

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

ZIRCÔNIA CO-DOPADA POR COMPENSAÇÃO DE CARGAS NOS  
SISTEMAS  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MO}_z)_y$  COM  $\text{MO}_z = \text{TaO}_{2,5}, \text{NbO}_{2,5}, \text{MoO}_3$  OU  
 $\text{WO}_3$ , COMO REVESTIMENTO PARA BARREIRA TÉRMICA

Roger Honorato Piva

São Carlos - SP  
2016



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

ZIRCÔNIA CO-DOPADA POR COMPENSAÇÃO DE CARGAS NOS  
SISTEMAS  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MO}_z)_y$  COM  $\text{MO}_z = \text{TaO}_{2,5}, \text{NbO}_{2,5}, \text{MoO}_3$  OU  
 $\text{WO}_3$ , COMO REVESTIMENTO PARA BARREIRA TÉRMICA

Roger Honorato Piva

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: Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: FAPESP e CNPq

São Carlos - SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P693z Piva, Roger Honorato  
Zircônia CO-dopada por compensação de cargas nos sistemas  $(ZrO_2)_{1-(x+y)}(InO_{1,5})_x(MO_z)_y$  com  $MO_z = TaO_{2,5}, NbO_{2,5}, MoO_3$  ou  $WO_3$ , como revestimento para barreira térmica / Roger Honorato Piva. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
181 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. TBC. 2. Zircônia estabilizada. 3. Co-dopagem.  
4. Estabilidade de fases. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

*À minha noiva Marina  
Aos meus pais e irmãos*

## **Vitae do Candidato**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFSCar (2013).

Bacharel em Engenharia Cerâmica – Unibave (2012)





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 Roger Honorato Piva, realizada em 30/09/2016:



---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar



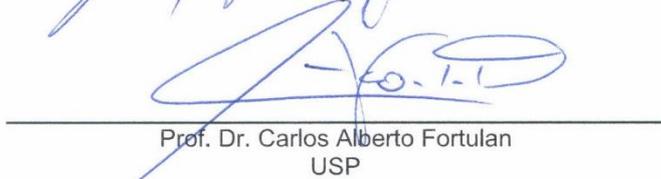
---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar



---

Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues  
UFSCar



---

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan  
USP



---

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone  
USP



## AGRADECIMENTOS

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

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de doutorado (Nº Processo 2013/14189-8) e suporte financeiro que possibilitou a realização desta tese.

Aos técnicos dos laboratórios de cerâmica e metalurgia, pela cooperação nos ensaios de dureza, medidas de área superficial específica e dilatométrica.

Aos técnicos do laboratório de caracterização estrutural - UFSCar, pelo auxílio na utilização dos microscópios eletrônicos.

À Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues do Laboratório de Materiais Vítreos - UFSCar, por ter autorizado a utilização do equipamento para medidas elétricas.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann responsável pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos - UFRGS por permitir o desenvolvimento dos ensaios de espectroscopia Raman em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo responsável pelo Laboratório de Cerâmica Técnica - UNESC devido aos valiosos ensaios de caracterização por termoanálise.

À Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas por permitir a utilização do liofilizador.

À Profa. Dra. Silvia Helena Prado Bettini por permitir o desenvolvimento dos ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

Agradeço o apoio prestado por minha família em toda a minha vida pessoal e acadêmica, especialmente ao meu irmão e aluno de doutorado Diógenes, devido a sua inestimável contribuição crítica em minha formação.

Por fim, gostaria de agradecer a minha noiva Marina, que por ser aluna de doutorado, sempre compreendeu as minhas necessidades e deveres. Obrigado por sempre estar ao meu lado.

A todos meus sinceros agradecimentos



## RESUMO

A zircônia estabilizada com  $\text{InO}_{1,5}$  (InSZ) é um material com potencial aplicação como revestimentos para barreira térmica (TBC) resistentes à corrosão. Contudo, a instabilidade de fases impede aplicações industriais da InSZ. Esta tese investiga a ação da co-dopagem por compensação de cargas como uma estratégia para aumentar a estabilidade de fases da InSZ. Quatro sistemas de co-dopagem foram sintetizados por co-precipitação e estudados:  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MO}_z)_y$  com  $\text{MO}_z = \text{TaO}_{2,5}$ ,  $\text{NbO}_{2,5}$ ,  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ . Após a síntese, 9 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$  somado a concentração de óxidos compensadores de carga foi suficiente para estabilização da fase tetragonal. Área superficial específica de até  $106,1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  e tamanho de cristalitos de  $\sim 11 \text{ nm}$  foram obtidos utilizando a lavagem com etanol seguida por destilação azeotrópica como técnica de desidratação dos precipitados. Para estes pós, testes de estabilidade térmica indicaram instabilidade da fase tetragonal, com extensão de transformação  $t \rightarrow m$  menos detrimental no sistema InMoSZ. Aumentando gradativamente a concentração de  $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$  na InMoSZ resulta em amostras monofásicas com retenção da fase cúbica. A InMoSZ cúbica exibiu dureza e coeficiente de expansão térmica até 13,5% e 9% superiores aos valores da InSZ, respectivamente. No entanto, tratamentos em temperaturas  $\geq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  indicaram que a InMoSZ é também suscetível a desestabilização da fase cúbica. Embora a InMoSZ cúbica tenha sido o sistema mais promissor obtido nesta tese, os resultados de estabilidade indicam que sua aplicação como TBC não é possível em temperaturas  $\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Uma avaliação detalhada das fases formadas após os tratamentos entre 1000 a 1200  $^\circ\text{C}$  demonstrou que a instabilidade dos sistemas estudados é decorrente de uma transformação progressiva tipo  $c \rightarrow t \rightarrow m$ . A origem da transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$  é associada a redução da concentração do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$  em solução sólida por volatilização como  $\text{In}_2\text{O}$  durante os testes de estabilidade térmica. Em temperaturas  $\leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , a transformação  $c \rightarrow m$  não ocorre, neste caso, TBCs baseadas em InSZ são estáveis termicamente para aplicações industriais.

Palavras-chave: TBC; zircônia estabilizada; co-dopagem; estabilidade de fases.



**ZIRCONIA CO-DOPED BY CHARGE COMPENSATION IN THE SYSTEMS  
(ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-(x+y)</sub>(InO<sub>1.5</sub>)<sub>x</sub>(MO<sub>z</sub>)<sub>y</sub> WITH MO<sub>z</sub> = TaO<sub>2.5</sub>, NbO<sub>2.5</sub>, MoO<sub>3</sub>, OR WO<sub>3</sub>, AS  
THERMAL BARRIER COATING**

**ABSTRACT**

InO<sub>1.5</sub>-stabilized zirconia (InSZ) is a potential hot corrosion resistant thermal barrier coating (TBC). However, the thermal instability prevents real applications of InSZ-based TBC. This thesis investigates the hypothesis of co-doping using the charge compensation to improve the phase stability of InSZ. Four co-doping systems were synthesized by coprecipitation and studied: (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-(x+y)</sub>(InO<sub>1.5</sub>)<sub>x</sub>(MO<sub>z</sub>)<sub>y</sub> with MO<sub>z</sub> = TaO<sub>2.5</sub>, NbO<sub>2.5</sub>, MoO<sub>3</sub>, or WO<sub>3</sub>. After synthesis, 9 mol% of InO<sub>1.5</sub> plus the charge-compensating oxides was sufficient to stabilize the tetragonal phase. Specific surface area up to 106.1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and crystallite size ~11 nm were achieved using ethanol washing followed by azeotropic distillation as dehydration technique in the precipitates. In these powders, initial thermal stability analysis indicated instability of the tetragonal phase, with extension of the t→m transformation less detrimental in the InMoSZ system. Further increase in the concentration of InO<sub>1.5</sub>:MoO<sub>3</sub> results in monophasic samples with retention of cubic phase in the InMoSZ. Cubic InMoSZ exhibited hardness and thermal expansion coefficient of 13.5% and 9% higher than those of InSZ, respectively. However, thermal treatments at T ≥ 1200 °C showed that the InMoSZ is also passive to destabilization of the high temperature cubic polymorph. Although the cubic InMoSZ was the most promising system found in this thesis, the stability results do not support its application as TBC for temperatures ≥ 1000 °C. A deep evaluation of the phase transformations between 1000 to 1200 °C indicated that the instability of the proposed systems is due to a progressive c→t→m destabilization of the polymorphs. This c→t→m transformation is directly associated with the reduction of the InO<sub>1.5</sub> stabilizer in solid solution by volatilization as In<sub>2</sub>O during heat treatment. At temperatures ≤ 800 °C, the c→t phase transformation do not occurs, then, InSZ-based TBC is stable in these conditions.

Keywords: TBC; stabilized zirconia; co-doping; phase stability.



## PUBLICAÇÕES

### Artigos originados da tese e colaborações:

**Piva, R.H.**, Piva, D.H., Montedo, O.R.K., Morelli, M. R. Improving physical properties of cubic  $\text{InO}_{1.5}$ -stabilized zirconia by alloying with  $\text{MoO}_3$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 593-603, 2016.

**Piva, R.H.**, Piva, D.H., Morelli, M. R. Synthesis by coprecipitation of indium-stabilized zirconia and codoping with  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TaO}_{2.5}$ , or  $\text{NbO}_{2.5}$  for application as thermal barrier coatings. **Materials Research**, v.19, p. 31-39. 2016.

Piva, D.H., **Piva, R.H.**, Rocha, M.C., Montedo, O.R.K., Morelli, M. R. Resistance of  $\text{InO}_{1.5}$ -stabilized tetragonal zirconia polycrystals to low-temperature degradation. **Materials Letters**. v. 163, p.226-230, 2016.

**Piva, R.H.**, Piva, D.H., Pierri, J.J., Montedo, O.R.K., Morelli, M. R. Azeotropic distillation, ethanol washing, and freeze drying on coprecipitated gels for production of high surface area 3Y-TZP and 8YSZ powders: A comparative study. **Ceramics International**. v. 41, p.14148-14156, 2015.

Piva, D.H., **Piva, R.H.**, Rocha, M.C., Dias, J.A., Montedo, O.R.K., Malavazi, I., Morelli, M.R. Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles from  $\text{Zn(OH)}_2$  dehydrated by azeotropic distillation, freeze drying, and ethanol washing. Submetido (2016).

**Piva, R.H.**, Piva, D.H., Morelli, M. R. Thermal stability and phase transformation in fully indium oxide ( $\text{InO}_{1.5}$ ) stabilized zirconia. Submetido (2016).

### **Trabalhos apresentados em congressos**

**Piva, R.H.**, Piva, D.H., Morelli, M. R. Síntese por coprecipitação e avaliação da estabilidade térmica de zircônia tetragonal estabilizada com  $\text{InO}_{1,5}$  codopada com  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TaO}_{2,5}$  e  $\text{NbO}_{2,5}$ . 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia – SP.

**Piva, R.H.**, Piva, D.H., Montedo, O.R.K., Morelli, M. R. Efeito da adição de  $\text{MoO}_3$  nas propriedades físicas da zircônia cúbica estabilizada com óxido de índio ( $\text{InO}_{1,5}$ ). 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia – SP.

Piva, D. H.; **Piva, R. H.**; Morelli, M.R. Zircônia tetragonal estabilizada com 9 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$  como um potencial material resistente a degradação a baixa temperatura. 67ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2015, São Carlos/SP. ISSN/ISBN: 2176-1221.

**Piva, R. H.**; Piva, D.H.; Pierri, J.J.; Montedo, O.R.K.; Morelli, M.R. Estudo comparativo das principais técnicas de desidratação aplicadas em géis de zircônia estabilizada com ítria obtidos após síntese por coprecipitação. 67ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2015, São Carlos, SP. ISSN/ISBN: 2176-1221.

## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ABREVIações .....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA - PARTE I: FUNDAMENTAÇÃO .....	5
2.1 TBCs.....	5
2.1.1 Principal material como TBC: benefícios e limitações.....	7
2.2 Corrosão a quente por sais fundidos em TBCs baseadas em YSZ.....	9
2.2.1 Aspectos fundamentais sob a corrosão a quente.....	9
2.2.1.1 Corrosão a quente por compostos de vanádio.....	10
2.2.1.2 Corrosão a quente por compostos de enxofre e fósforo .....	12
2.2.1.3 Fundamentos gerais das reações de corrosão .....	14
2.3 Sistema $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ como potencial substituto para as TBCs baseadas em YSZ.....	15
2.3.1 Fases no sistema $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ e resistência à corrosão por sais fundidos.....	15
2.4 Zircônias co-dopadas pelo mecanismo de compensação de cargas para nova geração de TBCs .....	17
3 HIPÓTESE.....	21
3.1 Relações entre defeitos pontuais e estabilização da zircônia.....	25
4 REVISÃO DA LITERATURA - PARTE II: SÍNTESE .....	31
4.1 Síntese de $Zr(OH)_y$ por precipitação e $Zr_{1-x}M_x(OH)_y$ por co-precipitação .	31
4.1.1 Variáveis do método de síntese: efeito do pH, agente precipitante e precursores.....	31

4.1.1.1	Efeito do tratamento térmico nos géis de $Zr(OH)_y$ .....	35
4.1.1.2	Estrutura dos géis de $Zr(OH)_y$ durante a polimerização .....	37
4.1.1.3	Efeito dos sais metálicos utilizados como precursores.....	40
4.1.2	Formação de aglomerados nos géis de hidróxido de zircônio .....	42
4.1.2.1	Desidratação dos géis: lavagem com etanol .....	43
4.1.2.2	Desidratação dos géis: destilação azeotrópica.....	46
4.1.2.3	Desidratação dos géis: liofilização .....	49
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
5.1	Preparação dos pós de $(ZrO_2)_{1-(x+y)}(InO_{1,5})_x(MO_z)_y$ com $MO_z = TaO_{2,5}$ , $NbO_{2,5}$ , $MoO_3$ ou $WO_3$ .....	53
5.1.1	Síntese por co-precipitação dos géis de hidróxido de zircônio co- dopado.....	53
5.2	Técnicas de caracterização.....	57
5.2.1	Difração de raios X.....	57
5.2.2	Espectroscopia Raman .....	60
5.2.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	60
5.2.4	Calorimetria de Varredura Diferencial .....	60
5.2.5	Área Superficial Específica .....	61
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	61
5.2.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	63
5.2.8	Preparação das amostras para os ensaios de estabilidade térmica ..	64
5.2.9	Dureza .....	65
5.2.10	Análises dilatométricas.....	65
5.2.11	Condutividade elétrica.....	66
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
6.1	Fases formadas após a síntese dos géis de hidróxido de zircônio co- dopados .....	69
6.2	Propriedades dos pós calcinados após diferentes métodos de desidratação .....	80
6.3	Modificações nos géis relacionadas aos métodos de desidratação.....	87
6.4	Estabilidade da fase tetragonal nos sistemas InTaSZ, InNbSZ, InMoSZ e InWSZ.....	91

6.4.1	Estabilidade em $T \geq 1000$ °C nos sistemas 9InNbSZ e 9InTaSZ.....	92
6.4.2	Estabilidade em alta temperatura das composições 9In <sub>4,5</sub> WSZ e 9In <sub>4,5</sub> MoSZ .....	98
6.5	Efeito do aumento da concentração de InO <sub>1,5</sub> -MoO <sub>3</sub> na estabilidade da fase tetragonal .....	101
6.5.1	Sistemas 11In <sub>5,5</sub> MoSZ e 13In <sub>6,5</sub> MoSZ .....	102
6.6	Estabilização de fases e propriedades no sistema InMoSZ cúbico .....	104
6.6.1	Formação de fases .....	105
6.6.2	Modificações microestruturais introduzidas por meio da co-dopagem com MoO <sub>3</sub> .....	112
6.6.3	O fenômeno de volatilização do co-dopante MoO <sub>3</sub> .....	114
6.6.4	Propriedades da InMoSZ cúbica .....	116
6.6.5	Uma observação do efeito de compensação de cargas no sistema InMoSZ.....	118
6.7	Estabilidade térmica da InMoSZ cúbica a 1400 e 1200 °C .....	124
6.8	Origem da instabilidade da fase cúbica no sistema ZrO <sub>2</sub> -InO <sub>1,5</sub> .....	128
6.8.1	Fase cúbica nos sistemas 22,2InSZ e 17,4InSZ .....	129
6.8.2	Estabilidade da InSZ cúbica a 1200 e 1000 °C .....	132
6.8.3	Estabilidade da InSZ cúbica a 800 °C .....	135
6.8.4	Observações por MET antes e após tratamentos térmicos .....	140
6.8.5	Mecanismo de desestabilização na InSZ cúbica.....	142
7	CONCLUSÕES .....	147
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	151
9	REFERÊNCIAS .....	153
	APÊNDICE A.....	177
	ANEXO A.....	181



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 6.1	Formulações das zircônias co-dopadas e respectivos códigos. Os números em frente aos elementos químicos nos códigos indicam o percentual molar. Devido a equimolaridade na InTaSZ e InNbSZ, apenas é apresentado um único número na dopagem com óxidos pentavalentes.....	69
Tabela 6.2	Características dos pós de zircônia co-dopada calcinados a 600 °C por 1 h. As letras L e D representam os métodos de desidratação por liofilização e destilação azeotrópica, respectivamente.....	82
Tabela 6.3	Parâmetros de rede refinados pelo método de Rietveld para a fase monoclinica. Amostras tratadas termicamente a 1300 °C por 3 h.....	98
Tabela 6.4	Formulações das zircônias co-dopadas no sistema InMoSZ e respectivos códigos.....	101
Tabela 6.5	Parâmetros de rede refinados para as fases monoclinica (-m) e cúbica (-c) obtidos pelo método de Rietveld. Dados obtidos dos difratogramas apresentados na Figura 6.25.....	104
Tabela 6.6	Composições das zircônias co-dopadas com InO <sub>1,5</sub> :MoO <sub>3</sub> .....	105
Tabela 6.7	Parâmetros de rede refinados pelo método de Rietveld para a fase cúbica. Dados obtidos dos difratogramas apresentados na Figura 6.26.....	108
Tabela 6.8	Quantificação de características microestruturais obtidas com avaliação de imagens de MEV da superfície de amostras tratadas termicamente a 1500 °C por 3 h.....	113
Tabela 6.9	Propriedades no sistema InMoSZ cúbico e controles InSZ.....	117

Tabela 6.10	Valores de energia de ativação para condução elétrica obtidos dos gráficos de Arrhenius apresentados na Figura 6.34.....	122
Tabela 6.11	Parâmetros de rede refinados pelo método de Rietveld para a fase cúbica nas amostras sinterizadas a 1400 °C por 1 h.....	130
Tabela 6.12	Posições teóricas para os ângulos de difração nos planos (hkl) para as estruturas cúbica e tetragonal na InSZ.....	134

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 Exemplo de aplicação de TBC em uma turbina para propulsão. TBCs são utilizados principalmente em partes móveis (rotação) como: palhetas, e em componentes estacionários como: lâminas, injetores e partes do combustor. Um perfil de redução de temperatura no interior da TBC é representado por uma linha azul. Adaptado das Refs. [9,22,25,31].....7
- Figura 2.2 Corrosão a quente por  $\text{NaVO}_3$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  em uma TBC baseada em YSZ: (a) YSZ sem exposição ao sal fundido, (b) exposição por 70 h e (c) exposição por 300 h, demonstrando a profundidade de penetração do  $\text{NaVO}_3$ . Adaptado da Ref. [45].....12
- Figura 2.3 Imagens superficiais de uma TBC baseada em YSZ exposta por 100 h a sais fundidos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –30%p.  $\text{NaVO}_3$  ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ). O efeito dos produtos de reação e transformação  $t \rightarrow m$  pode ser observado em (a). Em (b) Os cristais de  $\text{YVO}_4$  exibem um aspecto planar e crescimento paralelo à superfície, enquanto os cristais de zircônia monoclinica apresentam crescimento perpendicular à superfície da TBC (c) [17].....14
- Figura 2.4 Seção isotérmica a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  do diagrama de fases do sistema  $\text{ZrO}_2$ – $\text{YO}_{1,5}$ – $\text{TaO}_{2,5}$  indicando a região transformável onde não ocorre estabilidade da fase tetragonal durante o resfriamento. Em contraste, é apresentada a região de não-transformabilidade, em que a fase tetragonal pode ser retida a temperatura ambiente após co-dopagem [17,71].....20
- Figura 3.1 Representação da estabilização da fase tetragonal da zircônia por meio da incorporação de  $\text{In}^{3+}$ .....22
- Figura 3.2 Representação da estabilização da fase tetragonal da zircônia usando o conceito de compensação de cargas com a co-dopagem com  $\text{In}^{3+} + \text{Ta}^{5+}/\text{Nb}^{5+}$ .....23
- Figura 3.3 Representação da estabilização da fase tetragonal da zircônia usando o conceito de compensação de cargas por meio da co-dopagem com  $\text{In}^{3+} + \text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ .....24

- Figura 4.1 Representação dos principais passos do método de síntese por co-precipitação de zircônia estabilizada com um cátion metálico  $M^{y+}$ [96]. Neste exemplo, foram utilizados nitratos como sais precursores e solução de  $NH_4OH$  como agente precipitante. De forma simples, o processo pode ser dividido em três passos principais: (i) em que há dissociação dos precursores e agente precipitante em íons nas soluções, (ii) a precipitação dos hidróxidos devido ao contato dos cátions metálicos com o meio básico rico em íons  $OH^-$ , (iii) cristalização da solução sólida de zircônia com o tratamento térmico.....35
- Figura 4.2 Representação de um tetrâmero resultado da hidrólise de sais de zircônio. Os géis após precipitação são formados pela polimerização tridimensional destas unidades [93].....37
- Figura 4.3 Representação de diferentes condições para polimerização dos tetrâmeros durante a precipitação. Em (a) é exibida a polimerização ordenada, resultado da adição lenta de agente precipitante e, em (b) a estrutura desordenada consequência da rápida adição de agente precipitante [93].....39
- Figura 4.4 Esquema detalhado proposto por Petrunin et al. [111] para cristalização da zircônia sintetizada por precipitação em solução aquosa.....41
- Figura 4.5 Representação esquemática de pós de zircônia produzidos por precipitação em solução aquosa. Podem ser observados os poros intercrystalitos e os grandes poros interaglomerados. Os poros interaglomerados são os últimos a desaparecer durante a sinterização e responsáveis pela baixa densificação [91].....43
- Figura 4.6 Mecanismo de ação dos grupos alcóxi após lavagem dos géis de hidróxido de zircônio com etanol [116,121]. Em (a) é exibido o efeito dos grupos  $OH^-$  na formação de aglomerados e (b) atenuação da aglomeração por lavagem com etanol.....44
- Figura 4.7 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em pós calcinados de MgYSZ exibindo a atenuação do efeito de aglomeração após lavagem com etanol. Em (a) após lavagem do gel com etanol e em (b) gel lavado com água. Publicado por Readey et al. [121].....45

- Figura 4.8 Imagens obtidas por MET em pós de YSZ lavados com diferentes razões gel:etanol: (a) apenas lavado com água, (b) 1:2, (c) 1:2,5 e (d) 1:3. Publicado por Patil et al. [124].....46
- Figura 4.9 Esquema demonstrando a substituição dos grupos hidroxilas no  $Zr(OH)_y$  por grupos butóxi após destilação azeotrópica [120].....48
- Figura 4.10 Imagem obtida por MET de um pó de YSZ (3 mol% de  $Y_2O_3$ ) submetido a destilação azeotrópica e calcinado. Publicado por Qiu et al.[120].....49
- Figura 4.11 Imagens obtidas por MET de (a) pó de YSZ (8 mol% de  $Y_2O_3$ ) lavado com água e calcinado a 600 °C e (b) mesmo pó submetido a destilação azeotrópica e calcinado a 600 °C. Publicado por Yao et al. [128].....49
- Figura 4.12 Imagens obtidas por MET do pó de YSZ (3 mol% de  $Y_2O_3$ ) sintetizado por co-precipitação, desidratado por liofilização e, calcinado a 1000 °C por 5 min. Publicado por Hsu et al.[92]..... 51
- Figura 5.1 Fluxograma exibindo os principais passos do método de síntese por co-precipitação dos géis de hidróxido de zircônio co-dopados. As imagens exibem as partículas de  $WO_3 \cdot xH_2O$  e  $MoO_3 \cdot xH_2O$  na solução de precipitação.....56
- Figura 6.1 Gráficos da variação do pH dos géis com o tempo de síntese e após 48 h de digestão. Géis de (a) InTaSZ, (b) InNbSZ, (c) InWSZ e (d) InMoSZ.....70
- Figura 6.2 Difractogramas de raios X das composições  $(ZrO_2)_{1-(x+y)}(InO_{1,5})_x(NbO_{2,5})_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a) 3InNbSZ não calcinado, (b) 6InNbSZ não calcinado, (c) 9InNbSZ não calcinado, (d) 3InNbSZ calcinado, (e) 6InNbSZ calcinado, (f) 9InNbSZ calcinado.....72
- Figura 6.3 Difractogramas de raios X das composições  $(ZrO_2)_{1-(x+y)}(InO_{1,5})_x(TaO_{2,5})_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a) 3InTaSZ não calcinado, (b) 6InTaSZ não calcinado, (c) 9InTaSZ não calcinado, (d) 3InTaSZ calcinado, (e) 6InTaSZ calcinado e (f) 9InTaSZ calcinado.....73

- Figura 6.4 Difractogramas de raios X das composições  $(ZrO_2)_{1-(x+y)}(InO_{1,5})_x(MoO_3)_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a) 6In3MoSZ não calcinado, (b) 9In4,5MoSZ não calcinado, (c) 6In3MoSZ calcinado e (d) 9In4,5MoSZ calcinado.....74
- Figura 6.5 Difractogramas de raios X das composições  $(ZrO_2)_{1-(x+y)}(InO_{1,5})_x(WO_3)_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a) 6In3WSZ não calcinado, (b) 9In4,5WSZ não calcinado, (c) 6In3WSZ calcinado e (d) 9In4,5WSZ calcinado.....75
- Figura 6.6 Espalhamento Raman (comprimento de onda de excitação de 532 nm) de amostras desidratadas por destilação azeotrópica e calcinadas a 600 °C por 1 h: (a) 3InTaSZ, (b) 6InTaSZ e (c) 9InTaSZ.....77
- Figura 6.7 Análises por EDS com local de inspeção identificado por imagens de MET nas amostras: (a) 9InNbSZ e (b) 9InTaSZ, desidratadas por destilação azeotrópica e calcinadas a 600 °C por 1 h.....79
- Figura 6.8 Temperatura de cristalização para zircônia no sistema InNbSZ: (a) 3InNbSZ, (b) 6InNbSZ e (c) 9InNbSZ. As análises de DSC foram feitas nos géis precipitados secos a 100 °C por 24 h.....79
- Figura 6.9 (a-c) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InTaSZ desidratada por destilação azeotrópica. (d) Padrão de difração de elétrons. (e) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia.....84
- Figura 6.10 (a,b) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InNbSZ desidratada por destilação azeotrópica. (c) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia e (d) padrão de difração de elétrons.....85
- Figura 6.11 (a-c) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InTaSZ desidratada por liofilização. (d) Padrão de difração de elétrons. (e) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia.....85
- Figura 6.12 (a,b) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InNbSZ desidratada por liofilização. (c) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia e (d) padrão de difração de elétrons.....86

- Figura 6.13 Gráficos de  $\beta \cdot \cos\theta$  versus  $4\sin\theta$  utilizados para determinação dos valores de tamanhos de cristalitos e microdeformação: a) 9InTaSZ, b) 9InNbSZ, c) 9In4,5MoSZ e d) 9In4,5WSZ. As letras L e D representam os métodos de desidratação por liofilização e destilação azeotrópica, respectivamente.....86
- Figura 6.14 FWHM para o plano cristalográfico (101) das composições de zircônia co-dopada com simetria tetragonal: (a) 9InNbSZ, (b) 9InTaSZ, (c) 9In4,5WSZ e (d) 9In4,5MoSZ. Os perfis foram simulados por meio da função Pseudo-Voigt.....87
- Figura 6.15 Análises térmicas de DSC/TG para a amostra 6InNbSZ desidratada por (a) liofilização e (b) destilação azeotrópica.....89
- Figura 6.16 Análises térmicas de DSC/TG para a amostra 9In4,5MoSZ desidratada por (a) liofilização e (b) destilação azeotrópica.....89
- Figura 6.17 Espectros FT-IR para a amostra 6InNbSZ desidratada por destilação azeotrópica e liofilização.....91
- Figura 6.18 Espectros FT-IR para a amostra 9In4,5MoSZ desidratada por destilação azeotrópica e liofilização.....91
- Figura 6.19 Difractogramas de raios X das composições: (a) 9InNbSZ e (b) 9InTaSZ, tratadas por 3 h entre temperaturas de 1000 a 1500 °C. Para comparação são apresentados os difractogramas dos pós sintetizados e calcinados a 600 °C.....93
- Figura 6.20 Imagens de MEV (BSE) das composições: (a) 9InNbSZ e (b) 9InTaSZ. Imagens obtidas de amostras tratadas termicamente a 1300 °C por 3 h.....94
- Figura 6.21 Em (a) é exibido uma análise química por EDS sobre uma partícula na amostra 9InTaSZ e (b) mapa de constituição química na amostra 9InNbSZ. Na imagem (b) a barra de escala representa 30  $\mu\text{m}$ . Imagens obtidas de amostras tratadas termicamente a 1300 °C por 3 h.....95
- Figura 6.22 Difractogramas refinados pelo método de Rietveld para (a)

9InNbSZ e (b) 9InTaSZ. Por não ser necessária neste refinamento, a difração do plano (101) tetragonal foi removida. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para simetria monoclinica.....97

Figura 6.23 Em (a) é exibido o difratograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra 9In4,5WSZ tratada a 1300 °C por 3 h. Abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para simetria monoclinica. Para comparação, em (b) é apresentado o difratograma do pó sintetizado e calcinado. Uma imagem de MEV (BSE) da amostra 9In4,5WSZ é apresentada em (c).....99

