *Thermophysical Properties of Matter*. vol. 13, ed: New York: IFI/Plenum, 1984.
- [97] SCHULZ, B.: "High temperature thermal conductivity of irradiated and non-irradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Journal of Nuclear Materials*, vol. 155-157, pp. 348-351, 1988/07/02/ 1988.
- [98] RADOVIC, M.; LARA-CURZIO, E.; TREJO, R. M.; WANG, H. PORTER, W. D.: "Thermophysical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity," in *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II*, ed London: Wiley, 2008, pp. 79–85.
- [99] TOULOUKIAN, Y. S. BUYCO, E. H.: "Specific Heat - Nonmetallic Solids," in *Thermophysical Properties of Matter*. vol. 5, ed: New York: IFI/Plenum, 1970.
- [100] HERRING, C.: "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid" *Journal of Applied Physics*, vol. 21, pp. 437-445, 1950.
- [101] NABARRO, F. R. N.: "Deformation of crystals by the motion of single ions" *Report of conference on solids*, vol. Physical Society, London, 1948.
- [102] LANFREDI, S. RODRIGUES, A. C. M.: "Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline LiNbO<sub>3</sub>" *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 2215-2219, 1999.
- [103] RAHAMAN, M. N.: *Sintering of ceramics*, CRC Press, 2007.
- [104] MANNING, P.: "The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia" *Solid State Ionics*, vol. 100, pp. 1-10, 1997.
- [105] ZHANG, C.; LI, C.-J.; ZHANG, G.; NING, X.-J.; LI, C.-X.; LIAO, H. CODDET, C.: "Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte" *Materials Science and Engineering: B*, vol. 137, pp. 24-30, 2007.
- [106] MATSUI, K.; YOSHIDA, H. IKUHARA, Y.: "Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals" *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 1315-1325, 2008/04/01/ 2008.
- [107] CHOKSHI, A. H.: "Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia" *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 791-796, 2003/03/17/ 2003.
- [108] FAN, K.; RUIZ-HERVIAS, J.; PASTOR, J. Y.; GURAUSKIS, J. BAUDÍN, C.: "Residual stress and diffraction line-broadening analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP ceramic composites by neutron diffraction measurement" *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 64, pp. 122-134, 2017.