Figura 6.24 (a) Difratograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra 9In4,5MoSZ. Abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para simetria monoclinica. Para comparação, em (b) é apresentado o difratograma do pó sintetizado e calcinado. Imagem de MEV (SE) da superfície da amostra 9In4,5MoSZ é apresentada em (c)..... 100

Figura 6.25 Difratogramas refinados pelo método de Rietveld para (a) 11In5,5MoSZ e (b) 13In6,5MoSZ. Ambas as amostras foram tratadas termicamente a 1500 °C por 3 h. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para: 1 - fase cúbica e 2 - fase monoclinica. Ao lado dos difratogramas são apresentadas as imagens de MEV (BSE) da superfície das amostras..... 103

Figura 6.26 Difratogramas refinados pelo método de Rietveld para as amostras: (a) 17,4InSZ, (b) 16In8MoSZ, (c) 22,2InSZ, (d) 20In10MoSZ e (e) 25In12,5MoSZ. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg, em sequência de cima para baixo, respectivamente para as fases cúbica e monoclinica. Os subscritos c e t representam as fases cúbica e tetragonal, respectivamente.....107

Figura 6.27 Imagens de MEV (BSE) da superfície das amostras: (a) 17,4InSZ, (b) 16In8MoSZ, (c) 22,2InSZ, (d) 20In10MoSZ e (e) 25In12,5MoSZ..... 109

Figura 6.28 Imagens de TEM (BF) para a amostra 22,2InSZ e padrões SAD dos grãos cúbicos orientados nos eixos de zona (a) [111] e (b)

- [112]. As setas indicam a posição de aquisição dos padrões SAD..... 110
- Figura 6.29 (a) Imagem de MEV (BSE) da amostra 25In12,5MoSZ. Em (b) é exibido o resultado da composição química por EDS na linha de varredura exibida em (a). Uma ampliação da fase nos contornos com mapa químico para os elementos In e Zr é apresentada em (c)..... 110
- Figura 6.30 Imagens de MEV(BSE) para: (a) 16In8MoSZ e (b) 25In12,5MoSZ. Para ambas as imagens são exibidas as análises químicas por EDS dos grãos e fase nos contornos de grão..... 111
- Figura 6.31 (a) Difrátograma refinado pelo método de Rietveld para a fase secundária com 12 %mol de InO<sub>1,5</sub> tratada a 1500 °C por 3 h. (b) Diagrama de fases para o sistema ZrO<sub>2</sub>-InO<sub>1,5</sub> [57]..... 112
- Figura 6.32 Em (a) é exibido a retração linear até 1300 °C das amostras verdes sem nenhum tratamento térmico prévio. Um acompanhamento da perda de massa com a temperatura é exibida em (b). Para este ensaio, a variação de massa foi medida por uma balança de precisão após exposição por 1 h na temperatura especificada. Um esquema de volatilização de MoO<sub>3</sub> adaptado da Ref. [209] é apresentado em (c). Em (d) são apresentados ensaios dilatométricos até 1500 °C em amostras previamente tratadas a 1300 °C por 1 h..... 115
- Figura 6.33 Diagramas da parte imaginária da resistividade versus a parte real da resistividade em diversas temperaturas para os sistemas InMoSZ e controles InSZ..... 120
- Figura 6.34 Gráficos de Arrhenius para os dados de condutividade elétrica do a) grão, b) contornos de grão e c) condutividade elétrica total..... 121
- Figura 6.35 Parte imaginária versus parte real da resistividade elétrica a 350 °C para a amostra 16In8MoSZ e seu controle 17,4InSZ. Valores de capacitância associados às resistências são apresentados para cada componente:  $\rho_g$  (resistividade de grão),  $\rho_{cg}$  (resistividade de contorno de grão) e  $\rho_e$  (resistividade do eletrodo)..... 123
- Figura 6.36 Logaritmo da parte imaginária da resistividade elétrica versus

frequência para: a) 17,4InSZ, b)16In8MoSZ, c) 22,2InSZ e d) 20In10MoSZ. Os valores de capacitância (C) são derivados da sua relação com a frequência de relaxação ( $f_0$ ) e resistência (R) conforme fórmula inserida nos gráficos.....124

- Figura 6.37 Difrátogramas de raios X em para as amostras (a) sinterizadas e (b) após tratamento térmico a 1400 °C por 10 h. Picos originados por  $WLa_1$  estão presentes ao lado esquerdo dos picos  $Cu K\alpha$ .....126
- Figura 6.38 Comparação entre os sistemas de co-dopagem InMoSZ e controles InSZ em relação a desestabilização da fase cúbica para fase monoclinica a 1200 °C.....128
- Figura 6.39 Difrátogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld para as amostras: (a) 22,2InSZ e (b) 17,4InSZ sinterizadas a 1400 °C por 1 h. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para fase cúbica. Picos originados por  $WLa_1$  foram subtraídos.....130
- Figura 6.40 Padrões SAD para amostra 17,4InSZ sinterizada a 1400 °C por 1 h obtidas nos eixos de zona (a) [111] e (d) [112]. Na imagem (a), os círculos indicam difração dupla. Também são exibidos mapas com linhas de Kikuchi experimentais ((b) e (e)) associadas a aquisição das SAD nos eixos de zona especificados. Nas imagens (b) e (e), contornos foram adicionados para melhorar a visibilidade das linhas de Kikuchi. Simulações são exibidas em (c) e (f).....131
- Figura 6.41 Curvas da variação da concentração de fase monoclinica (m) com o tempo para a amostra 22,2InSZ: (a) 1200 °C e (b) 1000 °C. Inserido no gráfico (a) é exibida à taxa da transformação  $c \rightarrow m$  a 1200 °C.....133
- Figura 6.42 (a) Difrátogramas de raios X da região  $2\theta$  entre 72-76° para a amostra 22,2InSZ tratada a 1200 °C por vários tempos. Perfis com linha tracejada representam picos  $Cu K\alpha_2$ . Em (b) é apresentado a extensão de transformação da fase cúbica para tetragonal com o tempo a 1200 °C.....135
- Figura 6.43 Análises comparativas para a amostra 22,2InSZ antes do tratamento térmico (0 h) e após tratamento a 800 °C por 2000 h. Em (a) e (b) são apresentados difratogramas de raios X, (c)

- espectroscopia Raman (comprimento de onda de excitação de 785 nm) e (d) análise química elementar por fluorescência de raios X, em que as setas indicam a concentração original sintetizada.....137
- Figura 6.44 Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária da fase cúbica com o tempo para a amostra 22,2InSZ tratada a 800 °C.....138
- Figura 6.45 (a) Pico (111) da fase cúbica para a amostra 22,2InSZ. As setas indicam a posição o “ombro” associado ao plano (111). Em (b) é apresentada a FWHM do pico (311) para fase cúbica.....139
- Figura 6.46 Padrões SAD no eixo de zona [011] para amostra 22InSZ (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento a 800 °C por 2000 h. Imagens de HRTEM são apresentadas para (c) antes e (d) após tratamento a 800 °C por 2000 h.....141
- Figura 6.47 Perfil da concentração de índio em seções transversais da amostra 22,2InSZ após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. A espessura total das amostras era de 1 mm. A linha tracejada representa a concentração original sintetizada..143
- Figura 6.48 Imagens de MEV (BSE) para a amostra 17,4InSZ tratada termicamente a 1200 °C por: (a) 0 h (sem tratamento), (b) 10 h e (c) 40 h.....144
- Figura 6.49 Esquema de decomposição de uma matriz inicialmente composta por (a) grãos de InSZ cúbicos que são em (b) transformados para grãos monoclinicos durante tratamentos térmicos. As regiões escuras em (b) representam defeitos microestruturais criados durante a transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$ , como microtrincas e desprendimento de grãos.....146
- Figura A.1 Imagens obtidas por MET de partículas de zircônia calcinado a 900 °C por 1 h, onde a existência dos polimorfos com um efeito do tamanho dos cristalitos pode ser observada. Publicado por Chraska et al. [265].....179

Figura A.2 Diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ . Este diagrama foi construído experimentalmente com análises entre 800 a 1700 °C. Mon ss = solução sólida de  $ZrO_2$  monoclinica; Tet ss = solução sólida de  $ZrO_2$  tetragonal; Cub ss = solução sólida de  $ZrO_2$  cúbica;  $InO_{1,5}$  ss = solução sólida de  $InO_{1,5}$  cúbica. Publicado por Sasaki et al. [57].....181

## ABREVIACOES

APS	Deposição por plasma.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BSE	Elétrons retroespalhados.
CIF	<i>Crystallographic Information File.</i>
CeSZ	Zircônia estabilizada com óxido de cério.
CeYSZ	Zircônia estabilizada com óxidos de crio e trio.
DRX	Difracção de raios X.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.
DTA	Análise térmica diferencial.
EB-PVD	Deposição física de vapores por feixe de elétrons
EDS	Espectroscopia por disperso de energia.
EXAFS	Espectroscopia de absoro de raios X.
FRX	Fluorescência de raios X.
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.
FWHM	Largura total  meia altura.
GSAS	<i>General Structure Analysis System.</i>
GdYSZ	Zircônia estabilizada com ítria co-dopada com óxido de gadolínio.
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmisso de alta resoluo.
HTDRX	Difracção de raios X em alta temperatura.
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database.</i>
InMoSZ	Zircônia estabilizada com óxido de ndio co-dopada com óxido de molibdênio.
InNbSZ	Zircônia estabilizada com óxido de ndio co-dopada com óxido de nióbio.
InSZ	Zircônia estabilizada com óxido de ndio.
InTaSZ	Zircônia estabilizada com óxido de ndio co-dopada com óxido de tântalo.
InWSZ	Zircônia estabilizada com óxido de ndio co-dopada com óxido de tungstênio.

JCPDS	<i>Joint committee on powder diffraction standarts.</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MgSZ	Zircônia estabilizada com óxido de magnésio.
MgYSZ	Zircônia estabilizada com óxidos de magnésio e ítrio.
NNN	Segundos sítios mais próximos em coordenação.
pH	Potencial hidrogeniônico.
SAD	Difração de elétrons de área selecionada.
ScGdYbSZ	Zircônia co-dopada com óxidos de escândio, gadolínio e itérbio.
ScSZ	Zircônia estabilizada com óxido de escândio.
ScYSZ	Zircônia estabilizada com óxido de escândio co-dopada com ítria.
SE	Elétrons secundários.
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido.
TBC	Revestimento para barreira térmica ( <i>Thermal Barrier Coating</i> ).
TG	Termogravimetria.
TGO	Camada de óxido termicamente crescida ( <i>Thermally grown oxide</i> ).
YbYSZ	Zircônia estabilizada com ítria co-dopada com óxido de itérbio.
YNbSZ	Zircônia estabilizada com ítria co-dopada com óxido de nióbio.
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria.
YTaSZ	Zircônia estabilizada com ítria co-dopada com óxido de tântalo.

## 1 INTRODUÇÃO

Em projetos de turbinas a gás, a seleção de materiais é criteriosa devido às elevadas temperaturas e pressões nos quais os componentes estarão expostos durante a operação. Materiais cerâmicos têm sido amplamente aplicados como revestimentos para barreira térmica (do Inglês: *Thermal Barrier Coating*, TBC) com a finalidade de proteger os componentes metálicos destas sessões em turbinas a gás [1–3]. O uso de TBCs promove benefícios consideráveis ao sistema [4]. Uma TBC age como isolamento térmico, reduzindo o fluxo de calor dos gases quentes para os componentes metálicos, permitindo operação sem fusão do metal base. Assim, a aplicação desta camada de isolamento permite maiores temperaturas na seção de entrada do rotor e reduzido fluxo de ar de resfriamento interno, o que são fatores importantes para o aumento da eficiência em turbinas a gás terrestres para produção de energia elétrica [5,6].

Como uma tecnologia já consolidada nos dias atuais, TBCs são aplicadas sobre uma ampla variedade de componentes metálicos em turbinas a gás produzidas pelas fabricantes líderes no mercado mundial, como: General Electric heavy-duty gas turbines, Siemens gas turbines, MTU aero engines, Rolls-Royce aero engines e Mitsubishi heavy industries. O crescente interesse destes fabricantes no segmento de turbinas a gás é fundamentado pela elevada demanda energética futura. Atualmente, o consumo de energia no mundo é de ~21 TWh, sendo previsto para 2030 um crescimento para 36,7 TWh [6,7]. Embora fontes de energia renováveis serão essenciais, mais de 58% deste valor ainda será gerado por sistemas que utilizam combustíveis fósseis [6,7]. Dentro desta porção estão as turbinas a gás, ao passo que a competitividade entre as empresas do segmento estará baseado na habilidade de produzir turbinas mais eficientes e com prolongado tempo de vida. De fato, estas projeções energéticas incentivaram o aumento no uso de turbinas a gás consideravelmente. Apenas como exemplos, dados recentes disponibilizados pela Siemens gas turbines [7] demonstram que existem mais de 2000 turbinas em operação ao redor do mundo deste fabricante, com algumas das turbinas com capacidade de geração de 500 MW em menos de 30 minutos de operação. Outra empresa do segmento, a General Electric heavy-duty gas turbines [8]

possui um total de 7000 turbinas a gás instaladas, acumulando mais de 200 milhões de horas de operação.

Desde o desenvolvimento inicial de TBCs pela NASA em 1970 [9], a zircônia tetragonal ( $t'$ ) estabilizada com ítria (YSZ) vem sendo ainda a principal escolha como TBC. Apesar de mais de 40 anos de aplicação industrial, atualmente, o uso da YSZ é considerado limitado por dois aspectos principais. Um deles é a instabilidade da fase  $t'$  durante longos períodos nas elevadas temperaturas de operação das turbinas [10,11]. É crucial que não ocorram transformações de fase em TBCs. Este aspecto é agravado pelo fato do tendencial aumento na temperatura de operação das futuras gerações de turbinas a gás [12]. Outra limitação da YSZ está relacionada à sua elevada suscetibilidade à corrosão a quente por sais fundidos provenientes do combustível ou ingestões durante operação [13–17]. Em relação à corrosão a quente, as turbinas têm sistemas de combustão projetados com capacidade de aceitar queima conjunta de diversos tipos de combustíveis não tradicionais, como: lignito, coque de petróleo e óleos pesados. Por exemplo, a General Electric heavy-duty gas turbines desenvolveu uma linha de turbinas específica para uso destes combustíveis alternativos. Existiam até 2013 mais de 1200 unidades em funcionamento, com 60 milhões de horas de operação [8]. A tendência do uso de combustíveis alternativos é uma causa direta da elevada concentração dos elementos; Na, S, P e V, que são responsáveis pela corrosão a quente em TBCs, o que requer projetos de TBCs mais resistentes à corrosão do que os atualmente disponíveis.

Estratégias utilizadas para superar o problema de corrosão a quente por sais fundidos foram inicialmente centradas na seleção de diferentes estabilizadores para a zircônia. Neste sentido, pesquisas demonstraram que o óxido de índio ( $\text{InO}_{1,5}$ ) apresenta uma suscetibilidade a reação com compostos de enxofre, vanádio e fosforo muito inferior ao estabilizador  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [18,19]. Esta descoberta impulsionou novas pesquisas que, de fato, comprovaram que a zircônia estabilizada com óxido de índio (InSZ) é um potencial substituto a YSZ para o desenvolvimento de TBCs resistentes à corrosão. Apesar da potencialidade da InSZ, este material já “nasceu” com uma severa deficiência associada a sua estabilidade de fases em temperaturas em que TBCs estão expostas em turbinas a gás. No geral, a instabilidade da InSZ

impede que TBCs homogêneas sejam formadas devido a transformações de fases já durante a deposição [20], ao passo que TBCs baseadas em InSZ não possuem estabilidade satisfatória para aplicação industrial.

## 1.1 Objetivo

A presente tese tem como objetivo aumentar a estabilidade de fases da InSZ através do desenvolvimento de sistemas baseados em  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MO}_z)_y$  com  $\text{MO}_z = \text{TaO}_{2,5}$ ,  $\text{NbO}_{2,5}$ ,  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ . A hipótese é que a utilização do conceito de co-dopagem pelo mecanismo de estabilização por compensação de cargas possa ser uma estratégia para produzir sistemas com estabilidade de fases satisfatória para utilização como TBCs resistentes a corrosão.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA - PARTE I: FUNDAMENTAÇÃO

### 2.1 TBCs

TBCs são amplamente utilizadas como materiais isolantes para proteção de componentes metálicos contra gases quentes em turbinas a gás para propulsão na aviação, turbinas terrestres para geração de energia elétrica e turbinas navais [21,22]. Fabricantes de turbinas estão constantemente em busca de maior eficiência energética, o que tem gerado um cenário em que turbinas irão operar em temperaturas e velocidades consideravelmente superiores às atuais [23–25]. Por este fato, o desenvolvimento de novos materiais como TBC é considerado um fator indispensável para a vida útil dos componentes metálicos e eficiência das próximas gerações de turbinas a gás [26].

Os benefícios da utilização de TBCs estão diretamente associados ao isolamento térmico provido por esta tecnologia. A temperatura no metal base pode ser reduzida entre 100–300 °C [9,21,22,26] com a aplicação de uma TBC. Esta redução permite que a temperatura do gás de operação seja elevada enquanto reduzido volume de fluido de resfriamento é utilizado nos componentes metálicos, resultando em um aumento na eficiência do sistema [23,27]. Também, a TBC reduz os gradientes térmicos no metal base. Uma vez que estes gradientes são uma força motriz para a fratura por fadiga, as tensões termicamente induzidas nas ligas serão menores com a presença de um TBC, resultando em superior resistência a fadiga térmica [28–30].

Na Figura 2.1 é exibido um componente metálico revestido com TBC. É importante notar que a TBC apresenta uma arquitetura composta por quatro camadas (totalizando entre 100–500  $\mu\text{m}$  [22]), cada uma projetada para exercer as seguintes funções:

- **Revestimento superior<sup>1</sup> (*top coat*):** Camada cerâmica (100–400  $\mu\text{m}$ ) utilizada para promover o isolamento térmico. Tem objetivo de reduzir a transferência de calor dos gases quentes para o metal base. Características microestruturais como porosidade e trincas perpendiculares são intencionalmente introduzidas nesta camada durante o processo de deposição [9,22].
- **Camada de óxido crescida termicamente (*Thermally grown oxide - TGO*):** Formada por uma camada uniforme de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1–10  $\mu\text{m}$ ) crescida durante a oxidação da camada de ligação nas condições de operação das turbinas. A TGO promove a fixação do revestimento superior com a camada de ligação, além de que a pequena difusividade de íons de oxigênio através da TGO reduz subsequente oxidação da camada de ligação [9,21,22,29].
- **Camada de ligação (*bond coat*):** É uma camada metálica de NiCrAlY, NiCoCrAlY ou  $\beta\text{-NiPtAl}$  (75–150  $\mu\text{m}$ ) aplicada sobre o metal base. Esta camada de ligação tem como finalidade promover à resistência a oxidação do metal base e acomodar tensões térmicas decorrentes da diferença entre os coeficientes de expansão do revestimento superior e metal base. Esta camada foi modelada para ser a fonte de alumínio para criar a TGO em ambientes oxidantes [9,21,22].
- **Metal base:** São superligas de níquel (e. g. [%p.] 63,8 Ni + 6,5 Co + 7,8 Cr + 2 Mo + 5,7 W + 5,2 Al + 1,1 Ti + 7,9 Ta [21]) ou cobalto que formam os componentes internos de turbinas. O metal base é refrigerado por um sistema de escoamento interno de fluido refrigerante [22].

---

<sup>1</sup> A sigla TBC será utilizada daqui em diante nesta tese para fazer referência apenas ao revestimento superior. Esta terminologia é aceita e difundida na comunidade científica.

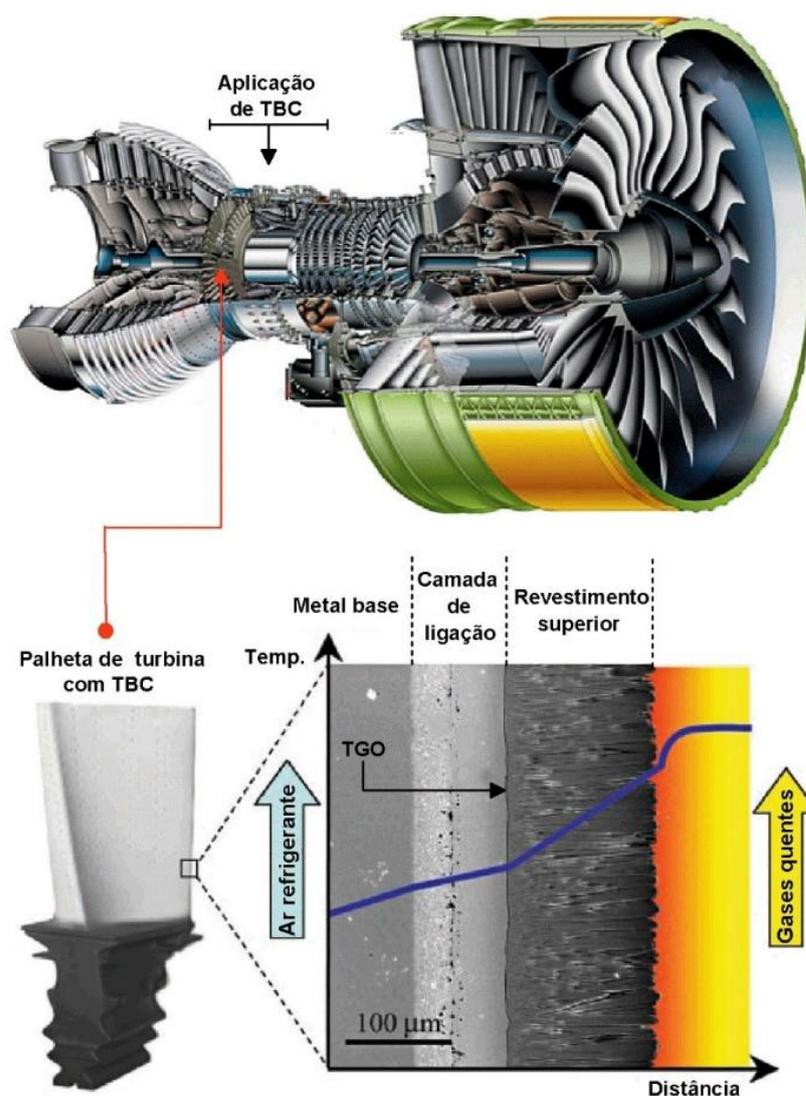


Figura 2.1 Exemplo de aplicação de TBC em uma turbina para propulsão. TBCs são utilizados principalmente em partes móveis (rotação) como: palhetas, e em componentes estacionários como: lâminas, injetores e partes do combustor. Um perfil de redução de temperatura no interior da TBC é representado por uma linha azul. Adaptado das Refs. [9,22,25,31].

### 2.1.1 Principal material como TBC: benefícios e limitações

A seleção de materiais para aplicação como TBCs exige como requerimentos [21,26,32,33]: (I) elevado ponto de fusão, (II) nenhuma

transformação de fase entre a temperatura ambiente até a temperatura de operação, (III) baixa condutividade térmica, (IV) não reagir quimicamente durante operação, (V) coeficiente de expansão próximo ao do metal base para evitar elevadas tensões térmicas, (VI) boa aderência com a camada de ligação, (VII) reduzida cinética de sinterização da microestrutura porosa na temperatura de operação, (VIII) boa resistência à corrosão e (IX) elevadas propriedades mecânicas, promovendo tolerância a esforços mecânicos.

Devido a esta série de exigências, praticamente todas as TBCs aplicadas em turbinas nos dias atuais são baseadas em zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Vários dos requerimentos I–IX são satisfeitos com a aplicação da YSZ, uma vez que a YSZ possui: elevada temperatura de fusão (2700 °C) [22], melhoradas características de isolamento devido à baixa condutividade térmica ( $\sim 1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [9,21,23,32], elevado coeficiente de expansão térmica ( $11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) que minimiza o desacordo com o metal base ( $14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) [9,22,23,32], dureza de até 14 GPa, tornando-a resistente à erosão e impacto causado por ingestões sólidas [9,22], além da densidade baixa de  $6,4 \text{ g cm}^{-3}$  [22], esta que é uma característica importante devido à restrição de peso dos componentes móveis.

A YSZ utilizada como TBC é estabilizada com 4–4,5 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [34]. Com estas concentrações de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ocorre a retenção de cristais com simetria tetragonal na forma  $t'$ . A fase  $t'$  é gerada durante a transformação martensítica da fase cúbica para tetragonal no resfriamento rápido resultante do processo de deposição de TBCs [35]. De maneira contrária ao que ocorre com a fase tetragonal transformável (adição  $\leq 3$  %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , fase  $t$ ), a fase  $t'$  mantém-se tetragonal dentro do ciclo térmico de operação de turbinas comerciais ( $\sim 1200$  °C). Também, o mecanismo de tenacificação bem conhecido da fase  $t$  da zircônia não é útil em TBCs [20,36]. Evans et al. [29] considera que este mecanismo é inapropriado em TBCs por: (i) ser termodinamicamente proibido nas elevadas temperaturas de operação, em que não há força motriz para transformação  $t \rightarrow m$ , o que a tornaria ineficaz durante a operação das turbinas, e (ii) devido ao fato de que ciclos repetitivos de transformação resultariam em

modificações no volume cada vez que a fase tetragonal fosse transformada em monoclinica no resfriamento e regenerada no aquecimento, o que levaria a formação de microtrincas e posterior desprendimento da TBC.

Apesar da interessante combinação de propriedades, TBCs baseadas em YSZ são consideradas limitadas em projetos recentes de turbinas a gás. Estas novas gerações de turbinas a gás estão sendo projetadas para operar com temperaturas superficiais de até 1500 °C [37]. É bem conhecido que nestas condições severas de temperatura ocorre a transformação da fase t' para uma matriz composta por uma fase rica em  $Y_2O_3$  (cúbica) e outra fase com baixa concentração de  $Y_2O_3$  (t), sendo a última suscetível a transformação para monoclinica durante ciclos térmicos [38]. Outra restrição à aplicação da YSZ em temperaturas de operação acima de 1200 °C é a elevada cinética de sinterização, o que leva a não preservação da arquitetura porosa originada na etapa de deposição, reduzindo os efeitos de tolerância a tensões térmicas e aumento da condutividade térmica [32]. Também, uma inapropriada característica da YSZ é a sua elevada condutividade de íons de oxigênio, fazendo com que a TBC seja “transparente” para difusão de íons oxigênio em altas temperaturas, portanto, facilitando a oxidação da camada de ligação e do metal base [9,34]. Além destas limitações, um fator que reduz de forma considerável o desempenho em vida útil de TBCs baseadas em YSZ é a corrosão a quente durante a operação das turbinas [23,33].

## **2.2 Corrosão a quente por sais fundidos em TBCs baseadas em YSZ**

### **2.2.1 Aspectos fundamentais sob a corrosão a quente**

A corrosão a quente é fundamentalmente um tipo de reação química em elevada temperatura entre um óxido metálico e um sal fundido [13]. Em turbinas que queimam combustíveis de elevada pureza, os efeitos da corrosão a quente não são significativos na redução da vida útil da TBC. No entanto, é

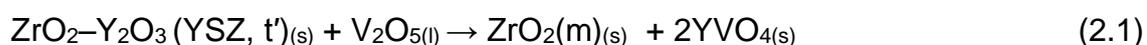
desejável para turbinas industriais que gastos com processos de refino demasiado de combustíveis sejam evitados [20], ao passo que recentes esforços para redução de custos operacionais utilizando combustíveis de menor qualidade estão impactando negativamente o desempenho de TBCs [5]. Por exemplo, numerosos projetos estão considerando a utilização de combustíveis derivados de óleos residuais de refino do petróleo, portanto, um significativo aumento no nível de impurezas [39,40].

Sabe-se que contaminantes dos combustíveis como: sódio, enxofre, vanádio e fósforo são os principais responsáveis pela corrosão de TBCs baseadas em YSZ [6,41–44]. Durante a combustão, estes contaminantes são convertidos nos óxidos de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , que reagem formando sais de baixa temperatura de fusão e elevada acidez, responsáveis pela corrosão [23,45]. Na presença de elevada taxa de corrosão ocorre o desprendimento da TBC durante sua operação, e portanto, aumento da temperatura do metal base e acelerada redução da vida útil dos componentes [20,27,28].

### **2.2.1.1 Corrosão a quente por compostos de vanádio**

O vanádio é a impureza presente no combustível mais nociva na corrosão de YSZ utilizadas como TBC. Este elemento entra em turbinas na forma de complexos orgânicos e inorgânicos presentes no combustível, sendo que estes complexos reagem com oxigênio durante a combustão dando origem a uma série de óxidos de vanádio ( $\text{VO}$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{VO}_3$ ), com superior nocividade reportada na formação de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [46]. Normalmente, a corrosão já é observada com uso de combustíveis habituais contendo em média 50 ppm de vanádio [47]. No entanto, a corrosão a quente é intensificada quando são utilizados combustíveis não refinados pelo fato destes combustíveis conterem até 200 ppm de vanádio [33].

A corrosão a quente por vanádio em TBCs baseadas em YSZ é representada por meio da Reação 2.1. De acordo com esta reação, elevadas concentrações de  $V_2O_5$  correspondem à extensiva transformação da fase  $t \rightarrow m$ , com formação de vanadato de ítrio ( $YVO_4$ ) [1,17,39,44,48]. Embora a difusão do cátion  $V^{5+}$  na estrutura da zircônia tetragonal inicia-se a 600 °C, o início da reação entre o cátion estabilizador e o  $V_2O_5$  foi observado a 800 °C [41]. Com o progresso da reação, completa remoção do cátion estabilizador  $Y^{3+}$  para formação de  $YVO_4$  e total desestabilização da fase tetragonal foi reportada em temperaturas tão baixas quanto 980 °C [41]. Portanto, como as turbinas a gás operam em temperaturas superiores a 1000 °C, o suprimento contínuo de  $V_2O_5$  será catastrófico devido à rápida desestabilização da YSZ. Mesmo a fase cúbica (maior concentração de  $Y_2O_3$ ) é sensível à desestabilização por  $V_2O_5$ . Susnitzky et al. [47] induziram reações em monocristais de zircônia cúbica (9 %mol  $Y_2O_3$ ) com vapor rico em  $V_2O_5$  entre 810 e 950 °C e observaram que próximo às partículas de  $YVO_4$  formadas existem partículas de simetria tetragonal com concentração de  $Y_2O_3$  bastante inferior ao do monocristal padrão. Portanto, a corrosão da fase cúbica também é seguida de remoção de  $Y_2O_3$  da fase cúbica para formação de  $YVO_4$  e conseqüente transformação  $c \rightarrow t$ . Neste caso, o prosseguimento da corrosão resulta na transformação  $t \rightarrow m$ .



Normalmente, a corrosão a quente não ocorre apenas pela presença de  $V_2O_5$ . É mais comum a reação entre compostos de sódio presentes no ar atmosférico com o  $V_2O_5$  formando uma série de vanadatos de sódio ( $Na_2V_{12}O_{31}$ ,  $NaV_3O_8$ ,  $NaVO_3$ ,  $Na_4V_2O_7$  e  $Na_3VO_4$ ) que condensam nos componentes das turbinas [41,46,49]. Como descrito na Reação 2.2 (exemplo com  $NaVO_3$ ), o efeito na corrosão a quente destes vanadatos é similar ao  $V_2O_5$  puro [42]. É importante notar que o íon  $Na^+$  não reage com  $ZrO_2$  ou  $Y_2O_3$ , sendo que a extensão do ataque do vanadato de sódio estará relacionado a concentração do íon  $V^{5+}$  no vanadato de sódio formado. Alguns testes de corrosão em YSZ por  $NaVO_3$  a 900 °C [45] indicam completa transformação  $t \rightarrow m$  após tempos de exposição tão curtos quanto 300 h (Figura 2.2). Park et

al. [45] consideram que o mecanismo de corrosão por sais de vanadato de sódio fundidos em TBCs ocorrem em três passos principais: (i) ocorre penetração do sal fundido na TBC por meio dos contornos de grãos, microtrincas e poros, (ii) o sal fundido reage com o estabilizador da zircônia ( $Y^{3+}$ ) para formar  $YVO_4$ . Devido à expansão causada pela transformação  $t \rightarrow m$ , iniciam-se falhas sob modificações cíclicas de temperatura, e (iii) com a contínua exposição ao ambiente rico em sais fundidos, a região de degradação gradualmente é expandida da superfície até a camada de ligação, restando apenas zircônia monoclinica, o que gera o desprendimento da TBC.

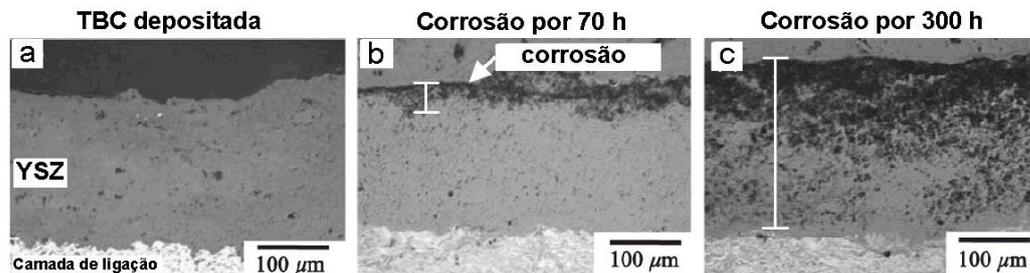
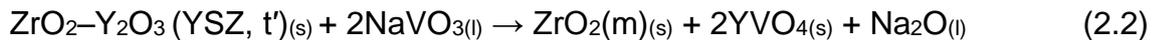
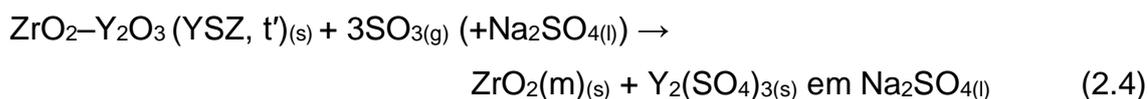


Figura 2.2 Corrosão a quente por  $NaVO_3$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  em uma TBC baseada em YSZ: (a) YSZ sem exposição ao sal fundido, (b) exposição por 70 h e (c) exposição por 300 h, demonstrando a profundidade de penetração do  $NaVO_3$ . Adaptado da Ref. [45].

### 2.2.1.2 Corrosão a quente por compostos de enxofre e fósforo

Mesmo que o combustível não contenha vanádio, o enxofre tem sido considerado como outro severo agente na corrosão da YSZ. As fontes mais comuns de enxofre são os combustíveis, normalmente contendo entre 0,3 a 1 %p., podendo chegar a até 5 %p. em combustíveis de baixa qualidade [50]. Além do mais, outra fonte expressiva de enxofre é o sal  $Na_2SO_4$  presente em até 2600 ppm na atmosfera marinha [33,43]. Por este motivo, a corrosão é intensificada em turbinas para propulsão naval. A presença de  $Na_2SO_4$  também

é alta pelo fato de que o ar marinho não filtrado contém 19000 ppm de NaCl [33] que reage com dióxido de enxofre e oxigênio para formar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Reação 2.3) [43,46]. De modo similar à corrosão por vanádio, elevadas pressões parciais de SO<sub>3</sub> e exposição ao Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fundido desestabilizam a zircônia tetragonal pela remoção do cátion estabilizador, formando neste caso Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, embora nenhuma reação com ZrO<sub>2</sub> aconteça como representado na Reação 2.4 [1,17,40,51]. Para a YSZ, a presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub> após 380 h a 900 °C já resulta em uma considerável desestabilização superficial. Além do mais, a camada da TBC afetada pela corrosão é altamente dependente da pressão parcial de SO<sub>3</sub>. Por exemplo, com uma pressão parcial de 2,5 x 10<sup>-4</sup> atm, após 24 h, a profundidade de corrosão em uma TBC chega a 15 µm. Porém, aumentando a pressão parcial de SO<sub>3</sub> para 2,4 x 10<sup>-2</sup> atm, um aumento de 185 µm na camada de corrosão foi observado [5].



Outro fator importante é que a presença de enxofre reduz a temperatura em que as reações de corrosão ocorrem. Este fato agrava severamente a corrosão. Por exemplo, a Reação 2.1 não se inicia em temperaturas inferiores a 800 °C. No entanto, na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>, esta reação foi observada a 700 °C, com desestabilização da fase tetragonal [42]. Um exemplo de corrosão a quente conjunta por sais fundidos de vanádio e enxofre é apresentada na Figura 2.3.

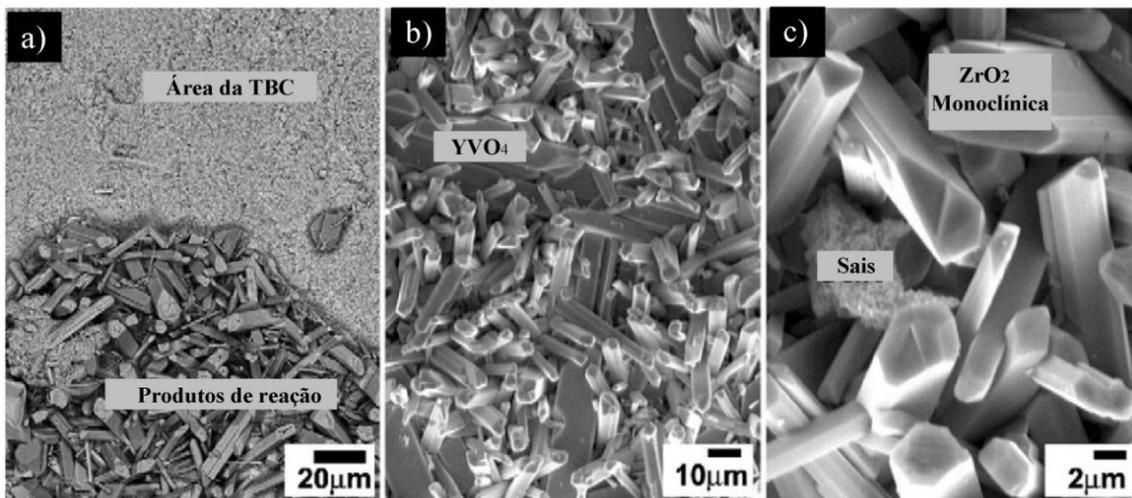
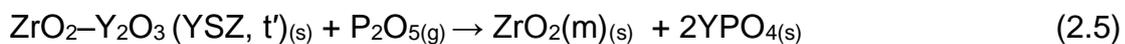


Figura 2.3 Imagens superficiais de uma TBC baseada em YSZ exposta por 100 h a sais fundidos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –30%p.  $\text{NaVO}_3$  (900 °C). O efeito dos produtos de reação e transformação t→m pode ser observado em (a). Em (b) Os cristais de  $\text{YVO}_4$  exibem um aspecto planar e crescimento paralelo à superfície, enquanto os cristais de zircônia monoclinica apresentam crescimento perpendicular à superfície da TBC (c) [17].

Apesar de menos comum, TBCs baseadas em YSZ também são suscetíveis à corrosão por impurezas de fósforo existentes no combustível [40]. O processo de corrosão por fosfatos é idêntico ao dos vanadatos, conforme Reação 2.5.



### 2.2.1.3 Fundamentos gerais das reações de corrosão

Todas as reações de corrosão citadas anteriormente apresentam como singularidade a interação entre as impurezas com o cátion estabilizador da zircônia. São todas fundadas na remoção do  $\text{Y}^{3+}$  da YSZ, e conseqüente indução da transformação t→m. Esta transformação é acompanhada de uma expansão volumétrica entre 3-5 % que levará ao desprendimento ou formação

de trincas na TBC durante ciclos térmicos em torno de 1017 °C. Também, tensões destrutivas na TBC são geradas pelos produtos de reação  $YVO_4$ ,  $Y_2(SO_4)_3$  e  $YPO_4$  [2,42,52,53].

Um grande número de pesquisas sobre a corrosão da YSZ por sais fundidos convergem no fato de que a resistência à corrosão depende em grande parte da natureza do cátion selecionado para estabilização da zircônia. Termodinamicamente, a tendência a desestabilização da YSZ por sais fundidos apresenta coerência com a teoria de Lewis para reação entre ácidos e bases [40,49,54,55]. Nesta teoria, a basicidade de Lewis reflete na possibilidade do óxido estabilizador ( $Y^{3+}$ ) agir como uma base, e assim, reagir com os sais fundidos que possuem caráter altamente ácido [56]. Deste modo, a extensão da corrosão a quente por  $V_2O_5$ ,  $NaVO_3$ ,  $Na_2SO_4$  e  $P_2O_5$  pode ser reduzida de forma significativa com a utilização de estabilizadores com caráter ácido [2,54]. Com base nesta teoria, o  $InO_{1,5}$  tem sido identificado como um óxido promissor para substituição do  $Y_2O_3$  na estabilização da zircônia. Por ser mais ácido que o  $Y_2O_3$ , a propensão do  $InO_{1,5}$  para reagir com os sais fundidos é inferior.

### **2.3 Sistema $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ como potencial substituto para as TBCs baseadas em YSZ**

#### **2.3.1 Fases no sistema $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ e resistência à corrosão por sais fundidos**

Algumas pesquisas importantes que suportaram posteriores considerações da InSZ como TBC eram inicialmente apenas voltados a compreensão das relações entre fases no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ . Notavelmente, Sasaki et al. [57] desenvolveram o diagrama de fases no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$  mais aceito até hoje. Neste diagrama de fases (ANEXO A) os autores reportam que concentrações de até 25 %mol de  $InO_{1,5}$  possibilitam a transformação

martensítica da fase cúbica para tetragonal ( $t'$ ) após tratamentos em temperaturas de 1500 °C ou superiores. No mesmo ano esta transformação importante para as TBCs foi também reportada por Sheu et al. [58]. Dentro de todo o campo de composições no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ , o campo monofásico de estabilidade para fase tetragonal foi reportado como sendo de até 9 %mol de  $InO_{1,5}$  [57–59]. Também, no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ , apenas as fases monoclinica, tetragonal e cúbica na região rica em zircônia são observadas entre 800 a 1700 °C, indicando que não ocorre formação de fases intermediárias neste sistema [57].

Estas pesquisas no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$  somadas ao emergente problema de corrosão a quente na YSZ fizeram com que R. L. Jones [18,19] do Laboratório de Pesquisa Naval dos EUA fosse pioneiro em propor a utilização da InSZ como TBC resistente à corrosão. Simulando algumas condições potencialmente nocivas a TBC, Jones et al. [18,19] observaram que a resistência do  $InO_{1,5}$  contra reação com sais fundidos é consideravelmente superior à exibida pelo estabilizador  $Y_2O_3$  [18]. Sob a presença de compostos de  $SO_3/Na_2SO_4$  a 750 °C, enquanto apenas 1% do  $InO_{1,5}$  é convertida para  $In_2(SO_4)_3$ , quase completa sulfatação da  $Y_2O_3$  para  $Y_2(SO_4)_3$  foi observada [18]. Também, quando exposto sob sais de  $NaVO_3$  e  $V_2O_5$  a 700 °C, a taxa de desestabilização da YSZ é 10 vezes superior à da InSZ. Foi demonstrado que o  $InO_{1,5}$  não apresenta reação – não há formação de  $InVO_4$  – com sais fundidos baseados em vanadatos com teores de  $V_2O_5$  menor que 50 %mol a 900 °C [18], condição em que a ítria reagiria completamente para formação de  $YVO_4$ . A elevada resistência à corrosão por sais fundidos da InSZ em relação a YSZ é um fenômeno, então, unicamente associado a maior acidez do  $InO_{1,5}$  em relação ao  $Y_2O_3$  [18].

Apesar da potencial aplicação como TBC, a alta instabilidade da InSZ tetragonal em temperaturas  $\geq 1000$  °C é considerada a principal deficiência deste material. A única tentativa para melhorar a estabilidade da InSZ por longos períodos em altas temperaturas foi reportada por Hill et al. [20]. Neste caso, o conceito foi a incorporação de lantanídeos no sistema binário  $ZrO_2$ -

$\text{InO}_{1,5}$ . Os autores reportaram que a interação química entre o  $\text{InO}_{1,5}$  com o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  adicionado, formando  $\text{SmInO}_3$ , resultou na maior retenção dos estabilizadores nos revestimentos após deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD), embora, a qualidade dos revestimentos depositados não tenha sido satisfatória para aplicações reais. Por esta baixa instabilidade de fases, a aplicação da InSZ ainda não atingiu níveis industriais.

#### **2.4 Zircônias co-dopadas pelo mecanismo de compensação de cargas para nova geração de TBCs**

É bem conhecido que melhorias nas propriedades de zircônias estabilizadas podem ser obtidas por meio da co-dopagem por compensação de cargas [2,60]. Foi encontrado que a adição de  $\text{NbO}_{2,5}/\text{TaO}_{2,5}$  na YSZ gera uma melhoria da estabilidade da fase tetragonal, sem ter interferências em outras propriedades intrínsecas da YSZ, como coeficiente de expansão térmica e habilidade de deposição como TBC. Quando adicionados aos polimorfos da zircônia estabilizada com ítria, os cátions  $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ , por seu menor raio atômico, adotam coordenação tetraédrica ao invés da octaédrica habitual para as posições do íon  $\text{Zr}^{4+}$ , levando a acentuada anisotropia nas ligações com oxigênios. A sinergia destas distorções da rede possibilita a maior estabilidade da zircônia tetragonal [61].

Os benefícios da co-dopagem também foram observados sobre a resistência à corrosão. Ensaio de corrosão na zircônia tetragonal estabilizada com ítria e co-dopada com óxido de tântalo (TaYSZ) exibiram menor sensibilidade à corrosão por  $\text{NaVO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  do que os valores encontrados para a YSZ [2]. Claramente, sugerindo que a remoção do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  na TaYSZ pelas impurezas dos combustíveis torna-se mais difícil do que a remoção do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  na YSZ. No entanto, mesmo com superior resistência à corrosão em relação a YSZ, a zircônia estabilizada com  $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Y}_2\text{O}_3$  ainda não é imune à corrosão por  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{NaVO}_3$  [61,62]. Isto foi demonstrado em um estudo recente em

compósitos YSZ–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por Habibi e Guo [24] em que mesmo 40 %p. de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adicionado na YSZ ainda apresenta alta suscetibilidade para formação de YVO<sub>4</sub> na presença de impurezas de vanádio.

Outra importante característica obtida em zircônias co-dopadas com cátions trivalentes e pentavalentes é a redução da condutividade térmica. Foi observado que a condutividade térmica da YTaSZ e da zircônia estabilizada com ítria e co-dopada com óxido de nióbio (YNbSZ) são inferiores ao da YSZ em uma ampla faixa de temperaturas. Por exemplo, a 800 °C a condutividade térmica da YSZ é de 4,5 W.m<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup>, valor muito superior ao de ~0,7 W.m<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup> encontrado para YTaSZ e YNbSZ [63].

Considerando as teorias sobre condutividade térmica, a adição de dopantes com elevada massa atômica e que induzam defeitos pontuais irão prover centros efetivos de espalhamento dos fônons contra o fenômeno de condução térmica. A efetividade destes defeitos na redução da condutividade térmica dependerá de sua influência nas ligações atômicas adjacentes [63,64]. Com isso, durante a co-dopagem com Y<sup>3+</sup> + Ta<sup>5+</sup>/Nb<sup>5+</sup>, a redução da condutividade térmica está vinculada ao espalhamento de fônons causado por defeitos substitucionais nas posições de Zr<sup>4+</sup> [64]. Além do mais, Shen et al. [65] relataram que no sistema ZrO<sub>2</sub>–YO<sub>1,5</sub>–TaO<sub>2,5</sub> com mais de 14 %mol de YO<sub>1,5</sub>:TaO<sub>2,5</sub>, a condutividade térmica é praticamente independente da temperatura e os baixos valores apresentados também são causados por efeitos de diferença de massa atômica dos constituintes após a co-dopagem da zircônia com cátions trivalentes e pentavalentes. Portanto, embora as vacâncias de oxigênio sejam centros efetivos de espalhamento de fônons na YSZ [66], os defeitos substitucionais disponíveis após a co-dopagem por compensação de cargas com os cátions Ta<sup>5+</sup>/Nb<sup>5+</sup> são mais efetivos na redução da condutividade térmica de TBCs [62,63].

Ambos os efeitos de aumento da resistência à corrosão por sais fundidos e redução da condutividade térmica em zircônias co-dopadas com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são atribuídas a interação entre os cátions substitucionais Ta<sup>5+</sup>/Nb<sup>5+</sup> + Y<sup>3+</sup> na aniquilação das vacâncias de oxigênio nos polimorfos

metaestáveis da zircônia [67]. Quanto à resistência à corrosão, supostamente [2], ocorre associação entre os cátions de raio iônico maior ( $Y^{3+}$ ) e cátions de raio iônico menor ( $Ta^{5+}/Nb^{5+}$ ), dificultando a difusão destes “clusters” de defeito para as zonas de reação com  $V_2O_5$ ,  $NaVO_3$  e  $Na_2SO_4$ , e conseqüentemente aumentado a resistência à corrosão da YTaSZ e YNbSZ em relação a YSZ. Para estes casos, medidas de condutividade elétrica comprovaram que os cátions  $Ta^{5+}/Nb^{5+}$  residem como defeitos substitucionais na rede da zircônia [67,68].

É importante ter em mente que um sistema de co-dopagem, considerando o mecanismo de compensação de cargas, apresenta estabilidade de fases apenas em algumas concentrações específicas. Por exemplo, para o sistema de co-dopagem  $ZrO_2-YO_{1,5}-TaO_{2,5}$ , as regiões de não-transformabilidade ocorrem entre 16 a 20 %mol  $YO_{1,5}:TaO_{2,5}$  (Figura 2.4). De acordo com Pitek e Levi [17], estas regiões de não-transformabilidade são apenas originadas em concentrações onde ocorram completa solubilidade dos íons co-dopantes na estrutura da zircônia [66,69]. De fato, este aspecto foi observado experimentalmente por Bhattachaya et al. [69,70], relatando que o sistema de co-dopagem por compensação de cargas com 20 %mol  $YO_{1,5}:TaO_{2,5}$  apenas não é suscetível a transformação  $t \rightarrow m$  se houver completa formação de solução sólida do  $YO_{1,5}:TaO_{2,5}$  após tratamento a 1500 °C. Além do mais, regiões de não-transformabilidade foram também recentemente encontradas em um sistema análogo de co-dopagem  $ZrO_2-YbO_{1,5}-TaO_{2,5}$  [60].

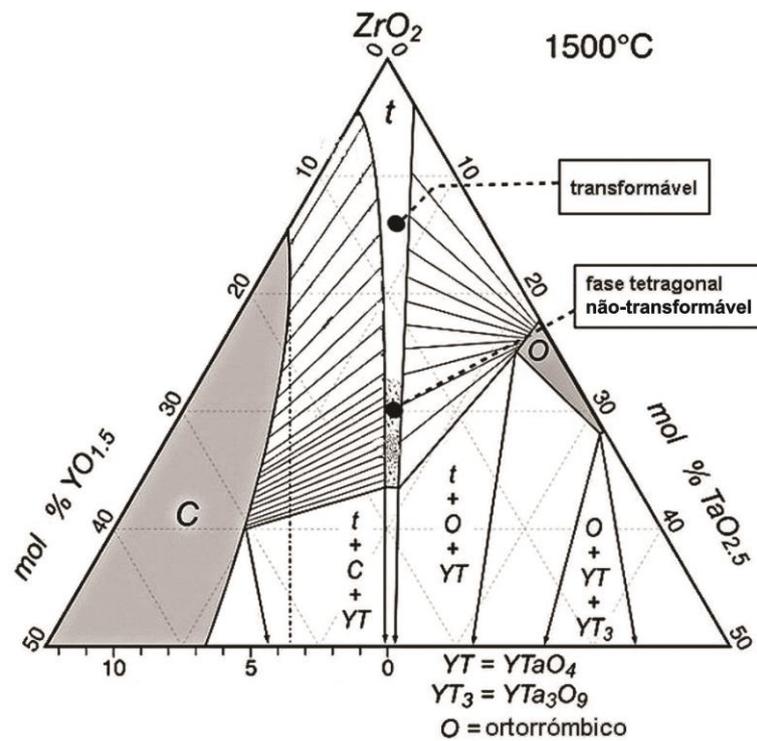


Figura 2.4 Seção isotérmica a  $1500^\circ\text{C}$  do diagrama de fases do sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{YO}_{1.5}$ - $\text{TaO}_{2.5}$  indicando a região transformável onde não ocorre estabilidade da fase tetragonal durante o resfriamento. Em contraste, é apresentada a região de não-transformabilidade, em que a fase tetragonal pode ser retida a temperatura ambiente após co-dopagem [17,71].

### 3 HIPÓTESE

As pesquisas citadas nas seções anteriores demonstram que a potencialidade da utilização da InSZ como TBC resistente à corrosão é limitada pela instabilidade de fases neste sistema durante exposição nas temperaturas de operação de turbinas. Por outro lado, foi demonstrado que a co-dopagem por compensação de cargas tem sido aplicada com sucesso na YSZ, resultando em consideráveis melhorias na estabilidade de fases, além de outras propriedades de interesse para TBC. Nesta seção será exemplificado o conceito de co-dopagem por compensação de cargas em uma célula unitária hipotética de simetria tetragonal utilizando a notação de Kröger-Vink [72]. Este conceito será a base para o desenvolvimento das composições estudadas nesta tese e análise dos sistemas propostos.

Se for considerado apenas a substituição pura dos íons hospedeiros  $Zr^{4+}$  por íons estabilizadores  $In^{3+}$ , a retenção da fase tetragonal na zircônia em baixas temperaturas pode ser considerada como um efeito direto da geração de defeitos pontuais [73–75], conforme esquema exibido na Figura 3.1. Quando uma quantidade de  $InO_{1,5}$  for adicionada à zircônia, vacâncias de oxigênio ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) serão geradas para que a eletroneutralidade do cristal seja mantida de acordo com a Reação 3.1 [76]. Estas vacâncias ocorrem devido a menor valência do íon  $In^{3+}$ , agindo como um aceitador e formando os defeitos de carga efetiva negativa ( $In_{Zr}'$ ). A manutenção da eletroneutralidade (Reações 3.2 e 3.3) restringe a concentração teórica de vacâncias de oxigênio como sendo metade da concentração de íons estabilizadores  $In^{3+}$  incorporados.

Por outro lado, a estabilização da zircônia por meio da co-dopagem com os cátions  $Ta^{5+}/Nb^{5+}$  fundamenta-se na atuação destes íons como doadores [77] por possuírem valência superior ao íon  $Zr^{4+}$ , assim, modificando a estequiometria de defeitos pontuais (Figura 3.2). Do modo descrito no parágrafo anterior, o cátion  $In^{3+}$  atua, aqui, normalmente como um dopante aceitador. Se apenas  $InO_{1,5}$  for adicionada a zircônia, vacâncias de oxigênio

serão geradas para que a eletroneutralidade do cristal seja mantida. Porém, na co-dopagem com  $\text{TaO}_{2,5}/\text{NbO}_{2,5}$ , uma vacância de oxigênio incorporada por dois íons  $\text{In}^{3+}$  será compensada a cada dois cátions  $\text{Ta}^{5+}/\text{Nb}^{5+}$  substitucionais (Reações 3.1 e 3.4). Portanto, as vacâncias de oxigênio serão consumidas [71,78], ao passo que o defeito pontual positivamente carregado ( $\text{Ta}/\text{Nb}_{\text{Zr}}^{\bullet}$ ) será o novo compensador para os defeitos de carga efetiva negativa ( $\text{In}'_{\text{Zr}}$ ) (Reação 3.5). É importante notar, que no caso das zircônias estabilizadas com  $\text{InO}_{1,5} + \text{TaO}_{2,5}/\text{NbO}_{2,5}$ , a concentração atômica dos cátions incorporados deve ser mantida na razão de 1:1 ( $\text{In}^{3+} : \text{Ta}^{5+}/\text{Nb}^{5+}$ ). Esta razão é prevista por meio das Reações 3.6 e 3.7, demonstrando que a eletroneutralidade na estrutura da zircônia ocorre apenas quando há equimolaridade na concentração destes dopantes.

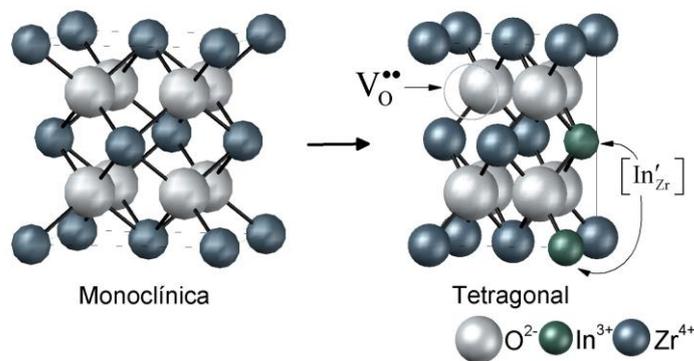


Figura 3.1 Representação da estabilização da fase tetragonal da zircônia por meio da incorporação de  $\text{In}^{3+}$ .



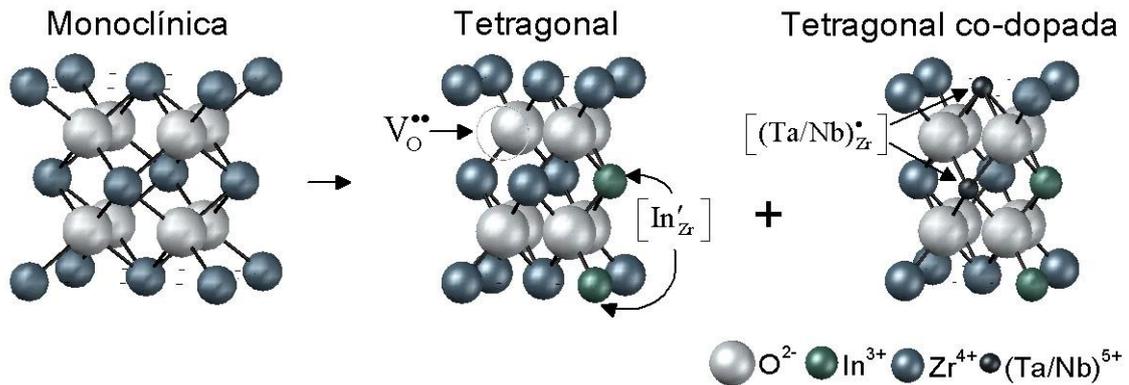
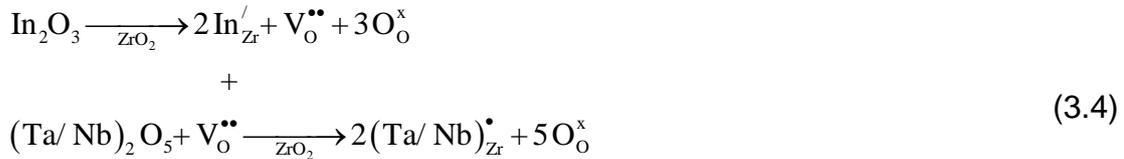


Figura 3.2 Representação da estabilização da fase tetragonal da zircônia usando o conceito de compensação de cargas com a co-dopagem com  $In^{3+} + Ta^{5+}/Nb^{5+}$ .



$$\begin{aligned}
 &\downarrow \\
 -[In'_{Zr}] + [(Ta/Nb)_{Zr}^{.}] &= 0
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned}
 &\downarrow \\
 [In'_{Zr}] &= [(Ta/Nb)_{Zr}^{.}]
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Nesta tese é aplicado pela primeira vez o conceito de estabilização da zircônia por compensação de cargas utilizando cátions hexavalentes. Os cátions  $W^{6+}/Mo^{6+}$ , por também possuírem valência superior aos íons de zircônio, atuam como átomos doadores, como exibido na Figura 3.3. Do mesmo modo, a incorporação do dopante aceitador  $In^{3+}$  forma vacâncias de oxigênio para manutenção da eletroneutralidade do cristal (Reação 3.1). Diferente da incorporação de  $TaO_{2,5}/NbO_{2,5}$ , na co-dopagem com  $WO_3/MoO_3$  uma vacância de oxigênio incorporada por dois íons  $In^{3+}$  será compensada para cada um íon  $W^{6+}/Mo^{6+}$  substitucional (Reação 3.8). Neste caso, as vacâncias de oxigênio serão novamente consumidas, ao passo que o defeito

pontual positivamente carregado ( $(W/Mo)_{Zr}^{**}$ ) será o novo compensador para os defeitos de carga efetiva negativa ( $In'_{Zr}$ ) (Reação 3.9). Para a zircônia co-dopada com  $InO_{1,5} + WO_3/MoO_3$ , a concentração atômica de dopantes deve respeitar a razão teórica de 2:1 ( $In^{3+} : W^{6+}/Mo^{6+}$ ). Esta razão se deve ao fato de que a incorporação de um cátion  $W^{6+}/Mo^{6+}$ , necessariamente, exige a substituição de duas posições de  $Zr^{4+}$  por  $In^{3+}$ , conforme Reações 3.10 e 3.11.

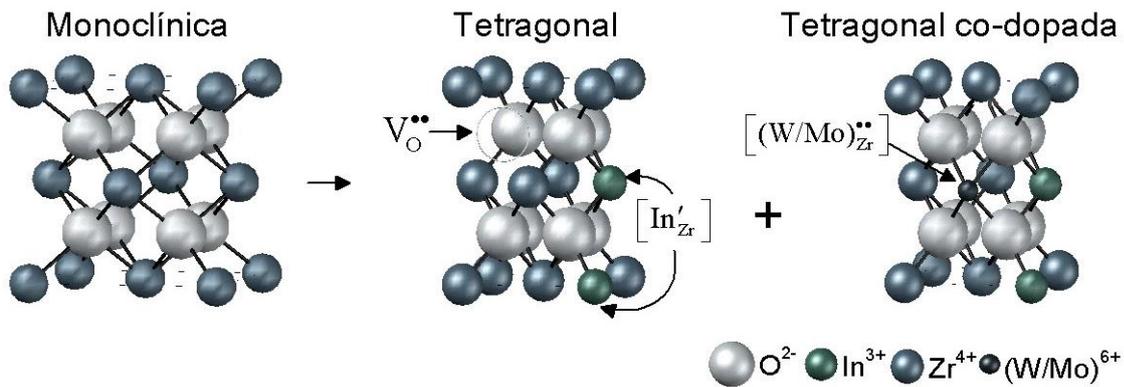
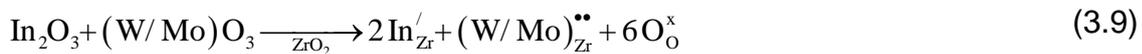
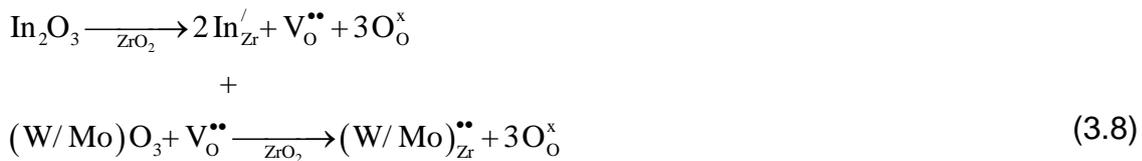


Figura 3.3 Representação da estabilização da fase tetragonal da zircônia usando o conceito de compensação de cargas por meio da co-dopagem com  $In^{3+} + W^{6+}/Mo^{6+}$ .



Com este conceito de estabilização por compensação de cargas, espera-se que a co-dopagem traga melhorias na estabilidade térmica da InSZ, o que suportaria o avanço em estudos para aplicação destes materiais como

TBCs resistentes à corrosão a quente durante a operação das turbinas. Esta melhoria na InSZ utilizando a hipótese proposta é fundamentada pelos bons resultados reportados quando este conceito é aplicado na YSZ. É importante notar que o conceito de compensação de cargas apresentado prevê que a eletroneutralidade será mantida apenas pelos cátions doadores, o que resultará na efetiva redução da concentração de vacâncias de oxigênio nos sistemas propostos. É um fato conhecido que a elevada condutividade de íons de oxigênio (proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio) é uma característica indesejada em zircônias estabilizadas como TBC, uma vez que promove alta difusão de íons oxigênio nas altas temperaturas de operação, facilitando a oxidação da camada de ligação e do metal base [9,34]. Neste caso, a redução das vacâncias de oxigênio previstas pelo fenômeno de compensação de cargas pode ser um fator adicional na redução desta oxidação das partes metálicas. Além do mais, embora vacâncias de oxigênio sejam centros efetivos de espalhamentos de fônons, a condutividade térmica das zircônias estabilizadas propostas deve ser reduzida para valores abaixo dos valores apresentados para InSZ devido aos efeitos mais eficientes de espalhamento derivados da diferença de massa atômica dos constituintes após co-dopagem da zircônia.

### **3.1 Relações entre defeitos pontuais e estabilização da zircônia**

A hipótese apresentada baseia-se na premissa de que a estabilização dos polimorfos de alta temperatura da zircônia apenas depende de alterações no tipo e concentração de defeitos pontuais. Esta é uma das principais vertentes científicas utilizadas para explicar fenômenos de estabilização na zircônia. Outro aspecto correntemente considerado, que não é utilizado para fundamentar resultados desta tese, consiste no conceito de raio crítico de cristalitos. Mais detalhes sobre este conceito é apresentado no APÊNDICE A. Nesta seção serão apresentadas algumas pesquisas que suportam o princípio

entre defeitos pontuais e a estabilização dos polimorfos de alta temperatura da zircônia.

Esta relação entre defeitos pontuais e a estabilização da zircônia é originada de observações científicas, em que; a incorporação de cátions de diferente valência e raio iônico aos íons  $Zr^{4+}$  desfavorecem a formação da fase monoclinica e, favorecem fases mais simétricas como a cúbica ou tetragonal a temperatura ambiente. Teoricamente [74], a adição destes cátions resulta no aumento da concentração de Vö, fazendo com que os íons  $Zr^{4+}$  hospedeiros alterem seu número de coordenação com oxigênio de 8 para 7 à medida que a concentração de Vö é progressivamente acrescentada na estrutura da zircônia. Quando introduzidos na estrutura da zircônia, os cátions estabilizadores tendem a formar coordenação com 8 íons de oxigênio originalmente associados ao íon hospedeiro, deixando a maior parte das Vö coordenadas com os íons  $Zr^{4+}$ . Uma vez que o forte caráter covalente da ligação Zr—O favorece a coordenação com 7 íons de oxigênio, as fases de alta temperatura podem, assim, ser estabilizadas com esta redução na coordenação [75]. Por este mecanismo, a simetria dos cristais de zircônia é, portanto, apenas dependente da concentração de Vö, ou seja, no modo como os íons  $Zr^{4+}$  se coordenam [74]. Este aspecto foi demonstrado por Hillert [79], que usando modelos termodinâmicos em uma solução sólida  $(Zr^{4+}, Y^{3+})_1(O^{2-}, Vö)_2$  e comparando-os com uma solução padrão de zircônia deficiente em oxigênio  $(Zr^{4+}, Zr^{3+})_1(O^{2-}, Vö)_2$ , demonstrou que a fronteira tetragonal-cúbica nos diagramas de fases são coincidentes para ambos. Portanto, o autor propõe que a estabilização dos polimorfos de alta temperatura depende primariamente da concentração de Vö e, independe do modo como as vacâncias foram introduzidas na estrutura da zircônia.

Em sua série de artigos, Li et al. [61,75,80] demonstraram por um ponto de vista estrutural como a estabilização do sistema  $Zr_{1-x}M^{n+}_xO_{2-x[(4-n+)/2]}$  ocorre utilizando diferentes cátions de metais de transição ( $M^{n+}$ ). No caso de sesquióxidos ( $M_2O_3$ ), suportados por dados de espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS), foi relatado que a efetividade na estabilização dos polimorfos

de alta temperatura com introdução de cátions  $M^{3+}$  é também dependente do tamanho destes cátions. Cátions  $M^{3+}$  de tamanho maior que os íons  $Zr^{4+}$  se coordenam com 8 íons de oxigênio permitindo a associação de unidades Zr–Vö com grande parte das vacâncias geradas após substituição. Porém, cátions  $M^{3+}$  de raio menor do que  $Zr^{4+}$ , exibem coordenação preferencial com 6 íons de oxigênio, neste caso, competindo com os íons  $Zr^{4+}$  por Vö. Esta competição leva a existência de unidades M–Vö–M, que no caso dos dopantes com raio atômico maior não é esperada, existindo apenas unidades Zr–Vö–Zr. Assim, a fração de Zr com coordenação  $ZrO_7$ , para uma mesma concentração de dopantes, será maior para dopantes com raio iônico maior. Em seu recente estudo, Fabris et al. [73] comprovaram que os cátions estabilizadores estão em média localizados nos segundos sítios mais próximos (NNN) as vacâncias de oxigênio e, realmente, reduzem o número de coordenação dos átomos de  $Zr^{4+}$  nos polimorfos estabilizados de 8 íons de oxigênio para valores próximos a 7. Estas observações estabelecem que a existência de simetria tetragonal ou cúbica é primariamente um reflexo da concentração de unidades  $ZrO_7$ .

O aumento das unidades  $ZrO_7$  nos polimorfos de alta temperatura e conseqüentemente uma diminuição na razão entre os parâmetros de rede  $c/a$  é definida como tetragonalidade [61,75,80]. Li et al. [80] propõem que a tetragonalidade é um indicador da estabilidade da fase tetragonal. Menores valores de tetragonalidade são acompanhados de um aumento na estabilidade da fase tetragonal contra desestabilização para monoclinica. Os autores classificaram que a eficiência dos estabilizadores na redução da tetragonalidade diminui na ordem  $M^{3+}$  (raio maior que  $Zr^{4+}$ ) >  $M^{3+}$  (raio menor que  $Zr^{4+}$ ). Este efeito de redução da razão  $c/a$  foi comprovado por Foschini et al. [81]. Considerando clusters de  $Zr_4O_8$  e  $Zr_4O_7^{2+}$ , os autores demonstraram, por simulação computacional, que a presença de Vö gera centros de polarização e atração que tornam a célula unitária da zircônia mais compacta (redução da tetragonalidade).

Neste fenômeno de estabilização por Vö, a importância da deficiência de oxigênio para estabilização das fases de alta temperatura na zircônia tem sido

comprovada por pesquisas de tratamentos térmicos em diferentes atmosferas. Cheng e Thompson [82] investigaram os fenômenos da formação de Vö gerados por ânions de nitrogênio na estabilização da zircônia em atmosfera de N<sub>2</sub>. A estabilização de polimorfos na zircônia por nitrogênio pôde ser observada após a zircônia ser sinterizada em atmosfera de N<sub>2</sub>. Foi relatado que a YSZ tetragonal é completamente transformada para fase cúbica após tratamento em N<sub>2</sub> a 1800 °C, levando a uma gradual redução na tetragonalidade. O efeito da introdução de N na estrutura da zircônia foi considerado como sendo similar ao observado pela substituição do Zr<sup>4+</sup> por cátions de valência inferior. Este efeito de estabilização por exposição em N<sub>2</sub> foi também estudado por Lerch e Rahäuser [83]. Nesta pesquisa foi proposto um mecanismo (Reação 3.12) que descreve a formação de Vö devido a incorporação de nitrogênio na estrutura da zircônia. Com a incorporação de N, foi observado que o valor do parâmetro de rede *a* aumenta enquanto o eixo *c* diminui. Este fato é similar ao encontrado com adição de dopantes, no qual o aumento da concentração de Vö leva a uma redução do volume da célula unitária, ou seja, redução na tetragonalidade [80,81].



Mommer et al. [84] demonstraram que tanto a fase monoclinica como a fase tetragonal tratadas em temperaturas entre 1000 a 1300 °C em pressões parciais de oxigênio menores que 10<sup>-26</sup> Pa se transformam na fase cúbica, embora, esta transformação tenha sido completamente revertida com posterior tratamento em atmosfera rica em oxigênio. Neste caso, a estabilização da fase cúbica em baixas pressões parciais de oxigênio ocorre devido à alta densidade de Vö criadas, elevando o número de unidades ZrO<sub>7</sub> na estrutura. Roy e Ghose [85] relataram este mesmo efeito, no qual os polimorfos de alta temperatura na zircônia não dopada podem ser desestabilizados se tratados em altas temperaturas sob atmosfera rica de O<sub>2</sub>.

Todas estas pesquisas sobre fenômenos associados às Vö estabelecem que: (i) não importa quais fatores levem a criação de Vö, (ii) a estabilização dos

polimorfos de alta temperatura na zircônia ocorre pela formação da coordenação  $ZrO_7$  durante a associação Zr–Vö–Zr. Estes pontos foram usados para explicar a estabilização da zircônia sem dopantes, considerado por Garvie [86,87] no passado como um fenômeno do tamanho de cristalitos (APÊNDICE A). Usando o conceito de defeitos pontuais, Srinivasan et al. [88] considera que como a superfície do  $Zr(OH)_y$  após precipitação é formada por unidades de  $OH^-$ , no aquecimento, estas pontes de hidroxilas são removidas e deixam sítios superficiais de  $Zr^{4+}$  com menor coordenação. Estes sítios superficiais deficientes em oxigênio, estáveis até certa temperatura ( $< 800$  °C), podem ser os responsáveis pela estabilização de fases sem dopagem. Este fato foi comprovado recentemente por Mahmood et al. [89], considerando que a formação de cristais de zircônia estabilizada sem introdução de cátions estabilizadores é um simples efeito da formação de subóxidos de zircônia após calcinação dos géis em baixas temperaturas.



## 4 REVISÃO DA LITERATURA - PARTE II: SÍNTESE

### 4.1 Síntese de $Zr(OH)_y$ por precipitação e $Zr_{1-x}M_x(OH)_y$ por co-precipitação

O método de síntese por co-precipitação em solução aquosa permite a policondensação simultânea dos cátions precursores, fenômeno que leva a formação de misturas com elevado grau de pureza ao nível molecular [90]. Estes fatos tornam adequadas as técnicas de precipitação para obtenção de pós com morfologia desejada, tamanho de partículas controlado e homogeneidade química. Normalmente, este método de síntese produz pós ultrafinos com cristalitos nanométricos ( $< 100$  nm) [91]. Não obstante, outras vantagens da síntese por co-precipitação são os baixos custos envolvidos e simplicidade dos equipamentos necessários para a síntese [92].

#### 4.1.1 Variáveis do método de síntese: efeito do pH, agente precipitante e precursores

Muitos artigos têm sido publicados demonstrando como as variáveis durante a síntese afetam as características dos géis de hidróxido de zircônio ( $Zr(OH)_y$ ) obtidos. Um aspecto bem estabelecido é o fato de que o pH da solução de precipitação durante a síntese dos hidróxidos influencia a taxa de polimerização e, assim, o nível de ordenamento local das unidades de  $Zr(OH)_y$  [93]. Por exemplo, a estabilidade da fase tetragonal é dependente do pH de precipitação. Foi reportado [94] que amostras de zircônia sem dopantes precipitadas em pH 13,5 apresentaram apenas simetria tetragonal, mesmo com aquecimento a  $500$  °C por 200 h.

Partindo de uma solução de precursores de  $ZrCl_4$  e  $YCl_3$ , Haberko et al. [95] demonstraram que a solução com  $ZrCl_4$  inicia a precipitação em pH tão baixo quanto 3, no entanto, a precipitação de  $Zr(OH)_y$  apenas é completa em

pH 9. Estes autores também demonstraram como a concentração de estabilizadores nos pós é sensível ao pH de precipitação. A YSZ (6 %mol de  $Y_2O_3$ ) preparada sobre pH ácido (pH 4) apresentou conteúdo de  $Y_2O_3$  apenas de 1,2 %mol, enquanto, em condições básicas de pH 9-10, a concentração final foi de 6 %mol, como desejado pelos autores. Este mesmo fenômeno de perda dos cátions estabilizadores usando soluções de precipitação de baixo pH foi observado por Chang et al. [96]. Além do mais, por análises de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), os autores demonstraram que a concentração molar de  $Y_2O_3$  na zircônia é menor para menores tempos de síntese. Apenas acima de 8 h, a concentração ficou próxima aos 8 %mol adicionados durante a síntese.

A variação de pH na solução de precipitação é também um fator importante durante a síntese. Chuah et al. [97] propõe que no processo de precipitação, a ordem nos quais os reagentes são adicionados influenciam as características do pó, demonstrando que a adição do precursor sobre a solução de precipitação – conhecido como precipitação reversa – leva a maior área superficial que o contrário [98]. Este resultado foi atribuído a não modificação do pH durante a adição de precursores. Srinivasan et al. [99] demonstraram que tanto o pH do líquido sobrenadante após a precipitação dos géis como o tempo até que a solução atinja este pH são fatores cruciais na estabilização da fase tetragonal da zircônia. Géis de  $Zr(OH)_y$  precipitados usando sais de  $ZrCl_4$  obtidos pela lenta adição da solução de  $NH_4OH$  na solução do precursor favorecem a fase tetragonal. Enquanto, em casos em que o tempo de mistura das duas soluções ocorre rapidamente foi observada uma tendência para formação de fase monoclinica [100].

Mamott et al. [93] investigaram por métodos dinâmicos de difração de raios X (DRX) as características do  $Zr(OH)_y$  não dopado preparado em diferentes condições de pH da solução de precipitação. Eles observaram que a temperatura de cristalização da zircônia é mais elevada em condições de precipitação de maior pH (na faixa de 8,1 a 9,8). Também, demonstrando que a temperatura no qual a cristalização da fase tetragonal ocorre é

aproximadamente 200 °C menor para pH 9,8 do que o observado em pH 8,1. O aumento na estabilidade da zircônia tetragonal sem dopagem com o aumento do pH pode ser obtido nas condições de síntese estabelecidas por Srinivasan et al. [100]. Por difração de raios X em alta temperatura (HTDRX), os autores observaram que a precipitação em  $\text{pH} \leq 7$  gera pós no qual a transformação  $t \rightarrow m$  é completa a 520 °C. Já a precipitação em  $\text{pH} \geq 13$ , resulta em estabilidade dos pós até 800 °C. Em pós de YSZ, Haberko et al. [95] demonstraram por análise térmica diferencial (DTA) que a temperatura de cristalização da fase tetragonal ocorre entre 400 a 462 °C, embora a entalpia destas cristalizações diminuísse com o aumento da concentração de estabilizador.

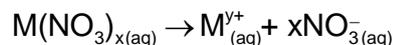
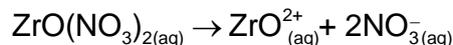
Todos estes fenômenos foram explicados considerando que o alto pH promove polimerização de menores e mais numerosas unidades tri/bidimensionais ordenadas. Durante a calcinação essas unidades agem como núcleos efetivos de cristalização da fase tetragonal. Por outro lado, Srinivasan et al. [94] propõem que fatores relativos a estabilização da zircônia tetragonal sem dopantes, como efeito do pH durante o processo de precipitação, se devem a fácil incorporação no hidróxido de ânions  $\text{OH}^-$  em pH básico. Assim, o pH afeta as transformações dos grupos hidroxilas ligados em grupos  $\text{Zr-O}$ . Este mesmo fato foi posteriormente comprovado por Noh et al. [101]. Eles demonstraram que a cristalinidade dos géis aumenta com o pH devido à elevada taxa de substituição dos íons  $\text{O}^{2-}$  por unidades  $\text{OH}^-$  em altos valores de pH. Portanto, em um gel de hidróxido de zircônio, modificações nas ligações entre os íons  $\text{Zr}^{4+}$  duplamente coordenados com  $\text{OH}^-$  modifica a temperatura necessária para cristalização [102].

Em relação ao tamanho de cristalitos, Mayo [91] demonstrou que esta característica na YSZ (3 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) pode ser controlada com modificações no pH, ou de modo equivalente controlando a molaridade do agente precipitante na solução de precipitação. Em pH 9, pós nanocristalinos de YSZ apresentaram tamanho de cristalitos de 18 nm (estimado por difração de raios X), enquanto o aumento do pH para 12,5 leva a redução do tamanho dos

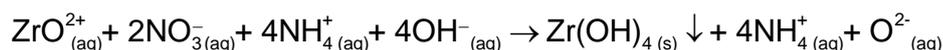
crystalitos para 13 nm, indicando a tendência de que elevados pHs resultam em menores tamanhos de cristalitos após calcinação [96]. No estudo de Chuah [103] foi reportado que o aumento do pH (8 a 12), de fato, torna os cristalitos menores.

O  $\text{NH}_4\text{OH}$  tem sido utilizado como principal agente para modificação do pH e precipitação de  $\text{Zr}(\text{OH})_y$ . Usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante tem sido observado que a reação de precipitação entre  $\text{Zr}^{4+}_{(\text{aq})}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$  ocorre de modo consideravelmente rápido, ao passo que, pequenas variações de temperatura durante a reação são secundárias para o controle das características dos precipitados [96]. O esquema ilustrado na Figura 4.1 resume os principais passos do método de co-precipitação em solução aquosa de uma zircônia estabilizada com um cátion  $M^{y+}$  em solução precipitante de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Outros agentes precipitantes como hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) também são utilizados [103], normalmente, para sínteses nas quais é necessário  $\text{pH} > 12$ . No entanto, o uso destes hidróxidos alcalinos é restrito devido à alta concentração de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  adsorvidos nos precipitados após a síntese, sendo que estes íons não são facilmente removidos com tratamentos térmicos. Também, considerando o trabalho de Chuah [103], o uso de  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$  não é vantajoso em relação  $\text{NH}_4\text{OH}$ , uma vez que esta pesquisa reporta que a área superficial de zircônias é máxima em pH próximo a 11, além de que, a fase tetragonal é preferencialmente formada entre pH 8 a 12, e todas estas condições de pH podem ser obtidas com soluções de precipitação derivadas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

(i) Dissociação de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e sais metálicos:



(ii) Reação de precipitação :



(iii) Reação de formação dos cristais :

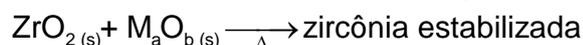
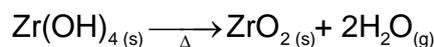


Figura 4.1 Representação dos principais passos do método de síntese por co-precipitação de zircônia estabilizada com um cátion metálico  $\text{M}^{y+}$  [96]. Neste exemplo, foram utilizados nitratos como sais precursores e solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante. De forma simples, o processo pode ser dividido em três passos principais: (i) em que há dissociação dos precursores e agente precipitante em íons nas soluções, (ii) a precipitação dos hidróxidos devido ao contato dos cátions metálicos com o meio básico rico em íons  $\text{OH}^-$ , (iii) cristalização da solução sólida de zircônia com o tratamento térmico.

#### 4.1.1.1 Efeito do tratamento térmico nos géis de $\text{Zr}(\text{OH})_y$

O efeito de tratamentos hidrotermais nos géis de  $\text{Zr}(\text{OH})_y$  pós síntese nos líquidos sobrenadantes é algo bem documentado. Chuah et al. [97] reportaram

que tratamentos térmicos nos géis de  $Zr(OH)_y$  em meio básico com excesso de  $NH_4OH$  geram um aumento na área superficial da zircônias não dopada após a calcinação. Os benefícios de tratamentos térmicos sobre os géis em solução de  $NH_4OH$  foram também demonstrados por Yin e Xu [104] utilizando géis de hidróxido de zircônio não dopado e tratando-os em temperaturas de  $\sim 100$  °C em solução aquosa com  $NH_4OH$  de pH 11,5. Foi observado que a amostra não submetida ao tratamento apresentou área superficial de  $289 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Após tratamento do gel por 24 h, o valor de área superficial específica aumentou para  $427 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (não calcinado). Jakubus et al. [98] também avaliaram o efeito do tratamento sobre os géis precipitados de  $Zr(OH)_y$ . Os autores observaram que o tratamento prolongado a  $100$  °C por 48 h é uma maneira eficaz de obter apenas simetria tetragonal nos cristais após calcinação. A área superficial desta zircônia foi de  $77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  com tamanho de cristalito de 15 nm. De modo similar, foi reportado por Chuah e Jaenicke [105] elevada área superficial de  $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  na síntese por precipitação de zircônia e posterior tratamento hidrotermal dos géis a  $100$  °C em soluções de NaOH e KOH (pH 14). É aceito que o fato dos hidróxidos tornarem-se mais estáveis com tratamentos térmicos apresenta relação direta com o aumento na energia para cristalização das zircônias submetidas a estas etapas [106].

No caso de zircônias estabilizadas, pesquisas indicam que melhorias em géis tratados termicamente não são tão significativas. Por exemplo, Boutz et al. [102] demonstraram que em pós de YSZ (2,5 %mol de  $Y_2O_3$ ), a síntese por co-precipitação resultou em área superficial específica de  $113 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , tamanho de cristalitos de 7 nm com 12 %vol. de fase monoclinica, ao passo que o tratamento hidrotermal gerou pós similares com área superficial específica de  $110 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , tamanho de cristalitos de 7 nm e 18 %vol. de fase monoclinica. Também na YSZ (2,5 %mol de  $Y_2O_3$ ), Sagel-Ransijn et al. [107] reportaram as mesmas características observadas por Boutz et al. [102], onde géis de YSZ submetidos a um processo hidrotermal a  $200$  °C por 2 h apresentaram tamanho de cristalito de 8 nm e área superficial específica de  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

#### 4.1.1.2 Estrutura dos géis de $Zr(OH)_y$ durante a polimerização

Grande parte das alterações nas características dos géis devido a precipitação em diferentes pHs são originadas de modificações estruturais das unidades  $Zr(OH)_y$  durante a polimerização. Na precipitação, os géis são formados por unidades fundamentais de tetrâmeros de zircônio:  $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}$  [97,103,105,106,108]. Os tetrâmeros são constituídos por quatro íons  $Zr^{4+}$  em um quadrado com ligações duplas de hidroxilas entre os cátions. A coordenação de cada átomo Zr é completada com 4 moléculas de  $H_2O$ . Cada unidade de tetrâmero apresenta 16 sítios nos quais a condensação de unidades adjacentes pode ocorrer, ao passo que durante a síntese, a polimerização é livre para ocorrer em várias direções [93]. A estrutura fundamental dos tetrâmeros de zircônio é exibida na Figura 4.2.

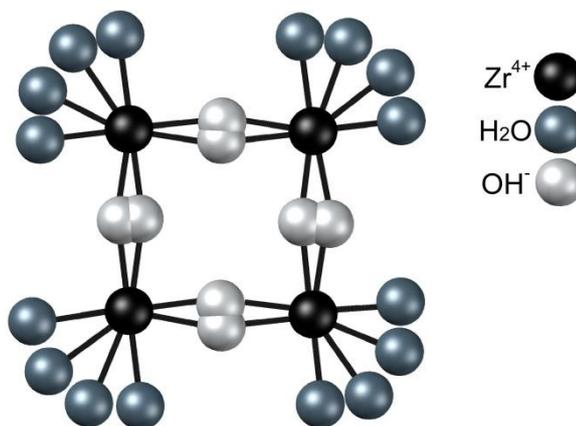


Figura 4.2 Representação de um tetrâmero resultado da hidrólise de sais de zircônio. Os géis após precipitação são formados pela polimerização tridimensional destas unidades [93].

O efeito demonstrado nas seções anteriores quanto a cristalização e simetria dos cristais de zircônia, formados após precipitação em diferentes pHs, foi bem documentado por Clearfield [108]. O autor não apenas considera que o pH seja responsável pela estrutura final da zircônia não dopada, mas também, atribui considerável influência a taxa na qual a solução do precursor e de precipitação são misturados. Por exemplo, a rápida adição de uma solução de

precipitação básica (pH 7-11) fornece predominantemente simetria monoclinica aos cristais. Este aspecto foi atribuído ao fato de que a rápida adição de uma base aumenta o número de hidroxilas nos tetrâmeros de zircônia em direções randômicas, de forma que a polimerização ocorra rapidamente e de forma não ordenada. Em outras palavras, não há tempo para formação de redes poliméricas ordenadas de tetrâmeros.

Por outro lado, uma etapa de precipitação longa nas condições de pH 7-11 gera um processo de polimerização lento. Neste caso, duas unidades  $Zr_4(OH)_8$  unem-se em um processo que leva a formação de camadas de  $Zr(OH)_4 \cdot xH_2O$  como exibido na Figura 4.3. Neste mecanismo, quanto mais lento o processo de precipitação, maior será a concentração de cristais de simetria tetragonal após calcinação.

O mesmo fenômeno de ordenamento observado durante a precipitação lenta também ocorre sobre pH elevado. Nestas condições, o hidróxido de zircônio é mais solúvel, ao passo que a dissolução-reprecipitação (Reação 4.1) do hidróxido é um processo que forma camadas ordenadas, levando a preferencial formação de simetria tetragonal. Denkwicz et al. [109] sugerem que a simetria predominante após calcinação depende de três regimes distintos derivados de variações no pH durante a precipitação; um regime de dissolução/precipitação em  $pH \leq 2$  que forma preferencialmente a fase monoclinica, outro de solubilidade controlada em pH 2-11 formando as fases monoclinica/tetragonal e, por fim, um eficaz regime controlado entre pH 11-14, formando majoritariamente a fase tetragonal após calcinação.

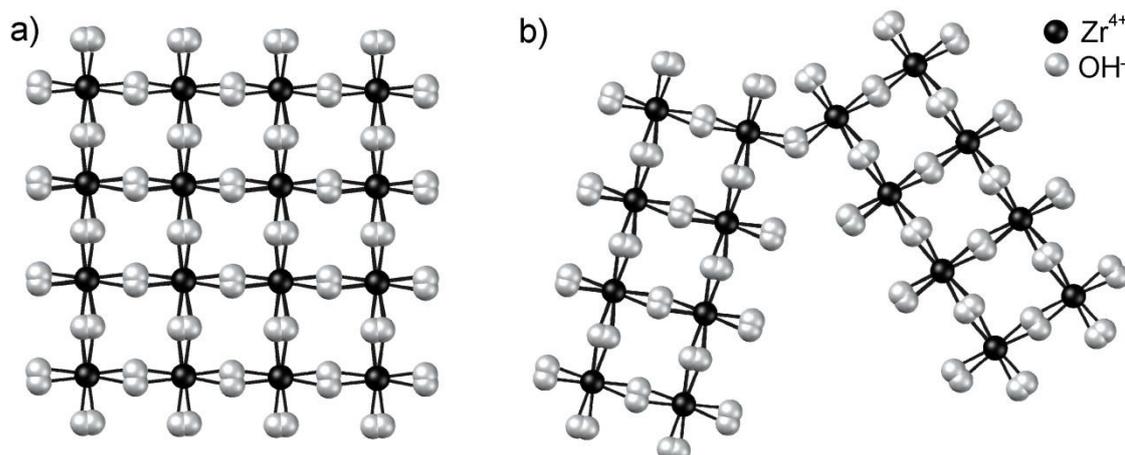


Figura 4.3 Representação de diferentes condições para polimerização dos tetrâmeros durante a precipitação. Em (a) é exibida a polimerização ordenada, resultado da adição lenta de agente precipitante e, em (b) a estrutura desordenada devido à rápida adição de agente precipitante [93].



As melhorias observadas após tratamentos hidrotermais nos géis são também derivadas de modificações na estrutura em curto alcance do hidróxido de zircônio. Jakubus et al. [98] sugerem que a estabilização preferencial da fase metaestável tetragonal em géis tratados termicamente a 100 °C resulta da formação de hidróxidos de zircônia com maior quantidade de H<sub>2</sub>O em sua estrutura, promovendo, como nos casos de pH elevado e precipitação lenta, uma rede ordenada para sítios de nucleação da fase tetragonal após calcinação (efeito similar ao exibido na Figura 4.3). Este mecanismo de modificação dos hidróxidos de zircônio e efeitos do tratamento é geralmente explicado com base na química de óxidos em meio aquoso [110]. Quando sais precursores fontes de zircônio são dissolvidos em água em altas temperaturas, os tetrâmeros  $[\text{Zr(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$  existentes sofrem hidrólise liberando prótons das unidades de água coordenada (Reação 4.2) [108]. Este é também um fenômeno de polimerização que leva a reticulação dos tetrâmeros formando géis primários de hidróxido de zircônio ordenados. Após a formação destes hidróxidos modificados, o processo de cristalização da zircônia procede

conforme Figura 4.4 [111]. Resumidamente, o aquecimento do hidróxido de zircônio enriquecido com unidades  $\text{OH}^-$  leva, primeiro, a remoção de água adsorvida e, posteriormente, a água existente entre as camadas ordenadas. A contínua desidratação forma unidades deficientes em  $\text{OH}^-$  do tipo  $\text{ZrO}_{1+x}(\text{OH})_{2-2x}$ , que cristalizam na simetria tetragonal acima de 400 °C.



#### 4.1.1.3 Efeito dos sais metálicos utilizados como precursores

Nitratos e cloretos têm sido utilizados como principais sais metálicos fontes de zircônio para precipitação de  $\text{Zr}(\text{OH})_y$ . O oxicloreto de zircônio ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) é o sal mais comum para preparação de pós de  $\text{ZrO}_2$  e zircônia estabilizada [101,112]. Investigações sobre o efeito dos sais metálicos (cloretos ou nitratos) em relação as características do  $\text{Zr}(\text{OH})_y$  são divergentes. Em um estudo recente, Petrunin et al. [111] sintetizaram zircônias partindo de soluções com três sais distintos:  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , precipitados em soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  entre pH 9-9,5. Eles observaram que o  $\text{Zr}(\text{OH})_y$  obtido por  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  inicia a cristalização em temperaturas mais altas e, é o sal precursor que forma cristais de zircônia mais resistentes contra a transformação  $t \rightarrow m$ . Estas diferenças foram atribuídas a maneira como os sais precursores afetam a polimerização dos géis durante a formação do  $\text{Zr}(\text{OH})_y$ . No entanto, Rezaei et al. [113] observaram que melhores características nos pós finais são obtidas com uso de precursores baseados em cloretos. Neste estudo, os autores avaliaram comparativamente sais de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  como fontes de íons de zircônio, precipitando-os em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Foi reportado que após calcinação a 600 °C por 10 h, zircônias derivadas do  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  foram constituídas por 100 %vol. de fase tetragonal em relação à apenas 88 %vol. com uso de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , além de que foi obtida maior área superficial com uso de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Estes resultados contrastantes implicam que, embora algum efeito possa ser derivado dos sais

selecionados, outras variáveis da síntese, como temperatura, pH da solução de precipitação e taxa de precipitação devem exercer papel majoritário nas características finais dos pós de zircônia sintetizados por co-precipitação.

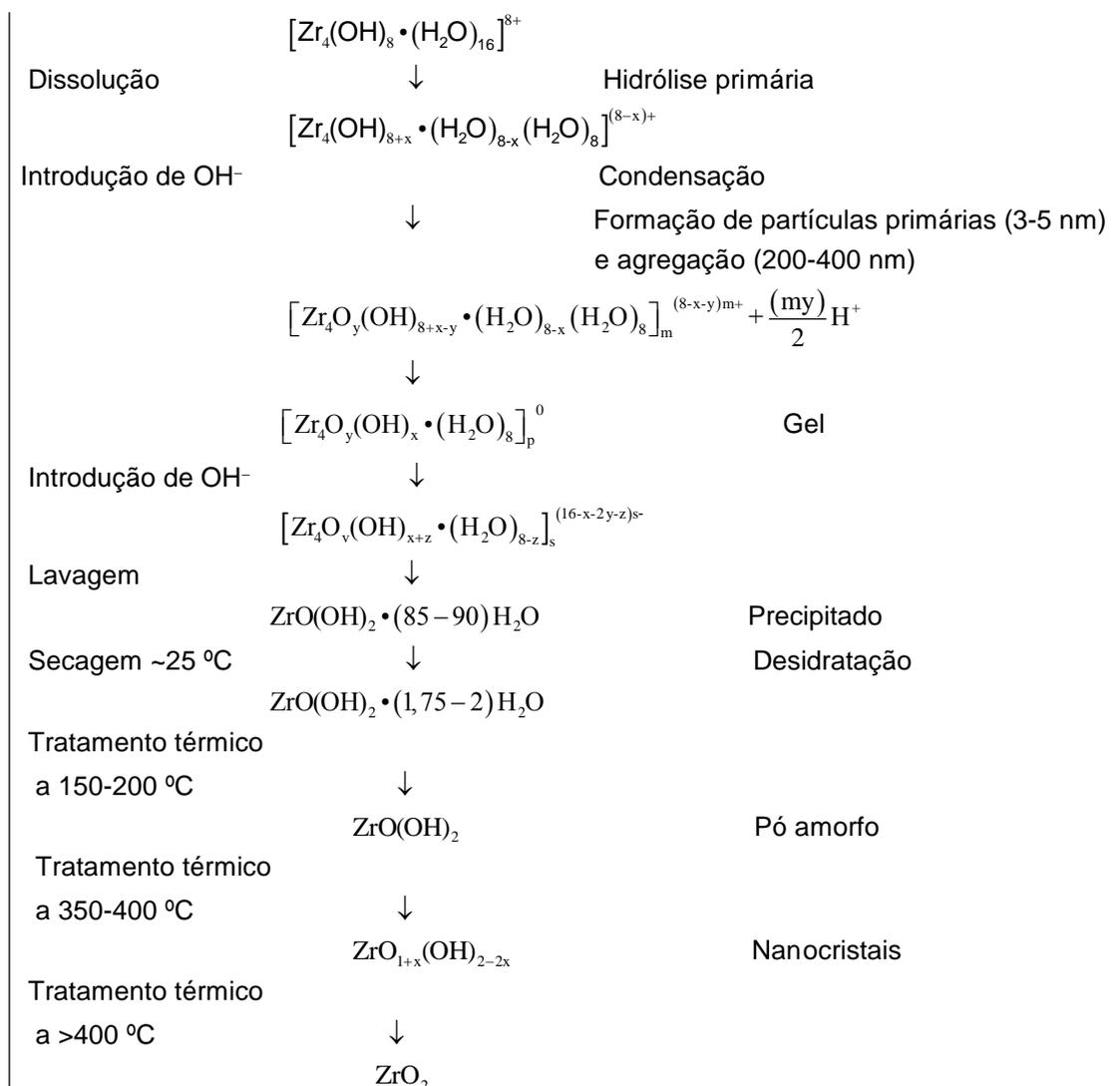


Figura 4.4 Esquema detalhado proposto por Petrunin et al. [111] para cristalização da zircônia sintetizada por precipitação em solução aquosa.

#### 4.1.2 Formação de aglomerados nos géis de hidróxido de zircônio

Pós originados da síntese por co-precipitação são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas. Para materiais preparados por esta técnica, a aglomeração ocorre devido a existência de grupos hidroxilas capazes de formar pontes de hidrogênio entre as nanopartículas adjacentes [114]. Para sintetizar pós de zircônia nanométrica com baixo nível de aglomeração por co-precipitação em solução aquosa é necessário o uso de estratégias que evitem a aglomeração dos nanocristais, como: (i) remoção da água adsorvida e grupos  $\text{OH}^-$  do hidróxido sob condições controladas e, (ii) condições em que as nanopartículas podem ser estabilizadas contra aglomeração por substituição dos grupos  $\text{OH}^-$  superficiais [115].

Neste método de síntese, os aglomerados não se formam durante a precipitação dos pós, mas sim, durante as etapas posteriores de secagem e calcinação [91]. Kaliszewski e Heuer [116] propõem que alguns tipos de aglomerados formados após calcinação dos géis são mais prejudiciais as características dos pós. Segundo os autores, apenas aglomerados fortes derivados da ação dos grupos  $\text{OH}^-$  sobre os cristalitos primários podem prejudicar os processos futuros de aplicações de pós de zircônia. Um exemplo clássico da morfologia de pós produzidos por precipitação são exibidas na Figura 4.5.

É um consenso que pós formados por cristais nanométricos, com baixo grau de aglomeração são preferíveis em zircônias para aplicações industriais. No entanto, estas características esbarram nas desvantagens da síntese por co-precipitação para produção de pós de zircônia [91]. Ainda assim, técnicas como a lavagem com etanol, a destilação azeotrópica e a liofilização têm sido aplicadas com sucesso no tratamento dos géis pós-precipitação para atenuar o efeito de aglomeração de cristalitos primários.

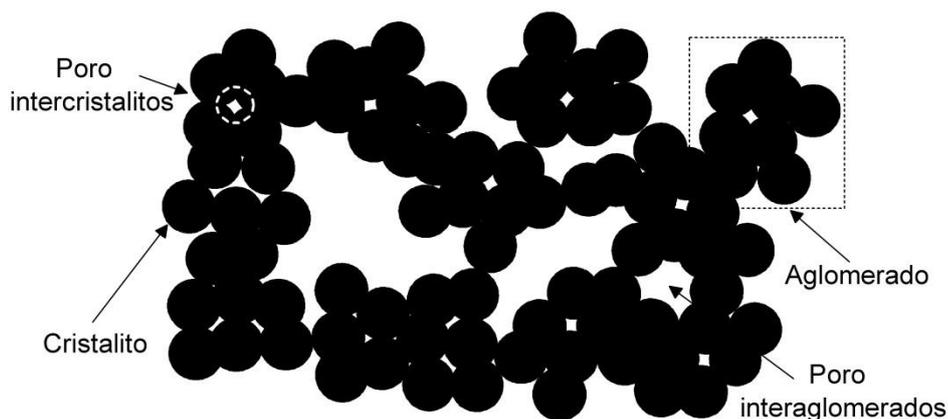


Figura 4.5 Representação esquemática de pós de zircônia calcinados produzidos por precipitação em solução aquosa. Podem ser observados os poros intercrystalitos e os grandes poros interaglomerados [91].

#### 4.1.2.1 Desidratação dos géis: lavagem com etanol

Um dos fatores que geram melhorias em relação à aglomeração após lavagem dos géis precipitados em meio alcóolico é a inibição das reações de policondensação envolvendo grupos  $\text{OH}^-$  superficiais entre partículas adjacentes devido a troca destas hidroxilas por grupos alcóxi [114,117–119]. Durante a lavagem com etanol, ocorre a remoção de maior parte dos grupos  $\text{OH}^-$  não ligados, deste modo, reduzindo a concentração destas unidades adsorvidas nos géis [120]. Readey et al. [121] demonstraram que, além da adição de grupos alcóxi na superfície dos géis em substituição aos grupos  $\text{OH}^-$ , a aglomeração das partículas é também resultado da baixa tensão superficial do etanol – menor que a da água – após lavagem, não gerando forças capilares elevadas que contribuem para aglomeração dos pós [122]. Este efeito da elevada tensão superficial da água em relação ao etanol também foi observado por Kaliszewski e Heuer [116].

Um esquema da redução da aglomeração por meio da lavagem com etanol é exibido na Figura 4.6. Convencionalmente (Figura 4.6a), existem

ligações de hidrogênio devido aos grupos  $\text{OH}^-$  superficiais nos hidróxidos precipitados e, estas interações ligam precipitados vizinhos, sendo que a conversão de hidróxido para óxido na calcinação forma uma união química entre os cristalitos. Já após lavagem com etanol (Figura 4.6b), durante a calcinação, os grupos alcóxi se decompõem preservando a integridade do cristalito, sem interação entre unidades adjacentes.

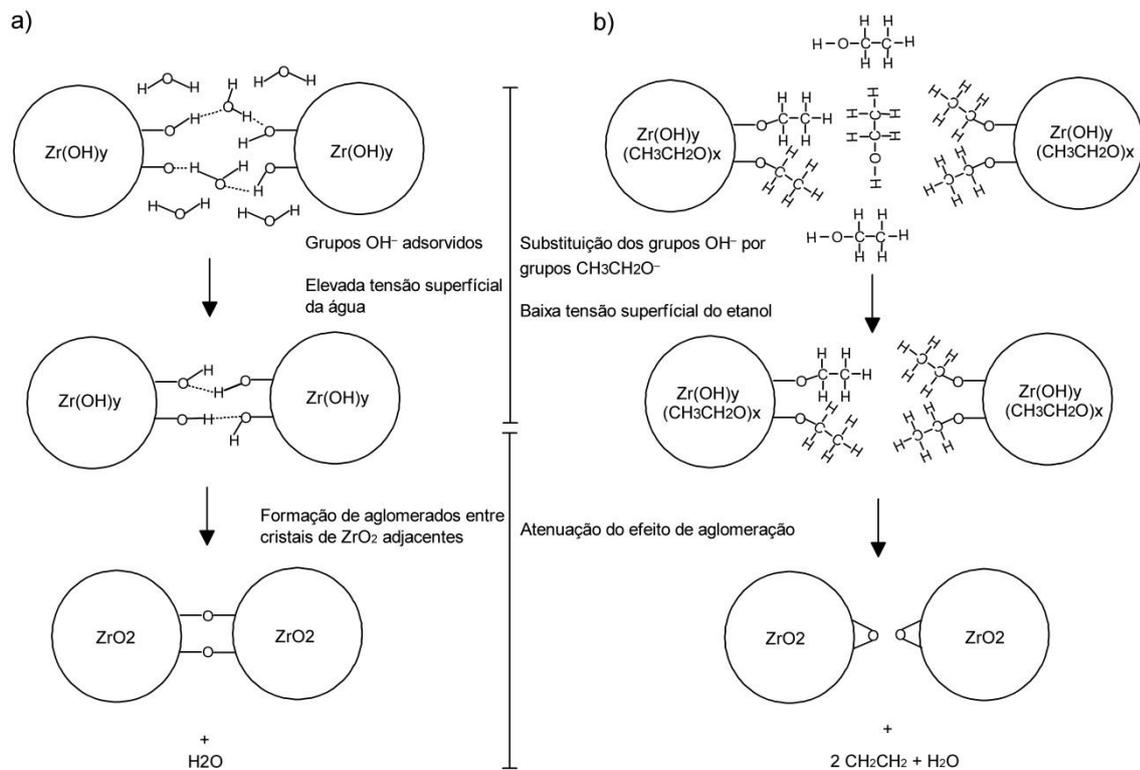


Figura 4.6 Mecanismo de ação dos grupos alcóxi após lavagem dos géis de hidróxido de zircônio com etanol [116,121]. Em (a) é exibido o efeito dos grupos  $\text{OH}^-$  na formação de aglomerados e (b) atenuação da aglomeração por lavagem com etanol.

Várias pesquisas têm comprovado as vantagens derivadas da lavagem dos géis de hidróxido de zircônio com etanol. Readey et al. [121] avaliaram o efeito da lavagem com etanol na aglomeração de pós de zircônia estabilizada com óxidos de magnésio e ítrio (MgYSZ) sintetizados por co-precipitação. Os géis de MgYSZ lavados com etanol e calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h apresentaram tamanho do cristalito entre 10 a 8,2 nm. Por outro lado, embora o tamanho dos cristalitos tenham sido similares, os géis lavados apenas com

água apresentaram pós mais aglomerados, como exibido na Figura 4.7. Elevada área superficial específica de  $82,28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  foi também reportado por Duh e Wan [123] em pós de zircônia estabilizada com óxidos de cério e ítrio (CeYSZ) calcinados a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h.

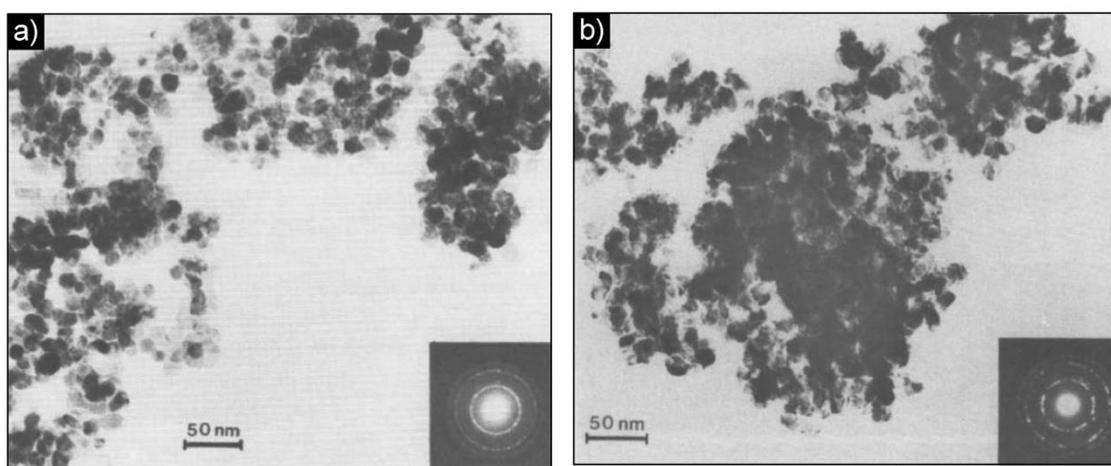


Figura 4.7 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em pós calcinados de MgYSZ exibindo a atenuação do efeito de aglomeração após lavagem com etanol. Em (a) após lavagem do gel com etanol e em (b) gel lavado com água. Publicado por Readey et al. [121].

Apesar das vantagens, Sagel-Ransijn et al. [107] sugerem que se a lavagem com etanol não for completa, algumas partes dos géis com alto teor de água ainda existirão após a calcinação. Por este fato, em um estudo recente, Patil et al. [124] determinaram a concentração ótima de etanol para lavagem de géis de YSZ sintetizados por co-precipitação. Os autores usaram razões mássicas entre 1:1 até 1:5 para gel:etanol. Imagens de MET obtidas dos pós lavados com água e diferentes concentrações de etanol são exibidas na Figura 4.8. Para todas as razões não houve modificação no tamanho dos cristalitos, como também encontrado por Readey et al. [121]. No entanto, as imagens exibem a elevada aglomeração de pós derivados da lavagem com água em relação à lavagem com etanol, sendo que os pós lavados com água apresentaram área superficial específica de  $274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  após calcinação a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a lavagem com etanol na razão 1:2,5 resultou em pós com

área superficial específica maximizada de  $318 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Os autores consideram que a concentração de 1:2,5 de etanol substituiu a água/ $\text{OH}^-$  totalmente e gerou máxima adsorção de grupos alcóxi na superfície do gel, ao passo que o posterior aumento na concentração de etanol será um excesso que não resultará em melhorias contra aglomeração.

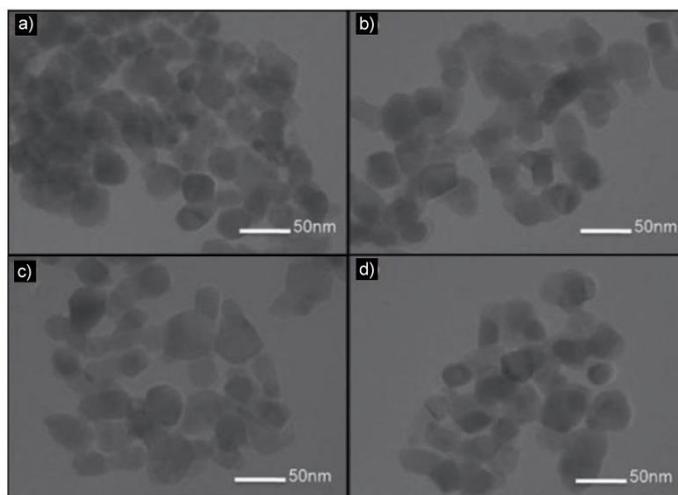


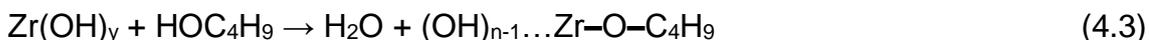
Figura 4.8 Imagens obtidas por MET em pós de YSZ lavados com diferentes razões gel:etanol: (a) apenas lavado com água, (b) 1:2, (c) 1:2,5 e (d) 1:3. Publicado por Patil et al. [124].

#### 4.1.2.2 Desidratação dos géis: destilação azeotrópica

Outra forma de remover os grupos hidroxilas dos géis sintetizados por co-precipitação é utilizando a técnica de destilação azeotrópica [114]. A ação da destilação azeotrópica é desidratar de forma eficiente os géis de hidróxido de zircônio, eliminando a possibilidade de formação de aglomerados fortes durante a secagem e calcinação. O processo de desidratação durante a destilação ocorre pela remoção dos grupos terminais de hidroxilas e moléculas de água fisicamente absorvidas devido a formação de um azeótropo binário entre água/solvente orgânico. O butanol tem sido considerado como um solvente ideal para esta técnica, pois possibilita a maior concentração de água (44,5 %p.) no azeótropo em comparação a outros solventes [120]. Durante a

destilação azeotrópica com butanol, o aquecimento da suspensão contendo hidróxido de zircônio até o ponto azeotrópico água/butanol faz com que a água adsorvida ou quimicamente ligada aos géis seja removida.

Os fenômenos que levam a redução no nível de aglomeração do pós depois da destilação azeotrópica são bastante similares aos observados por meio da lavagem com etanol. Um dos fatores é a substituição dos grupos  $\text{OH}^-$  pelos grupos butóxi originados da interação entre o butanol e o hidróxido de zircônio durante a destilação azeotrópica [120,125]. Shan e Zhang [125] observaram por espectrometria de massa que os grupos superficiais  $\text{OH}^-$  são de fato substituídos por unidades  $-\text{OC}_4\text{H}_9$ , conforme Reação 4.3.



Com esta técnica, as fortes pontes de hidrogênio  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  nos géis hidratados responsáveis pela formação dos aglomerados fortes tornam-se unidades  $\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  fracamente ligadas por forças de van der Waals após os géis serem destilados. Portanto, a possibilidade de ligações químicas formadas pela aproximação de nanocristais é minimizada [126,127]. Um esquema desta substituição é apresentado na Figura 4.9. Também, outro fator considerado responsável pela formação de aglomerados fracos é a tensão superficial entre géis após exposição ao butanol [125]. Isto baseia-se no fato de que os géis não destilados estão expostos a elevada tensão superficial de  $72,75 \text{ dyn.cm}^{-1}$  para água a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , causando aglomeração dos géis. De modo contrário, a água nos géis destilados foi substituída por, p.ex. (iso)butanol, que apresenta uma menor tensão superficial de  $25 \text{ dyn.cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , resultando na redução no efeito de aglomeração.

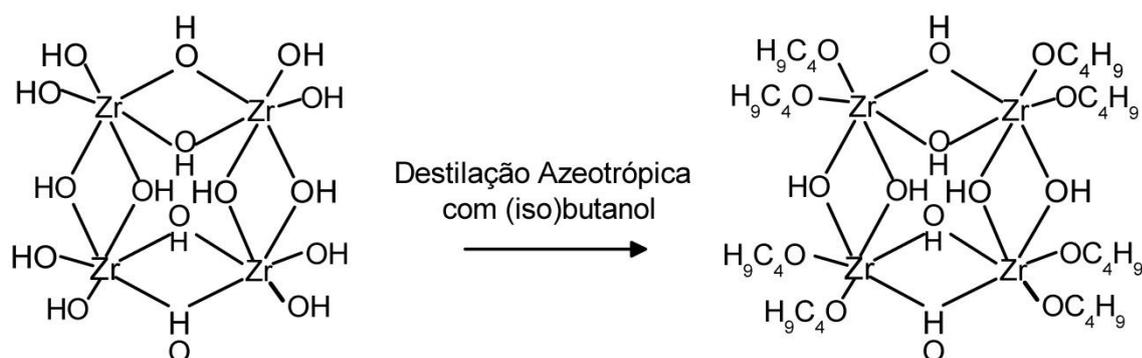


Figura 4.9 Esquema demonstrando a substituição dos grupos hidroxilas no  $Zr(OH)_y$  por grupos butóxi após destilação azeotrópica [120].

A elevada qualidade dos pós de zircônia produzidos pela técnica de destilação azeotrópica é algo bastante difundido na comunidade acadêmica. Qiu et al. [120] aplicaram a técnica de destilação azeotrópica na desidratação de géis de YSZ (3 mol% de  $Y_2O_3$ ) para preparação de pós nanométricos. Eles obtiveram pós com tamanho médio de cristalitos entre 10 a 20 nm e área superficial específica de  $53,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  mesmo após calcinação a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, como pode ser observado na Figura 4.10. Tadokoro e Muccillo [114] também reportaram significativas melhorias em pós de YSZ (3 mol% de  $Y_2O_3$ ) após destilação azeotrópica. Neste caso os autores obtiveram alta área superficial específica de  $132,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  após calcinação a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Recentemente, Yao et al. [128] reportaram o efeito da destilação azeotrópica na síntese por co-precipitação de pós de YSZ (8 mol% de  $Y_2O_3$ ). A significativa redução no nível de aglomeração pode ser observada na Figura 4.11. Com a utilização da destilação azeotrópica, os autores obtiveram pós com tamanho médio de cristalito de 7,8 nm após calcinação a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pandey e Biswas [129] também observaram melhorias na YSZ (8 mol% de  $Y_2O_3$ ) calcinada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, gerando pós com área superficial específica de  $145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  após destilação azeotrópica contra apenas  $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  após secagem convencional.

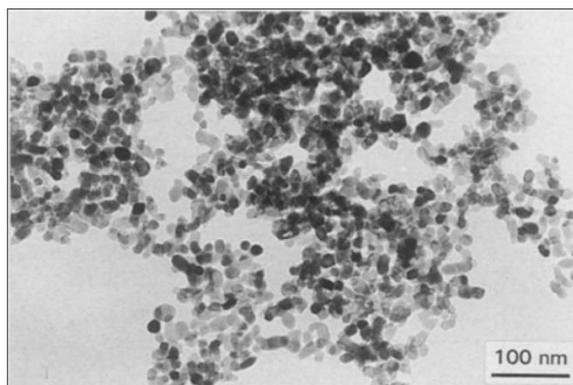


Figura 4.10 Imagem obtida por MET de um pó de YSZ (3 mol% de  $Y_2O_3$ ) submetido a destilação azeotrópica e calcinado. Publicado por Qiu et al. [120].

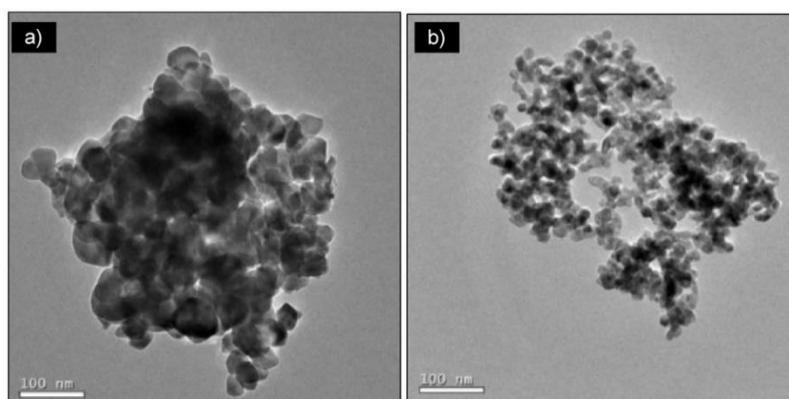


Figura 4.11 Imagens obtidas por MET de (a) pó de YSZ (8 mol% de  $Y_2O_3$ ) lavado com água e calcinado a 600 °C e (b) mesmo pó submetido a destilação azeotrópica e calcinado a 600 °C. Publicado por Yao et al. [128].

#### 4.1.2.3 Desidratação dos géis: liofilização

Outra técnica, não tão comum, de desidratação dos géis após síntese por co-precipitação é a liofilização. A liofilização consiste no congelamento de uma suspensão líquida seguida pela remoção do solvente resfriado por sublimação sobre pressão reduzida [130–132]. Características dos pós derivados deste processo são dependentes de fatores como a temperatura de congelamento do

solvente, concentração de partículas na solução, natureza dos solvente/soluto e o controle da direção de congelamento. Um benefício da liofilização é que a utilização da água como solvente produz cristais de gelo que durante a sublimação facilitam a formação de estruturas microporosas [132], ao passo que o rápido resfriamento em nitrogênio líquido (-196 °C) tem sido utilizado para produzir pós com menor nível de aglomeração [133,134]. Além deste efeito, outra vantagem da liofilização - devido à água passar diretamente do estado sólido para o gasoso - é a inexistência das forças capilares derivadas da tensão superficial da água no estado líquido [131,135].

Este método de desidratação foi comparado com a destilação azeotrópica por Luan et al. [126] na desidratação de géis co-precipitados de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ). Os autores relataram que a liofilização resulta em menor tamanho de cristalitos. Foram reportados tamanhos de cristalitos de 20, 24 e 30 nm usando a liofilização, destilação azeotrópica e secagem convencional (secador), respectivamente. No entanto, as melhorias induzidas com a utilização da liofilização parecem depender fortemente do sistema estudado. Por exemplo, géis co-precipitados de zirconato de lantânio ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) liofilizados apresentaram praticamente os mesmos valores de área superficial específica em relação ao gel seco convencionalmente (secador) [122]. Por outro lado, a liofilização de géis precipitados de hidróxido de ítrio [135] resulta em pós menos aglomerados e com maior área superficial quando comparados a géis desidratados por destilação azeotrópica ou secagem convencional. Neste caso, as melhorias foram associadas a maior habilidade da liofilização em formar uma morfologia tipo placas, portanto, efeitos de coalescência entre partículas adjacentes são minimizadas pela redução do contato físico entre estas placas durante a calcinação.

Estudos recentes têm considerado a liofilização em géis de hidróxido de zircônio como uma forma de reduzir a aglomeração [136]. Algumas condições de liofilização otimizadas para síntese de nanopartículas de zircônia não dopada foram estudadas por Tallón et al. [137]. Hsu et al. [92] reportaram o efeito da liofilização em géis de YSZ (3 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) sintetizados por co-

precipitação. Foi observado pelos pesquisadores que os pós derivados da liofilização cristalizam a fase tetragonal com valor de energia de ativação de  $169 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , o que foi menor que o encontrado para zircônias não processadas por liofilização. Os autores reportaram, por meio de estudos cinéticos sobre os parâmetros de cristalização e crescimento das nanopartículas, que modificações na cristalização da zircônia ocorrem em razão da liofilização induzir certo crescimento bidimensional. Um exemplo de cristalitos de YSZ liofilizados é apresentado na Figura 4.12.

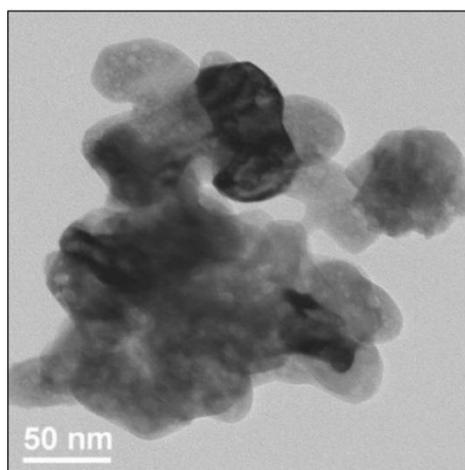


Figura 4.12 Imagens obtidas por MET do pó de YSZ (3 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) sintetizado por co-precipitação, desidratado por liofilização e, calcinado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min. Publicado por Hsu et al. [92].



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Preparação dos pós de $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MO}_z)_y$ com $\text{MO}_z = \text{TaO}_{2,5}$ , $\text{NbO}_{2,5}$ , $\text{MoO}_3$ ou $\text{WO}_3$

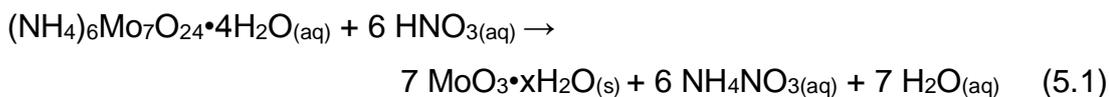
#### 5.1.1 Síntese por co-precipitação dos géis de hidróxido de zircônio co-dopado

Para a síntese, os precursores utilizados como fonte de cátions foram:  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99,9%, Alfa Aesar),  $\text{InCl}_3$  (99,99%, Alfa Aesar),  $\text{NbCl}_5$  (99,9%, Alfa Aesar),  $\text{TaCl}_5$  (99,99%, Alfa Aesar),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (>99,9%, Synth) e  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  (>99,9%, Alfa Aesar). Os sistemas estudados têm estequiometria baseada na fórmula  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MO}_z)_y$  com  $x$  representando a concentração molar do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$  e  $y$  a concentração molar dos co-dopantes  $\text{MO}_z = \text{TaO}_{2,5}$ ,  $\text{NbO}_{2,5}$ ,  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ . Cada formulação respeitou a concentração molar prevista pelo mecanismo de compensação de cargas teórico apresentado na seção 3 HIPÓTESE. Considerando que nenhum dos sistemas propostos nesta tese foram alvos de pesquisas anteriores, a definição de concentrações que resultem na estabilização de fases metaestáveis da zircônia é, inicialmente, uma matéria de experimentação. Portanto, as concentrações estudadas nesta tese serão gradualmente apresentadas durante a seção 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO. Os sistemas derivados de zircônias co-dopadas com  $\text{InO}_{1,5} + \text{TaO}_{2,5}$  ou  $\text{NbO}_{2,5}$ , serão, respectivamente, representadas pelos códigos InTaSZ e InNbSZ. As zircônias co-dopadas com  $\text{InO}_{1,5} + \text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  serão representadas pelos códigos InMoSZ e InWSZ, respectivamente.

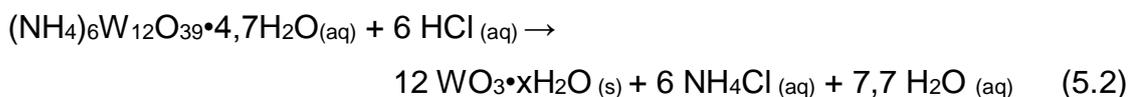
Para um definido sistema, os géis de hidróxido de zircônio foram sintetizados pelo método de co-precipitação em solução aquosa em meio básico. Para síntese das zircônias derivadas das composições InTaSZ e InNbSZ, inicialmente, todos os reagentes foram misturados na solução de

precursores em concentrações de 0,1 M em água destilada (200 mL). Esta solução foi mantida sob agitação a 25 °C por 10 min. Depois de homogeneizada, a solução de precursores foi adicionada a um recipiente de vidro de borosilicato com 200 mL de solução aquosa de precipitação contendo 23 %vol. de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, teor de NH<sub>3</sub> entre 28-30%) e pH ~12, sob agitação. A adição da solução de precursores na solução de precipitação foi feita em quatro etapas de 30 min; na qual 50 mL da solução de precursores eram adicionadas a uma taxa de 2-8 mL.min<sup>-1</sup>, juntamente com 50 mL de solução de precipitação, em cada etapa. Após 2 horas de síntese, o gel foi mantido por 48 h em digestão sem agitação na própria solução de precipitação a temperatura ambiente. Posteriormente, o precipitado foi lavado e filtrado 8 vezes. Nas duas primeiras lavagens foi utilizada uma solução de 200 mL com 1 M de NH<sub>4</sub>OH para prevenir a perda de cátions. As seis lavagens seguintes foram realizadas utilizando 100 mL de água destilada. Durante a lavagem, o gel ficou sob agitação por 30 min e, posteriormente em repouso por 1 h antes da filtragem. A presença de íons Cl<sup>-</sup> foi monitorada no resíduo líquido da filtragem por meio de uma solução 1 M de AgNO<sub>3</sub>.

Embora tenha sido possível formar uma única solução contendo todos os precursores nas zircônias estabilizadas com cátions pentavalentes, o mesmo não foi possível para zircônias estabilizadas com cátions hexavalentes pelo fato de que a precipitação de Mo<sup>6+</sup> e W<sup>6+</sup> não ocorre em meio básico. Para os sistemas InMoSZ e InWSZ, primeiro, foi realizado separadamente a precipitação de MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O e WO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O em meio ácido e, então, misturados na proporção adequada, no final da etapa de lavagem, com o hidróxido de zircônio dopado com óxido de índio. Para preparação do MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O [138], primeiro, uma solução com 0,2 M de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O em água destilada ficou sob agitação por 20 min a 25 °C. Como agente precipitante, foi adicionado HNO<sub>3</sub> (64-66%) na solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O mantendo-se a agitação por 30 min, com o aumento da temperatura para 80 °C, para que a precipitação de MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O ocorra. A quantidade de HNO<sub>3</sub> utilizada foi definida por meio da Reação 5.1.



Para precipitação de  $\text{WO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  [139], as condições foram as mesmas aplicadas para o  $\text{MoO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Apenas, foi utilizado o precursor  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  e HCl (36,5-38%) como agente precipitante. A quantidade de HCl foi definida seguindo a Reação 5.2. Neste caso foi necessário excesso de HCl, até que precipitados amarelos de  $\text{WO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  começassem a ser observados.



Após síntese dos géis de hidróxido de zircônio co-dopados, a destilação azeotrópica e a liofilização foram comparadas como técnicas para desidratação dos géis.

Para a destilação azeotrópica, inicialmente, os géis foram lavados duas vezes com etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) por 30 min sob agitação, em seguida, deixados por 1 h em repouso e filtrados. A razão mássica entre gel: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  foi fixada em 1:2,5 [124]. Após lavagem com etanol, os géis foram misturados com (iso)butanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) em uma razão mássica de 1:1 entre gel: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  para a destilação azeotrópica. Nesta etapa a suspensão foi vigorosamente agitada por 1 h. Em seguida submetida à etapa de destilação a 93 °C – ponto azeotrópico para a mistura água\ (iso)butanol – até que a água fosse completamente removida. Após remoção da água, o gel foi mantido a 117 °C para evaporação do (iso)butanol (~16 h).

Para liofilização foi utilizado um liofilizador de bancada Liotop, modelo L101. Primeiro, os géis de hidróxido de zircônio co-dopados foram resfriados a -196 °C com nitrogênio líquido por 5 min. O congelamento em nitrogênio líquido foi utilizado, pois preserva a estrutura dos géis devido a criação de pequenos cristais de gelo. As temperaturas do condensador e da câmara de liofilização

foram mantidas a  $-52$  e  $20$  °C, respectivamente. Vácuo de 5 Pa foi aplicado a câmara de liofilização, sendo que todo o processo levou 48 h.

Os pós obtidos da destilação azeotrópica e liofilização foram calcinados a  $600$  °C por 1 h com taxas de aquecimento e resfriamento de  $3$  °C.min<sup>-1</sup>. Todo o processo de síntese é sumarizado na Figura 5.1.

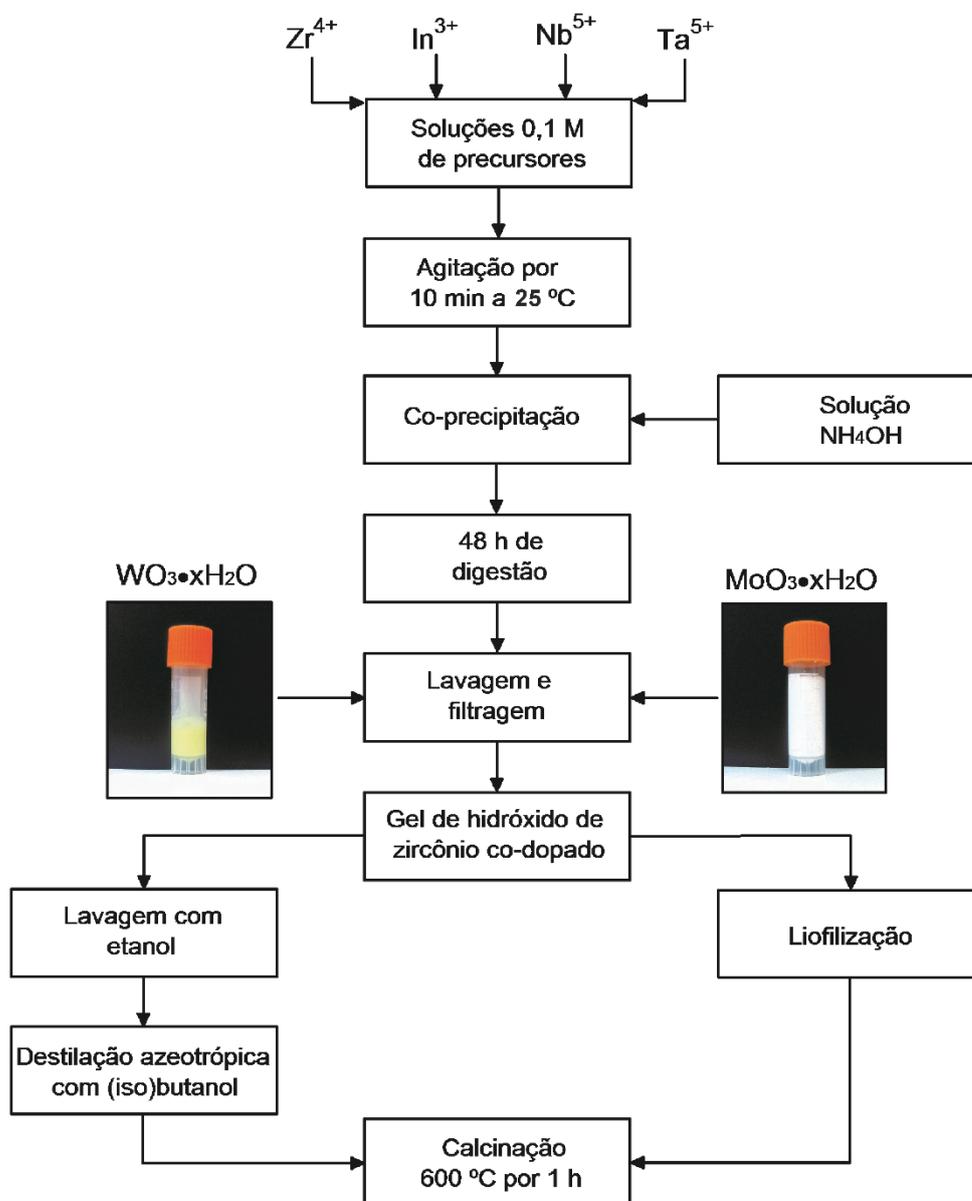


Figura 5.1 Fluxograma exibindo os principais passos do método de síntese por co-precipitação dos géis de hidróxido de zircônio co-dopados. As imagens exibem as partículas de  $WO_3 \cdot xH_2O$  e  $MoO_3 \cdot xH_2O$  na solução de precipitação.

## 5.2 Técnicas de caracterização

### 5.2.1 Difração de raios X

A identificação de fases foi feita por difração de raios X. Foram utilizados difratômetros Siemens modelo D5005 e Rigaku modelo ultima IV, potência de 40 kV a 30 mA, usando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm). Os difratogramas foram coletados em um intervalo  $2\theta$  de 5 a 85° com passo de 0,03° e tempo de contagem de 2 s. A avaliação dos difratogramas de raios X para identificação das fases foi feita com auxílio dos *softwares* DIFFRACplus-EVA® e Crystallographica Search-Match® com buscas na base de dados *Joint committee on powder diffraction standarts* (JCPDS).

A fração em volume de zircônia monoclinica ( $V_m$ ) em coexistência com a fase tetragonal foi determinada por meio das Equações 5.3 e 5.4 descritas por Toraya et al. [140]. Este método é baseado na razão entre intensidades e permite que a quantidade relativa de fases na zircônia sejam estimadas. As relações propostas nestas equações são derivadas de curvas não lineares de calibração da fração em volume de zircônia tetragonal e monoclinica pela razão entre a intensidade de planos especificados. Na Equação 5.3, ( $X_m$ ) é a integração da razão entre intensidades, onde ( $I$ ) representa a intensidade de difração nos planos cristalográficos com subscritos ( $m$ ) e ( $t$ ) referentes as fases monoclinica e tetragonal, respectivamente.

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (5.3)$$

A integração da razão entre intensidades é aplicada na Equação 5.4 para obtenção de  $V_m$ . Destas relações, a fração da fase tetragonal é  $1 - V_m$ . O valor da constante ( $P$ ) é de 1,311. O erro deste método está entre 1 a 3%.

$$V_m = \frac{P \cdot X_m}{1 + (P-1)X_m} \quad (5.4)$$

De maneira similar, a fração volumétrica da fase monoclinica em coexistência com a fase cúbica foi determinada por meio da Equação 5.5, também descrita por Toraya et al. [141].

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_c(111)} \quad (5.5)$$

O valor de  $X_m$  obtido pela Equação 5.5 é aplicado na Equação 5.4 para obtenção da fração de zircônia monoclinica, sendo a fração de fase cúbica igual a  $1 - V_m$ . O valor de  $P$  aplicado neste caso é igual a 1,324. Como o valor de  $P$  depende da concentração de estabilizador (Ref. [141]), o valor de 1,324 foi obtido simulando uma concentração ( $x$ ) de  $YO_{1,5}$  que fosse equivalente, por meio da relação  $a = 0,5105 + 0,02026x$ , ao parâmetro de rede médio de  $a = 0,5116$  nm encontrado para todas as composições estudadas, como será exibido na sessão 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os picos (004) e (400) da fase tetragonal e (400) da fase cúbica existentes entre  $2\theta$  de  $71-76^\circ$  foram utilizados para discriminação e quantificação das fases tetragonal ( $V_t$ ) e cúbica ( $1 - V_t$ ) de acordo com a Equação 5.6 [142,143]. Para este propósito, difratogramas foram obtidos entre os ângulos  $2\theta$  de  $71$  a  $76^\circ$  com passo de  $0,01^\circ$  e tempo de contagem de 6 s.

$$V_t = \frac{I_t(004) + I_t(400)}{I_t(004) + I_t(400) + I_c(400)} \quad (5.6)$$

Para as amostras compostas apenas pela fase tetragonal, o tamanho de cristalitos ( $D$ ) e microdeformações ( $\epsilon$ ) foram determinados pela Equação 5.7, derivada da avaliação do alargamento de pico inicialmente elaborada por Williamson e Hall [144] e, aperfeiçoada por outros pesquisadores [145–148]. Esta equação tem como premissa o fato de que o alargamento de pico se deve majoritariamente as contribuições do tamanho de cristalito e

microdeformações. Embora a contribuição instrumental para o alargamento seja um fator normalmente considerado, nesta tese foi observado que seu efeito é desprezível em relação aos outros fatores devido à baixa temperatura de calcinação utilizada. Assumindo que o tamanho de grão e microdeformações apresentam perfis Lorentzianos, a convolução destas variáveis de alargamento de pico pode ser descrita como a soma de cada componente [149], conforme:

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin\theta \quad (5.7)$$

Em que o  $\beta$  (ou FWHM) é a largura total à meia altura do pico de difração (em rad), enquanto  $\theta$  representa o ângulo de difração no ponto de máxima intensidade (em rad ou  $^\circ$ ). A Equação 5.7 pode ser decomposta em uma função de primeiro grau;  $f(x) = b + ax$ . Plotando  $\beta \cdot \cos\theta$  (ordenada) versus  $4 \cdot \sin\theta$  (abscissa), o resultado será uma reta, pelo qual, os valores de tamanho de cristalitos e microdeformações podem ser encontrados no intercepto ( $0,9 \cdot \lambda / D$ ) e inclinação ( $\varepsilon$ ) da reta, respectivamente. Os valores de  $\beta$  e  $\theta$  foram obtidos nos planos de difração: (101), (110), (112) e (211) da fase tetragonal da zircônia.

Os parâmetros de rede para as fases monoclinica e cúbica foram obtidos por refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld, utilizando o programa *General Structure Analysis System* (GSAS) [150] e sua interface gráfica EXPGUI [151]. Os difratogramas para o refinamento dos parâmetros de rede foram obtidos em um intervalo  $2\theta$  de 20 a  $75^\circ$  com passo de  $0,03^\circ$  e tempo de contagem de 2 s. O arquivo de parâmetros instrumentais foi gerado com a utilização de um padrão de silício. Os arquivos padrão para as fases refinadas, *Crystallographic Information File* (CIF), foram obtidos no banco de dados: *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Com estes arquivos, o refinamento foi feito partindo-se dos parâmetros:  $a = 0,5145(5)$  nm,  $b = 0,52075(5)$  nm e  $c = 0,53107(5)$  nm, para a fase monoclinica (ICSD No. 18190). Para fase cúbica foi utilizado  $a = 0,5135(9)$  nm (ICSD No. 89429).

### 5.2.2 Espectroscopia Raman

Ensaio de espectroscopia Raman foram utilizados para confirmar os dados de DRX quanto à estrutura cristalina da zircônia [3]. Os espectros Raman das amostras calcinadas foram obtidos em um espectrômetro Micro-Raman, Renishaw modelo inVia, a 25 °C com comprimento de onda de excitação de 532 nm. Os espectros foram obtidos em uma amplitude espectral de 1 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Alguns espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Dimension-P2, a 25 °C com comprimento de onda de excitação de 785 nm. Neste caso, os espectros foram obtidos em uma amplitude espectral de 138 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . O comprimento de onda de excitação será especificado em cada gráfico experimental.

### 5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Amostras dos pós não calcinados obtidos após a destilação azeotrópica e a liofilização foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para observação dos grupos M-OH, C-O, C-H e H-O. Os espectros de FT-IR foram obtidos em um espectrômetro Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , 128 varreduras em um range espectral entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Foram utilizadas pastilhas de KBr (0,1g) misturados em uma razão mássica de pó:KBr igual a 1:100.

### 5.2.4 Calorimetria de Varredura Diferencial

A temperatura de cristalização dos hidróxidos de zircônio foi determinada por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Foram coletadas amostras dos géis após lavagem, sendo posteriormente secas por 24 h a 80 °C e submetidas (13 mg) ao ensaio de DSC com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  até 700 °C

em atmosfera de argônio (vazão de 10 mL.h<sup>-1</sup>). As amostras derivadas da liofilização e da destilação azeotrópica também foram submetidas aos ensaios de DSC com aplicação simultânea de termogravimetria (TG) nas mesmas condições citadas para os géis, exceto que neste caso, não houve a etapa de secagem por 24 h a 80 °C.

### 5.2.5 Área Superficial Específica

A área superficial específica dos pós foi obtida por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de adsorção física de moléculas de N<sub>2</sub>. Foi utilizado um equipamento da Micrometrics modelo Gemini 2370 V1.02.

### 5.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Amostras calcinadas dos pós obtidos após os métodos de desidratação foram dispersas em acetona por ultrassom durante 10 min, posteriormente gotejadas sobre grades de cobre (200 Mesh) com filme de carbono e secas a temperatura ambiente para observação por MET, também em modo de alta resolução (HRTEM). Foi utilizado um microscópio FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 sob tensão de aceleração de 200 kV. A indexação dos planos cristalográficos (hkl) de anéis gerados pela difração de elétrons em regiões policristalinas foi feita considerando que o raio dos anéis de difração ( $r_{(hkl)}$ ) é inversamente proporcional à distância interplanar ( $d_{(hkl)}$ ) dos planos cristalográficos, conforme Equação 5.8 [152]. Nesta equação, ( $\lambda$ ) representa o comprimento de onda (0,00251 nm para 200 kV) e (L) a distância entre a câmera e a amostra.

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda \cdot L}{r_{(hkl)}} \quad (5.8)$$

Para observação por MET em amostras densificadas, os pós sintetizados foram transformados em uma massa plástica após mistura com uma solução aquosa de 5 %p. de álcool polivinílico ((C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>). A mistura com esta solução tem como objetivo aumentar a flexibilidade e resistência mecânica das amostras durante o processo de preparação. Amostras no formato de filmes finos com 80 µm de espessura foram obtidas por prensagem uniaxial, sendo em seguida lixadas a seco até 60 µm com lixas 1500 e 2000. Estas amostras foram então sinterizadas a 1500 °C por 3 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Após este processo de sinterização, foram obtidas amostras com 3 mm de diâmetro e 50 µm de espessura. Para obter uma seção transparente ao feixe de elétrons e observação por MET, as amostras com 3 mm de diâmetro e 50 µm de espessura foram então polidas com íons de argônio em um equipamento Gatan modelo 691 com ângulo de incidência de 6° e aceleração de 5 keV por 8 h. Aqui, as imagens de MET foram obtidas em um microscópio eletrônico Philips CM-120 com tensão de aceleração 120 kV ( $\lambda = 0,00335$  nm), distância de câmera de  $L = 470$  mm.

Imagens de difração de elétrons de área selecionada (SAD) foram também obtidas por MET utilizando a técnica de preparação de amostras por cominuição. Primeiro, amostras densas foram moídas em almofariz e passadas por uma peneira com abertura de 170 mesh. Posteriormente, para cada amostra, 50 mg do pó obtido foi disperso por ultrassom em 0,5 mL de (iso)butanol. Uma alíquota da suspensão foi então gotejada sobre grades de cobre (200 mesh) com filme de carbono e secas a 60 °C. Os padrões SAD foram obtidos em um microscópio FEI Tecnai G<sup>2</sup> (ASTAR) usando feixe de elétrons convergente sobre tensão de aceleração de 200 kV ( $\lambda = 2,511$  pm). As imagens de SAD e linhas de Kikuchi experimentais foram comparadas com simulações obtidas com auxílio do software JEMS versão 3.6907U2011 [153,154]. Para simulação dos padrões SAD e linhas de Kikuchi, foi utilizado o CIF para zircônia cúbica ICSD No. 89429 com parâmetros estruturais ajustados após refinamento dos dados de DRX.

A indexação dos padrões SAD monocristalinos foi feita considerando uma relação derivada da lei de Bragg para pequenos ângulos de difração [155] como apresentado nas Equações 5.9 a 5.11. Neste caso, como o valor de  $\lambda L$  é constante, a indexação dos spots associados a cada distância ( $R_{hkl}$ ) da origem pode ser obtida com a comparação da razão entre dois valores de  $d_{hkl}$ , conforme Equação 5.11.

$$R_{(hkl)1} d_{(hkl)1} = \lambda L \quad (5.9)$$

$$R_{(hkl)1} d_{(hkl)1} = R_{(hkl)2} d_{(hkl)2} \quad (5.10)$$

$$\frac{R_{(hkl)1}}{R_{(hkl)2}} = \frac{d_{(hkl)2}}{d_{(hkl)1}} \quad (5.11)$$

### 5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

Características microestruturais das amostras foram estudadas com a utilização de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para este propósito foi utilizado um microscópio FEI Inspect S 50 com detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Este MEV estava equipado com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), que foi usado para obter análise química pontual e mapas de distribuição dos elementos em diferentes regiões das amostras. Antes da obtenção de imagens, as amostras passaram por um processo de lixamento e polimento superficial. Inicialmente foram lixadas em uma sequência de três lixas, na ordem: 1º - 320 (29-32 $\mu$ m), 2º - 400 (20-23 $\mu$ m) e 3º - 600 (12-17 $\mu$ m). Após o lixamento, as amostras foram polidas em uma politriz automática. Para esta etapa, panos para polimento foram impregnados com pasta de diamante na ordem: 1º - 4-8 $\mu$ m, 2º - 3-6  $\mu$ m e 3º - 1-2 $\mu$ m. O acabamento superficial foi obtido com polimento final utilizando uma solução aquosa de sílica coloidal. Cada etapa do processo de lixamento e polimento durou entre 10 a 15 min. Depois de lixadas e polidas, a microestrutura foi revelada por meio de um ataque térmico em temperaturas

150 °C abaixo da máxima temperatura de tratamento térmico por 15 min. Para amostras em pó, uma quantidade desejada do material foi desaglomerada em almofariz, sendo posteriormente submetidas as etapas de aquisição de imagens. Todas as amostras foram fixadas em porta amostras metálico utilizando tinta prata e recobertas com uma fina camada condutora de ouro para observação por MEV.

Imagens MEV foram utilizadas para quantificação do tamanho médio de grãos e concentração de fase secundária. O tamanho médio de grãos foi obtido por meio do procedimento dos três círculos de Abrams descrito na *American Society for Testing and Materials (ASTM) E112-12 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. A fração volumétrica foi calculada conforme procedimento de contagem manual de pontos descrito na: *ASTM E562-11 Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count*.

A quantificação elementar de índio em cortes transversais nas amostras após os ensaios de estabilidade térmica foram feitas por EDS em um MEV Philips XL-30 FEG com magnificação de 3000x, tensão de aceleração de 25 kV, distância de trabalho de 10 mm e spot 4. Algumas quantificações foram comparadas com resultados de Fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento Shimadzu EDX-720.

### **5.2.8 Preparação das amostras para os ensaios de estabilidade térmica**

Ensaio de estabilidade térmica foram inicialmente conduzidos para selecionar o sistema mais promissor para posterior avaliação. Neste caso, 150 mg de pó foi conformado por prensagem uniaxial a 80 MPa no formato de pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Antes da prensagem, os pós sintetizados e calcinados passaram por um processo de dispersão por 4 h em moinho de bolas com meio de álcool isopropílico e bolas de zircônia. Depois de secos a 120 °C, os pós foram desaglomerados em

almofariz e passados por peneira de abertura de 37  $\mu\text{m}$  (malha 400 Mesh). Estes ensaios prévios de estabilidade térmica foram conduzidos entre 1000 a 1500  $^{\circ}\text{C}$ .

Posteriores ensaios de estabilidade de fases nos sistemas mais promissores foram conduzidos em temperaturas  $\geq 1200$   $^{\circ}\text{C}$ . Para estes ensaios, amostras densas (sinterizadas a 1500  $^{\circ}\text{C}$  por 3 h) foram lixadas conforme procedimento descrito na seção; 5.2.7. Microscopia eletrônica de varredura, então, nestas superfícies lixadas, foram obtidos difratogramas de raios X após exposição das amostras por vários períodos nas temperaturas especificadas. Ensaio de estabilidade térmica para a InSZ foram feitos nas temperaturas de 1200, 1000 e 800  $^{\circ}\text{C}$  por até 2000 h para determinação do mecanismo de desestabilização da InSZ cúbica. A única diferença nos tratamentos em temperaturas  $\leq 1200$   $^{\circ}\text{C}$  é que, para estes experimentos, a InSZ foi sinterizada a 1400  $^{\circ}\text{C}$  por 1 h para evitar a formação de fase monoclinica já durante a etapa de sinterização.

### 5.2.9 Dureza

As medidas de dureza foram obtidas pelo método de indentação Vickers com um microdurômetro Stiefelmayer KL2. A força aplicada foi de 49 N, permanecendo com a carga aplicada por 10 s. Para o cálculo da dureza Vickers foram utilizadas as equações descritas na ASTM E 384-11e1 *Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*. Os valores de dureza apresentados foram valores médios obtidos de 10 indentações.

### 5.2.10 Análises dilatométricas

Por ser uma importante característica em materiais utilizados como TBC, o coeficiente de expansão térmica linear foi determinado por meio de

dilatometria de contato, utilizando um dilatômetro NETZSCH modelo DIL402C. Amostras cilíndricas densas de aproximadamente 4 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro foram avaliadas com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até temperatura máxima de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para obtenção dos valores de coeficiente de expansão. A dilatometria em compactos verdes foi utilizada para observar modificações dimensionais relacionadas a volatilização dos óxidos co-dopantes. Neste caso, 300 mg de pó foram prensados em amostras cilíndricas com 5 mm de diâmetro e 4 mm de espessura. As dilatometrias em compactos verdes foram feitas em etapas separadas até as duas temperaturas máximas de  $1300$  e  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os ensaios até  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  foram feitos com auxílio de um dilatômetro de contato NETZSCH modelo DIL402C. Para ensaios dilatométricos até  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi utilizado um dilatômetro ótico Misura<sup>®</sup> HSM ODHT 1400. Ambos os ensaios foram feitos com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### **5.2.11 Condutividade elétrica**

Como o conceito de estabilização por compensação de cargas é baseado na modificação da natureza dos defeitos pontuais, estas alterações podem ser observadas por medidas de condutividade elétrica. O comportamento elétrico dos sistemas de co-dopagem foi determinado utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância. Os espectros de impedância foram obtidos por um equipamento Novocontrol Alpha-A. As medidas foram realizadas ao ar, entre temperaturas de  $100$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando uma amplitude de frequência de  $1$  a  $4\times 10^7$  Hz. Para esta técnica, amostras de aproximadamente 1 mm de espessura e 8 mm de diâmetro foram lixadas até obtenção de superfícies paralelas. Após a preparação das amostras, uma fina camada de ouro foi depositada em ambas as superfícies para servirem como eletrodo.

Os espectros obtidos irão consistir em elementos de resistência (R) e capacitância (C). Por mais que os eletrodos sejam detectados nos espectros,

representados por uma capacitância ( $C_e$ ) e resistência ( $R_e$ ) característicos, seu efeito não será considerado nos cálculos de resistência das amostras. Os valores de condutividade dos grãos ( $\sigma_g$ ), condutividade aparente de contornos de grão ( $\sigma_{cg}$ ) e condutividade total ( $\sigma_t$ ) foram calculados utilizando os fatores geométricos ( $h/A$ ), em que, ( $A$ ) significa a área do eletrodo na superfície das amostras e ( $h$ ) a distância entre os eletrodos. Estes valores de resistência foram obtidos manualmente dos espectros de impedância gerados. As fórmulas utilizadas para condutividade elétrica são exibidas nas Equações 5.12 a 5.14.

$$\sigma_g = \frac{h}{A} \times \frac{1}{R_g} \quad (5.12)$$

$$\sigma_{cg} = \frac{h}{A} \times \frac{1}{R_{cg}} \quad (5.13)$$

$$\sigma_t = \frac{h}{A} \times \frac{1}{R_g + R_{cg}} \quad (5.14)$$

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura e a energia de ativação ( $E_a$ ) foram examinadas por meio da Equação 5.15, onde ( $k$ ) é a constante de Boltzmann, ( $T$ ) a temperatura absoluta e ( $\sigma_o$ ) uma constante pré-exponencial.

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.15)$$



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Fases formadas após a síntese dos géis de hidróxido de zircônio co-dopados

Devido as superiores propriedades da estrutura tetragonal ( $t'$ ) da zircônia para aplicação como TBC, primeiro, os sistemas de co-dopagem  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MO}_z)_y$  foram delimitados entre  $0,030 \leq x \leq 0,090$  como uma tentativa de atingir o campo de fase do polimorfo  $t'$  [57–59]. O teor de  $y$  respeitou as relações de compensação de cargas. As formulações inicialmente sintetizadas são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Formulações das zircônias co-dopadas e respectivos códigos. Os números em frente aos elementos químicos nos códigos indicam o percentual molar. Devido a equimolaridade na InTaSZ e InNbSZ, apenas é apresentado um único número na dopagem com óxidos pentavalentes.

Formulação	Código
$(\text{ZrO}_2)_{0,940}(\text{InO}_{1,5})_{0,030}(\text{TaO}_{2,5})_{0,030}$	3InTaSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,880}(\text{InO}_{1,5})_{0,060}(\text{TaO}_{2,5})_{0,060}$	6InTaSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,820}(\text{InO}_{1,5})_{0,090}(\text{TaO}_{2,5})_{0,090}$	9InTaSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,940}(\text{InO}_{1,5})_{0,030}(\text{NbO}_{2,5})_{0,030}$	3InNbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,880}(\text{InO}_{1,5})_{0,060}(\text{NbO}_{2,5})_{0,060}$	6InNbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,820}(\text{InO}_{1,5})_{0,090}(\text{NbO}_{2,5})_{0,090}$	9InNbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,910}(\text{InO}_{1,5})_{0,060}(\text{MoO}_3)_{0,030}$	6In3MoSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,865}(\text{InO}_{1,5})_{0,090}(\text{MoO}_3)_{0,045}$	9In4,5MoSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,910}(\text{InO}_{1,5})_{0,060}(\text{WO}_3)_{0,030}$	6In3WSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,865}(\text{InO}_{1,5})_{0,090}(\text{WO}_3)_{0,045}$	9In4,5WSZ

A Figura 6.1 exibe o monitoramento do pH durante a síntese por co-precipitação. No caso das composições nos sistemas InNbSZ e InTaSZ, o pH final do líquido sobrenadante foi de  $\sim 10,4$ , sendo constante após 1 h e 30 min do início da síntese. Quase as mesmas características podem ser observadas nos géis derivados dos sistemas InWSZ e InMoSZ, embora, o pH um pouco superior de  $\sim 10,5$  seja um resultado de que nestas composições, os cátions hexavalentes apenas foram adicionados no processo posterior de lavagem. Os valores de pH acima de 10,4 no final da etapa de síntese garantem que não houve perda de íons  $Zr^{4+}$  ou  $In^{3+}$  devido ao excesso de unidades  $OH^-$  na solução de precipitação inicial [95,96].

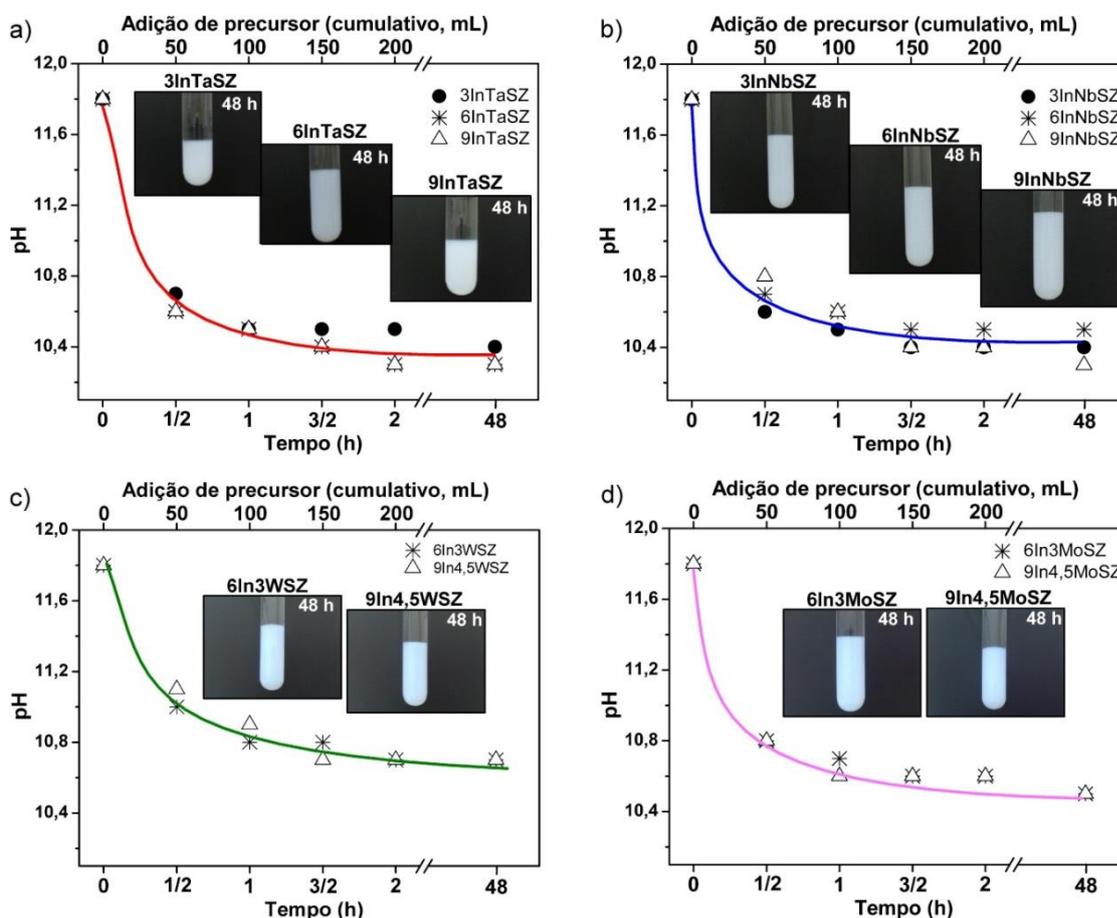


Figura 6.1 Gráficos da variação do pH dos géis com o tempo de síntese e após 48 h de digestão. Géis de (a) InTaSZ, (b) InNbSZ, (c) InWSZ e (d) InMoSZ.

Como exibido para todos os sistemas, nas Figuras 6.2 a 6.5, os géis não calcinados desidratados por liofilização e destilação azeotrópica são amorfos independentemente da concentração de estabilizadores utilizados. Após a calcinação, nas formulações contendo 3 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$  já é possível observar a retenção da simetria tetragonal na zircônia de grupo espacial  $P4_2/nmc$  (PDF 50-1089). No entanto, nestas composições, a concentração de estabilizadores não é suficiente para retenção apenas da fase tetragonal, sendo que podem ser detectados cristais de zircônia com simetria monoclinica de grupo espacial  $P21/c$  (PDF 37-1484). Quando presentes em baixa concentração, os cristais de zircônia monoclinica podem ser identificados pelos planos de difração  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$  em torno do pico mais intenso de difração  $(101)$  da fase tetragonal. Com o aumento na concentração de  $\text{InO}_{1,5}$  para 6 %mol e, conseqüente aumento na concentração dos cátions para compensação de cargas, é possível observar que em quase todas as composições foi apenas detectado a fase tetragonal, embora a amostra 6InTaSZ desidratada por destilação azeotrópica (Figura 6.3e) tenha apresentado baixo valor de estabilização, com apenas 51 %vol. de fase tetragonal.

Outra característica que pode ser observada em todos os sistemas com concentração de 6 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$  é que a desidratação dos géis por liofilização gera pós de zircônia apenas com simetria tetragonal e sem o suave *background* dos planos  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$  característicos quando há existência de fase monoclinica. Portanto, para pós liofilizados, 6 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$  mais a concentração de co-dopantes é suficiente para completa estabilização do polimorfo tetragonal na zircônia. Para pós desidratados por destilação azeotrópica e calcinados a 600 °C por 1 h, apenas as amostras; 9InNbSZ, 9InTaSZ, 9In4,5MoSZ e 9In4,5WSZ apresentaram ~100 %vol. de fase tetragonal. Este fato implica que a desidratação por destilação azeotrópica requer uma concentração de cátions estabilizadores superior ao observado para liofilização para completa estabilização do polimorfo tetragonal.

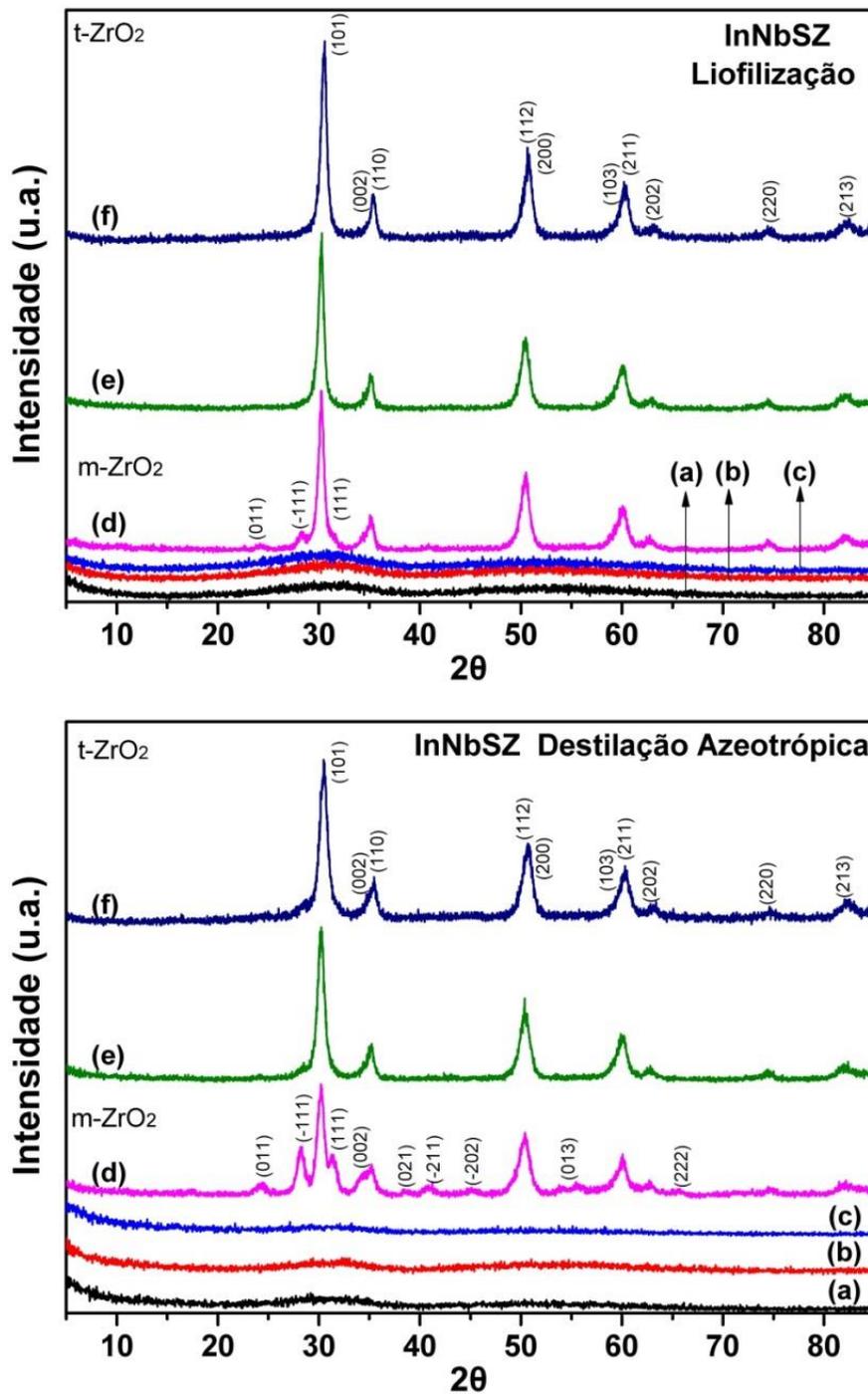


Figura 6.2 Difratomogramas de raios X das composições  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{NbO}_{2,5})_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a) 3InNbSZ não calcinado, (b) 6InNbSZ não calcinado, (c) 9InNbSZ não calcinado, (d) 3InNbSZ calcinado, (e) 6InNbSZ calcinado, (f) 9InNbSZ calcinado.

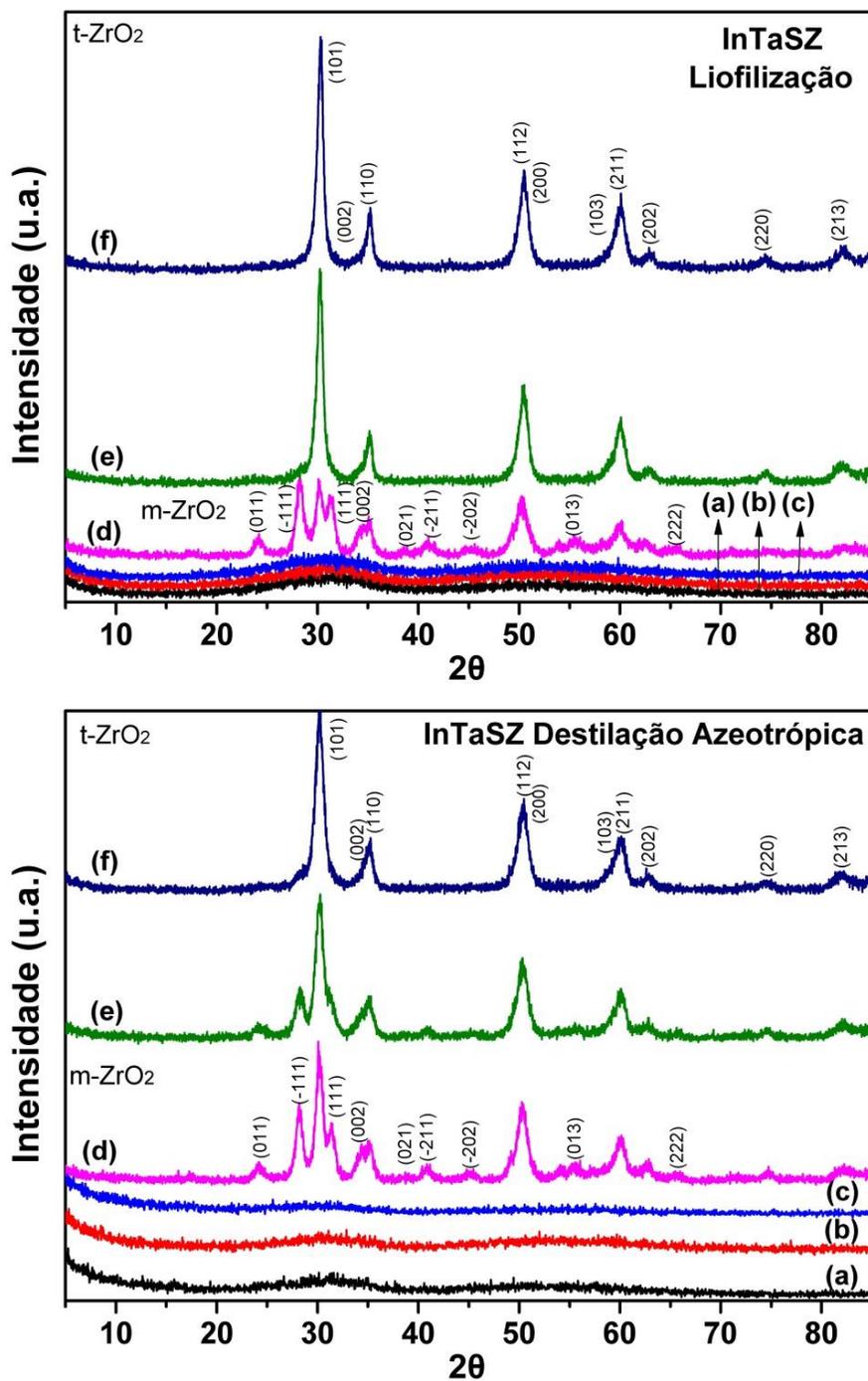


Figura 6.3 Difrátogramas de raios X das composições  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1.5})_x(\text{TaO}_{2.5})_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a) 3InTaSZ não calcinado, (b) 6InTaSZ não calcinado, (c) 9InTaSZ não calcinado, (d) 3InTaSZ calcinado, (e) 6InTaSZ calcinado e (f) 9InTaSZ calcinado.

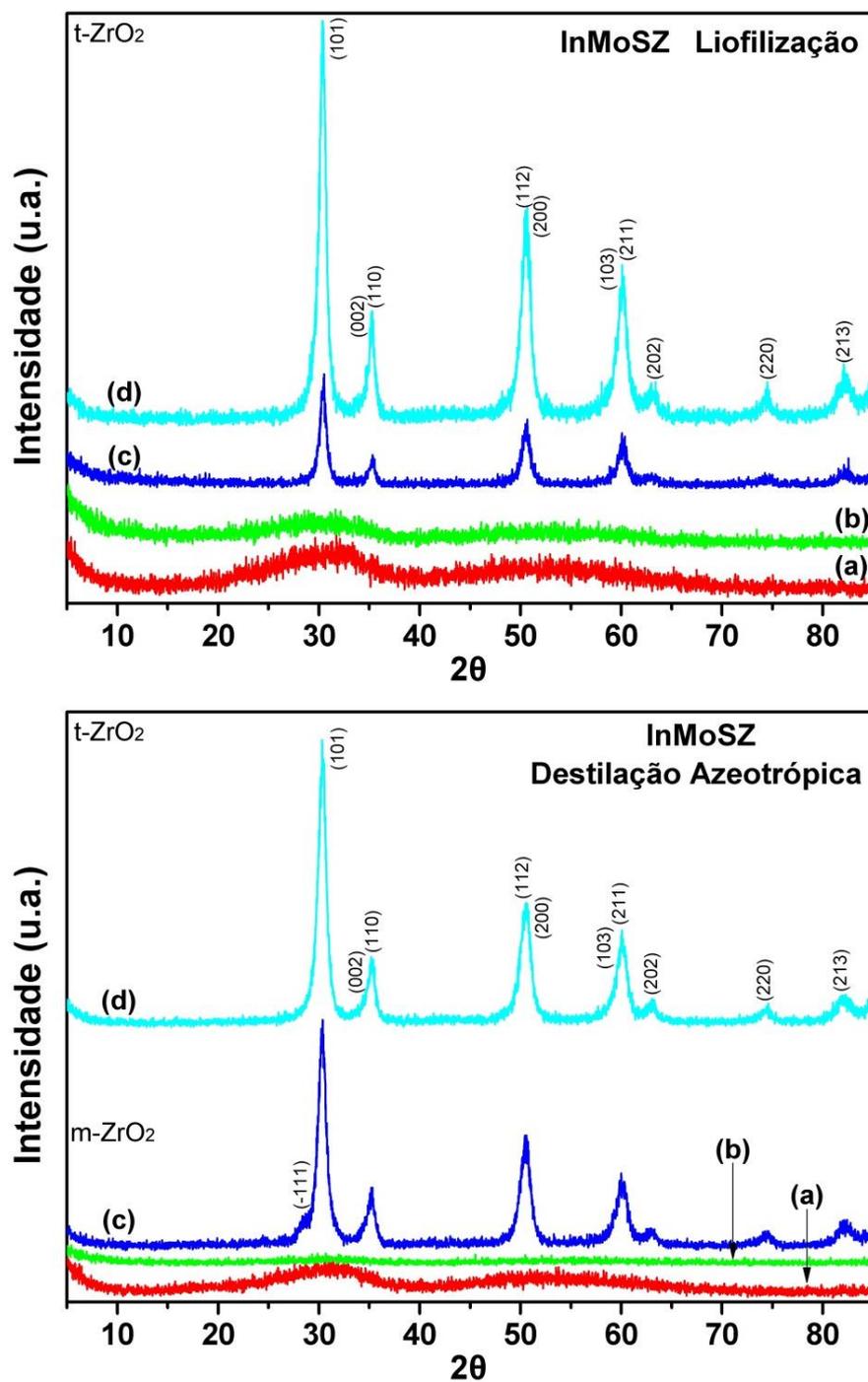


Figura 6.4 Difratomogramas de raios X das composições  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1,5})_x(\text{MoO}_3)_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a)  $6\text{In}3\text{MoSZ}$  não calcinado, (b)  $9\text{In}4,5\text{MoSZ}$  não calcinado, (c)  $6\text{In}3\text{MoSZ}$  calcinado e (d)  $9\text{In}4,5\text{MoSZ}$  calcinado.

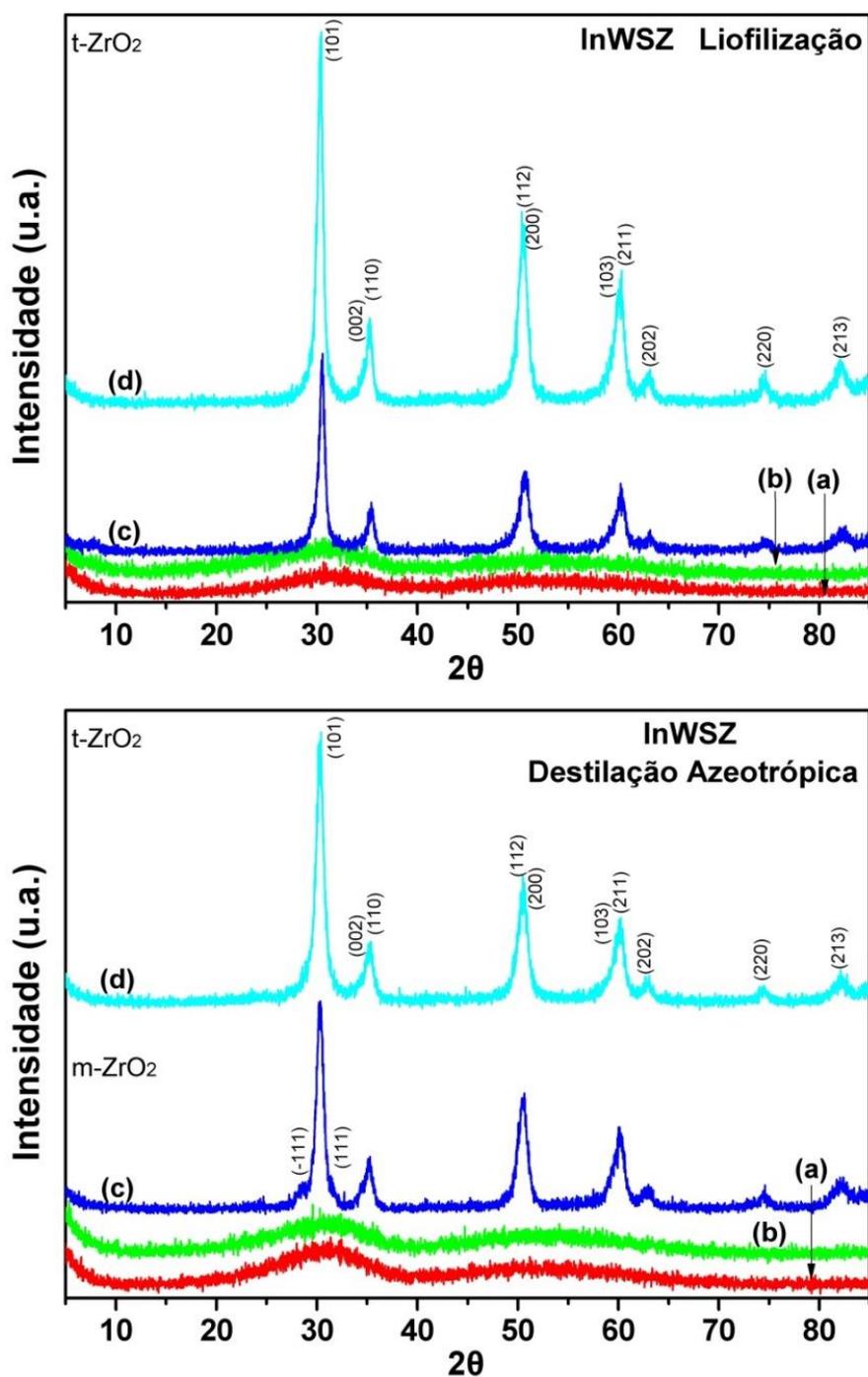


Figura 6.5 Difratoogramas de raios X das composições  $(\text{ZrO}_2)_{1-(x+y)}(\text{InO}_{1.5})_x(\text{WO}_3)_y$  desidratadas por liofilização e destilação azeotrópica. (a) 6In3WSZ não calcinado, (b) 9In4,5WSZ não calcinado, (c) 6In3WSZ calcinado e (d) 9In4,5WSZ calcinado.

Pelo fato da baixa temperatura de calcinação, a discriminação entre o polimorfo tetragonal e o cúbico da zircônia não é conclusivo se apenas forem considerados os difratogramas apresentados nas Figuras 6.2 a 6.5. Por DRX, uma prova da existência da fase tetragonal - o que a difere da cúbica - é a divisão entre os picos (110) e (002) em  $2\theta \sim 35^\circ$ , (112) e (200) em  $2\theta \sim 50^\circ$  e, (103) e (211) em  $2\theta \sim 59^\circ$  [156,157]. No entanto, nos difratogramas apresentados nas Figuras 6.2 a 6.5, esta característica não é observável devido aos fenômenos de alargamento de pico, derivados do tamanho de cristalito e microdeformações. Neste caso, foi utilizado o espalhamento Raman para discriminação exata entre os polimorfos tetragonal e cúbico. Como o espalhamento Raman com luz no visível fornece informações tanto da superfície como do volume, os resultados dos espectros Raman com comprimento de onda de 532 nm complementarão os resultados das análises de DRX [158].

Na Figura 6.6 são exibidos os espectros Raman para as composições no sistema de co-dopagem InTaSZ. Pode ser observado na Figura 6.6a que a composição 3InTaSZ exibe bandas a 176, 188, 219, 330, 343, 381, 460, 501, 538, 558 e 618  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são características da fase monoclinica. Neste caso, podem ser observadas 11 das 16 bandas teóricas permitidas nos modos de ação Raman a temperatura ambiente para a zircônia monoclinica [3,159–161]. A detecção da fase monoclinica na 3InTaSZ por Raman está em concordância com a existência de 58 %vol. desta fase calculado por DRX (Figura 6.3d). No caso da composição 9InTaSZ (Figura 6.6c) pode ser observado bandas a 147, 276, 310, 470 e 637  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que estas bandas representam 5 dos 6 modos Raman ativos preditos pela teoria de grupos para a simetria tetragonal na zircônia [160,162,163]. Espectros Raman similares foram publicados por Ghosh et al. [157] para pós de YSZ tetragonal calcinados a 650 °C. Portanto, a amostra 9InTaSZ é, de fato, composta por cristais de estrutura tetragonal e, devido à similaridade nos padrões de DRX, as amostras 9InNbSZ, 9In4,5MoSZ e 9In4,5WSZ também podem ser consideradas constituídas apenas pela fase tetragonal. Além do mais, o sistema 9InTaSZ não é formado pela fase cúbica, uma vez que o espectro Raman da zircônia

com simetria cúbica deve ser, teoricamente, constituído apenas por uma única banda entre 400 a 670  $\text{cm}^{-1}$  [156,159,160,163], o que não pode ser observado no espectro apresentado na Figura 6.6c.

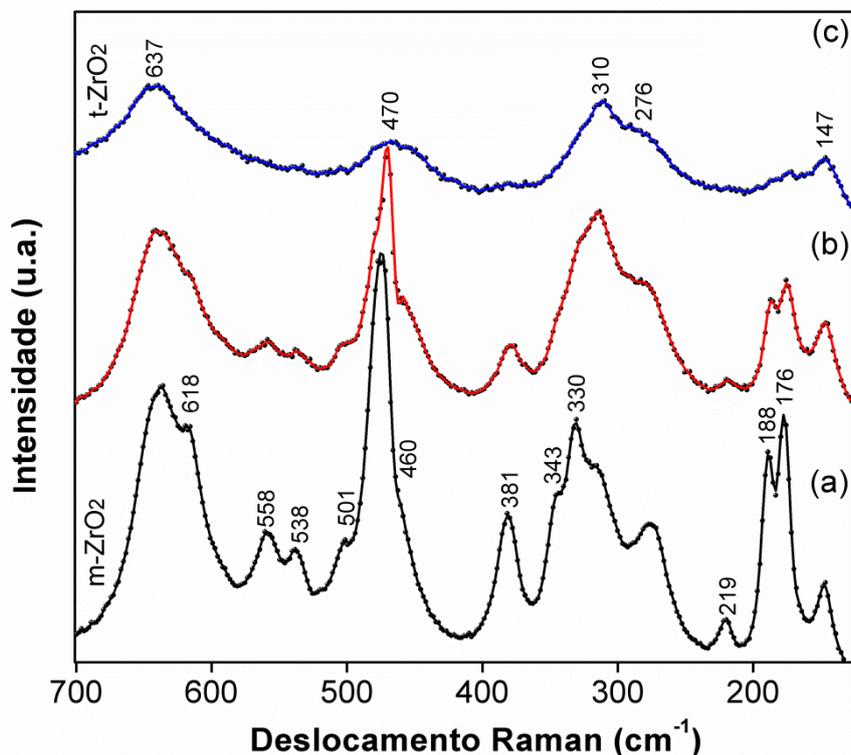


Figura 6.6 Espectro Raman (comprimento de onda de excitação de 532 nm) de amostras desidratadas por destilação azeotrópica e calcinadas a 600 °C por 1 h: (a) 3InTaSZ, (b) 6InTaSZ e (c) 9InTaSZ.

Os difratogramas de raios X e o espectro Raman indicam que as zircônias dopadas com 9 %mol de  $\text{InO}_{1.5}$  apresentam apenas simetria tetragonal depois de calcinadas a 600 °C por 1 h. Foi demonstrado por Li et al. [61] que os íons  $\text{Nb}^{5+}$  (mesmo efeito com  $\text{Ta}^{5+}$ ) após tratamentos em altas temperaturas ocupam sítios substitucionais em soluções sólidas na zircônia, embora mantenham coordenação diferente dos íons  $\text{Zr}^{4+}$ . Na fase tetragonal da zircônia,  $\text{Nb}^{5+}$  adota a coordenação tipo:  $\text{NbO}_4$ . Quando aplicados para estabilização de polimorfos da zircônia por compensação de cargas, portanto, os cátions  $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ , por seu menor raio atômico, adotam coordenação tetraédrica ao invés da octaédrica habitual dos  $\text{Zr}^{4+}$ , além de introduzir acentuada anisotropia nas ligações com oxigênios. No entanto, estes aspectos apenas ocorrem quando os íons

pentavalentes estão introduzidos na estrutura da zircônia. Como pode ser observado na Figura 6.7, por meio de imagens por MET com análises por EDS nas amostras 9InNbSZ e 9InTaSZ, foi possível identificar grandes partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  após calcinação dos géis desidratados por destilação azeotrópica. A existência destes óxidos implica que não há total formação de solução sólida entre os óxidos pentavalentes e a zircônia já durante a síntese ou após a calcinação a 600 °C. Isto ocorre pelo fato de que os precursores fontes de  $\text{Ta}^{+5}$  e  $\text{Nb}^{+5}$  foram os cloretos  $\text{TaCl}_5$  e  $\text{NbCl}_5$ , respectivamente, ao passo que estes cloretos, devido seu caráter covalente, sofrem rápida hidrólise em contato com água durante o processo de co-precipitação, formando os óxidos  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , como descrito nas Reações 6.1 e 6.2. Isto dificulta a incorporação destes elementos ao hidróxido de zircônio durante a etapa de síntese, diferentemente do íon estabilizador  $\text{In}^{3+}$ .

Apesar das observações em que partículas de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não estão completamente incorporadas a zircônia após a calcinação, estes óxidos, em conjunto com o estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$ , ainda são responsáveis por modificações na temperatura de cristalização da zircônia co-dopada. Como exibida na Figura 6.8, análises por DSC demonstraram que o pico exotérmico de cristalização da zircônia aumenta para maiores concentrações no sistema InNbSZ. Enquanto para a amostra 3InNbSZ o pico é observado a 477 °C, o aumento na concentração de dopantes para a amostra 9InNbSZ resulta em uma elevação de 14 °C da temperatura de cristalização. Este aumento de temperatura tem direta relação com o polimorfo estabilizado. Por comparação com a Figura 6.2, tanto para a destilação azeotrópica como para a liofilização, o aumento na temperatura de cristalização dos géis acontece como um fenômeno de estabilização da fase tetragonal. Este valor de temperatura de cristalização de 491 °C na amostra 9InNbSZ é próximo aos de 480 °C [92] ou 486 °C [124] recentemente reportados para cristalização da YSZ tetragonal. Além do mais, para outras zircônias estabilizadas é normal o aumento da temperatura de cristalização com a concentração de dopantes [95].



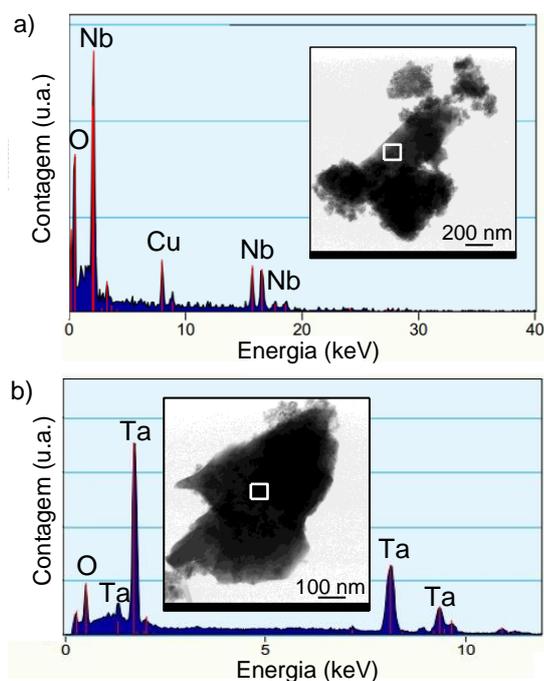


Figura 6.7 Análises por EDS com local de inspeção identificado por imagens de MET nas amostras: (a) 9InNbSZ e (b) 9InTaSZ, desidratadas por destilação azeotrópica e calcinadas a 600 °C por 1 h.

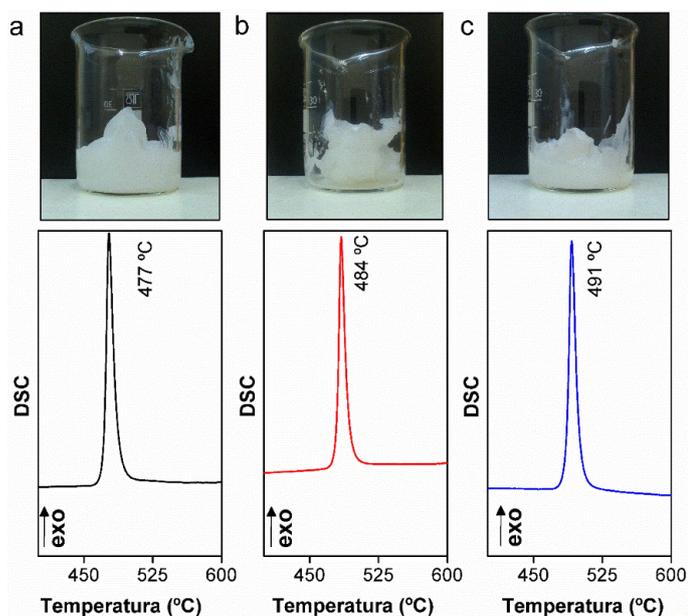


Figura 6.8 Temperatura de cristalização para zircônia no sistema InNbSZ: (a) 3InNbSZ, (b) 6InNbSZ e (c) 9InNbSZ. Estas análises de DSC foram feitas nos géis precipitados secos a 100 °C por 24 h.

No caso das amostras 9In4,5MoSZ e 9In4,5WSZ, como os co-dopantes MoO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub> foram sintetizados separadamente e depois adicionados aos géis de hidróxido de zircônio dopado com índio, estes óxidos hexavalentes também não devem ter sido completamente incorporados a estrutura da zircônia tetragonal após calcinação a 600 °C. No entanto, nos difratogramas apresentados na Figura 6.4, mesmo após calcinação a 600 °C, não foi observada a formação do composto ZrMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [164] ou mesmo a detecção de MoO<sub>3</sub> como uma fase isolada, demonstrando que concentrações de até 4,5 %mol de MoO<sub>3</sub> não levam a segregação ou formação de fases secundárias em baixas temperaturas. O mesmo foi observado no sistema InWSZ.

Algumas pesquisas sobre a síntese de zircônias indicam que a dispersão superficial de MoO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub> é eficiente na retenção da estrutura tetragonal nos sistemas MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [165] e WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [166]. O fato de que nas amostras desidratadas por destilação azeotrópica 6In3MoSZ (Figura 6.4c) e 6In3WSZ (Figura 6.5c) a concentração de fase monoclinica foi menor do que na amostra 6InTaSZ (Figura 6.3e), representa uma ação mais eficiente dos cátions hexavalentes em relação aos pentavalentes na estabilização em baixa temperatura da zircônia, como co-dopantes. No entanto, a quase total estabilização na amostra 6InNbSZ (Figura 6.2e) desidratada por destilação azeotrópica e, existência apenas do polimorfo tetragonal para todas as amostras com 6 %mol de InO<sub>1,5</sub> desidratadas por liofilização, indicam que qualquer efeito dos óxidos compensadores de carga na estabilização em baixa temperatura é secundário em relação a concentração do estabilizador InO<sub>1,5</sub> e o método de desidratação dos géis.

## **6.2 Características dos pós calcinados após diferentes métodos de desidratação**

As características dos pós originadas pelos diferentes métodos de desidratação são apresentadas na Tabela 6.2. A área superficial específica das

amostras desidratadas por destilação azeotrópica foram consideravelmente maiores que as encontradas para liofilização para todos os sistemas. Como exemplo, a amostra 9InNbSZ liofilizada exibiu área superficial de  $60,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , enquanto na destilação azeotrópica foi obtido  $85,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A proximidade destes valores com o encontrado para a amostra 9InTaSZ indica que os óxidos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  apresentam efeitos similares durante a cristalização dos géis. Por outro lado, as zircônias co-dopadas com os óxidos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$  apresentaram área superficial maiores que as observadas para os óxidos pentavalentes. Por exemplo, a maior área superficial foi obtida na amostra 9In4,5MoSZ, com  $106,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  após destilação azeotrópica. Os valores similares de área superficial encontrados para as amostras 9In4,5WSZ e 9In4,5MoSZ demonstram um comportamento equivalente entre os óxidos  $\text{WO}_3$  e  $\text{MoO}_3$  na modificação dos géis do hidróxido de zircônio co-dopado.

O fenômeno no qual a adição de óxidos hexavalentes gera um aumento da área superficial na zircônia foi relatado por Scheithauer et al. [166]. Os autores propuseram que a formação de uma camada superficial de pequenos clusters de  $\text{M}^{6+}\text{O}_x$  ancorados na superfície da zircônia, formando ligações do tipo  $\text{M}^{6+}-\text{O}-\text{M}^{6+}$  e  $\text{M}^{6+}=\text{O}$ , são responsáveis pela redução dos fenômenos difusionais na superfície dos cristalitos de zircônia, assim, inibindo a coalescência dos cristalitos primários e mantendo a área superficial elevada, em concordância com o observado nos sistemas InMoSZ e InWSZ.

Tabela 6.2 Características dos pós de zircônia co-dopada calcinados a 600 °C por 1 h. As letras L e D representam os métodos de desidratação por liofilização e destilação azeotrópica, respectivamente.

Código	Fase tetragonal (%vol.)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação (adm.)
3InTaSZ	L	29	-	-
	D	42	-	-
6InTaSZ	L	100	-	-
	D	51	-	-
9InTaSZ	L	100	64,2	30,3
	D	100	84,6	10,3
3InNbSZ	L	74	-	-
	D	48	-	-
6InNbSZ	L	100	-	-
	D	100	-	-
9InNbSZ	L	100	60,5	35,7
	D	100	85,9	11,0
6In3MoSZ	L	100	-	-
	D	75	-	-
9In4,5MoSZ	L	100	87,4	35,6
	D	100	106,1	12,0
6In3WSZ	L	100	-	-
	D	72	-	-
9In4,5WSZ	L	100	85,3	15,4
	D	100	103,5	11,7

São apresentadas nas Figuras 6.9 a 6.12 as imagens obtidas por MET dos pós desidratados por destilação azeotrópica e liofilização. As imagens obtidas da amostra 9InTaSZ desidratada por destilação azeotrópica (Figura

6.9a-c) indicam um baixo nível de aglomeração entre os cristalitos. Este fato está de acordo com a elevada área superficial exibida na Tabela 6.2. O padrão de difração de elétrons (Figura 6.9d) também suporta a existência da fase tetragonal devido aos anéis de difração relativos aos planos na simetria tetragonal. Estas mesmas características foram observadas para a amostra 9InNbSZ desidratada por destilação azeotrópica (Figura 6.10).

A amostra 9InTaSZ desidratada por liofilização apresentou superior nível de aglomeração como pode ser observado na Figura 6.11a-c. Resultados semelhantes também foram observados para a amostra 9InNbSZ, conforme Figura 6.12. A menor área superficial derivada desta técnica de desidratação tem origem nesta densa formação de aglomerados. Estes aglomerados também refletem nos padrões de difração de elétrons. Como exibido na Figura 6.11d, embora a amostra 9InTaSZ liofilizada seja formada apenas pela fase tetragonal, os anéis de difração desta amostra são menos contínuos, indicando certa orientação preferencial dos cristalitos. Este fenômeno é característico de pós de zircônia com alto grau de aglomeração [121]. Independentemente do método de desidratação utilizado, o espaçamento interplanar de 0,29 nm determinado em todas as amostras por HRTEM é um valor característico para o plano (101) de cristais de zircônia com simetria tetragonal [167,168].

Para as amostras 9InTaSZ e 9InNbSZ desidratadas por destilação azeotrópica, o tamanho de cristalito entre 10 a 12 nm estimado pela equação de Williamson e Hall – linearidade exibida na Figura 6.13 – está em concordância com o observado nas imagens de MET (Figura 6.9c e Figura 6.10b). Estes menores tamanhos de cristalitos são responsáveis pelo maior FWHM nos difratogramas das amostras desidratadas por destilação azeotrópica em relação a liofilização (Figura 6.14). Outra interessante característica é que em média, a microdeformação calculada nos pós derivados da liofilização é duas vezes maior que a determinada para as amostras desidratadas por destilação azeotrópica (Tabela 6.2). Estes superiores valores de microdeformação após liofilização explicam a estabilização da fase tetragonal com concentração de  $\text{InO}_{1,5}$  inferior à necessária para estabilização

com a destilação azeotrópica. O fato de que as amostras com 6 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$  liofilizadas apresentarem apenas a fase tetragonal (Figuras 6.2 a 6.5) é um resultado da constrição exercida nos cristalitos em um estado de alto nível de aglomeração. Este fenômeno foi recentemente publicado por Shukla et al. [169], propondo que a estabilização da fase tetragonal após síntese pode ocorrer devido a supressão do aumento de volume associado com a transformação  $t \rightarrow m$  na ocorrência de densa aglomeração dos cristalitos.

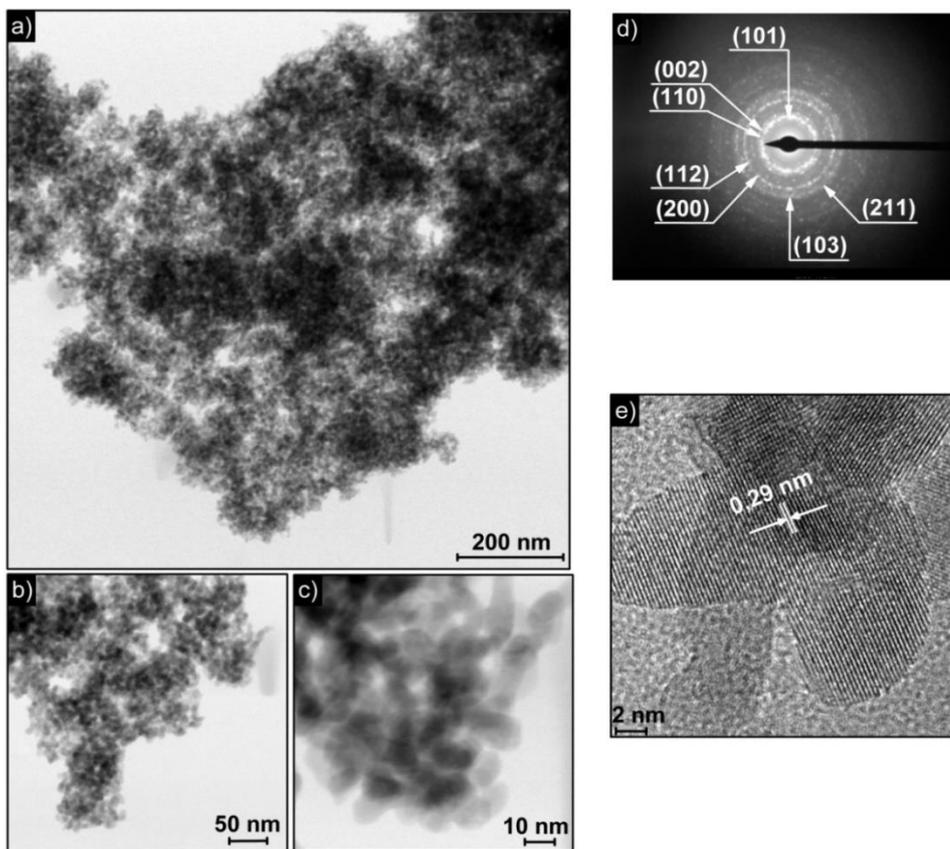


Figura 6.9 (a-c) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InTaSZ desidratada por destilação azeotrópica. (d) Padrão de difração de elétrons. (e) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia.

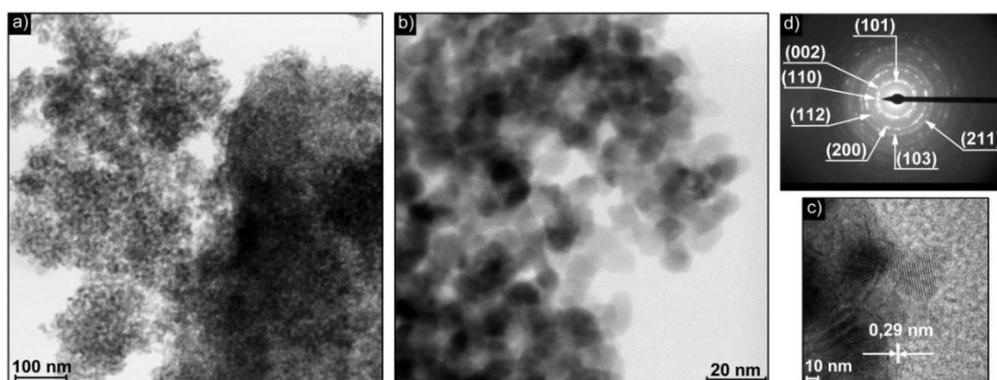


Figura 6.10 (a,b) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InNbSZ desidratada por destilação azeotrópica. (c) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia e (d) padrão de difração de elétrons.

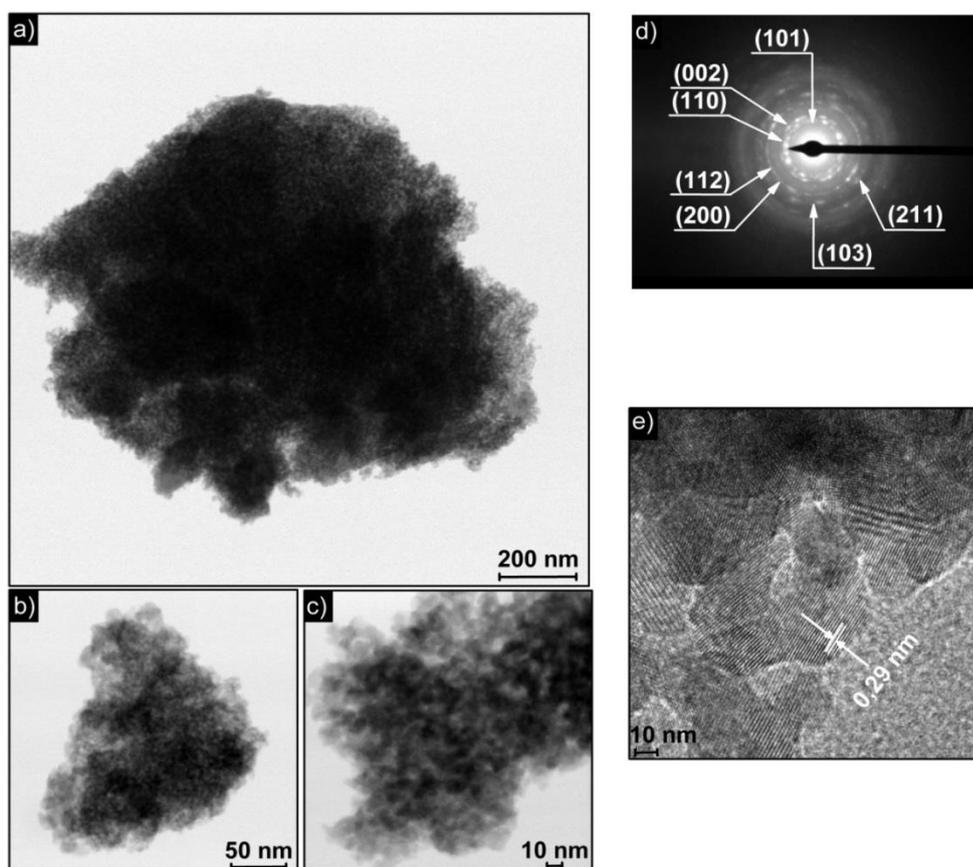


Figura 6.11 (a-c) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InTaSZ desidratada por liofilização. (d) Padrão de difração de elétrons. (e) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia.

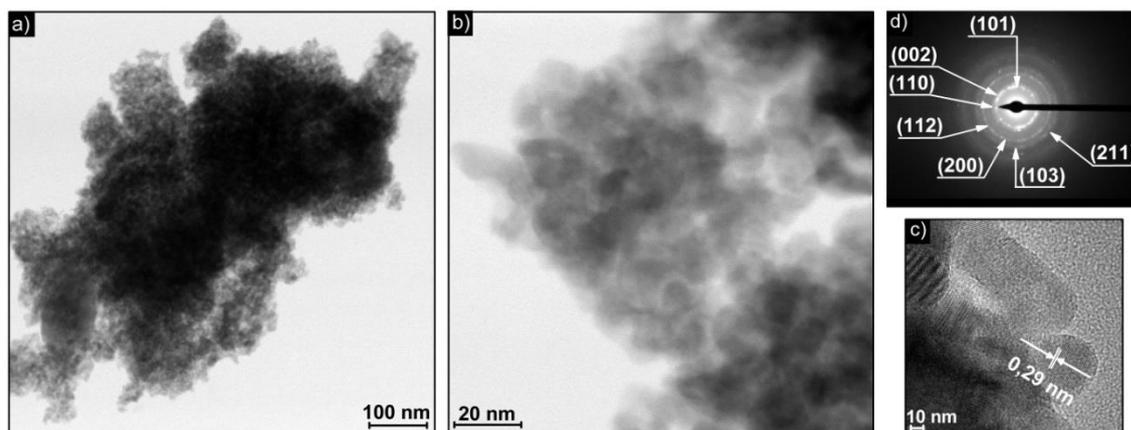


Figura 6.12 (a,b) Imagens de MET modo *bright-field* da amostra 9InNbSZ desidratada por liofilização. (c) Imagem em modo de alta resolução dos cristais de zircônia e (d) padrão de difração de elétrons.

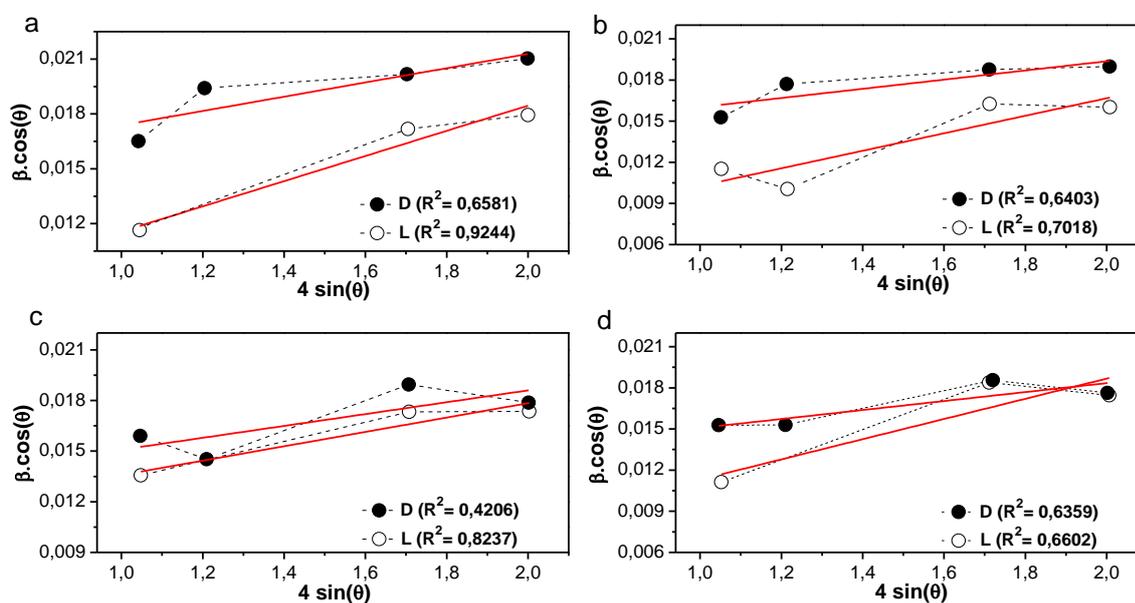


Figura 6.13 Gráficos de  $\beta \cdot \cos\theta$  versus  $4\sin\theta$  utilizados para determinação dos valores de tamanhos de cristalitos e microdeformação: a) 9InTaSZ, b) 9InNbSZ, c) 9In4,5MoSZ e d) 9In4,5WSZ. As letras L e D representam os métodos de desidratação por liofilização e destilação azeotrópica, respectivamente.

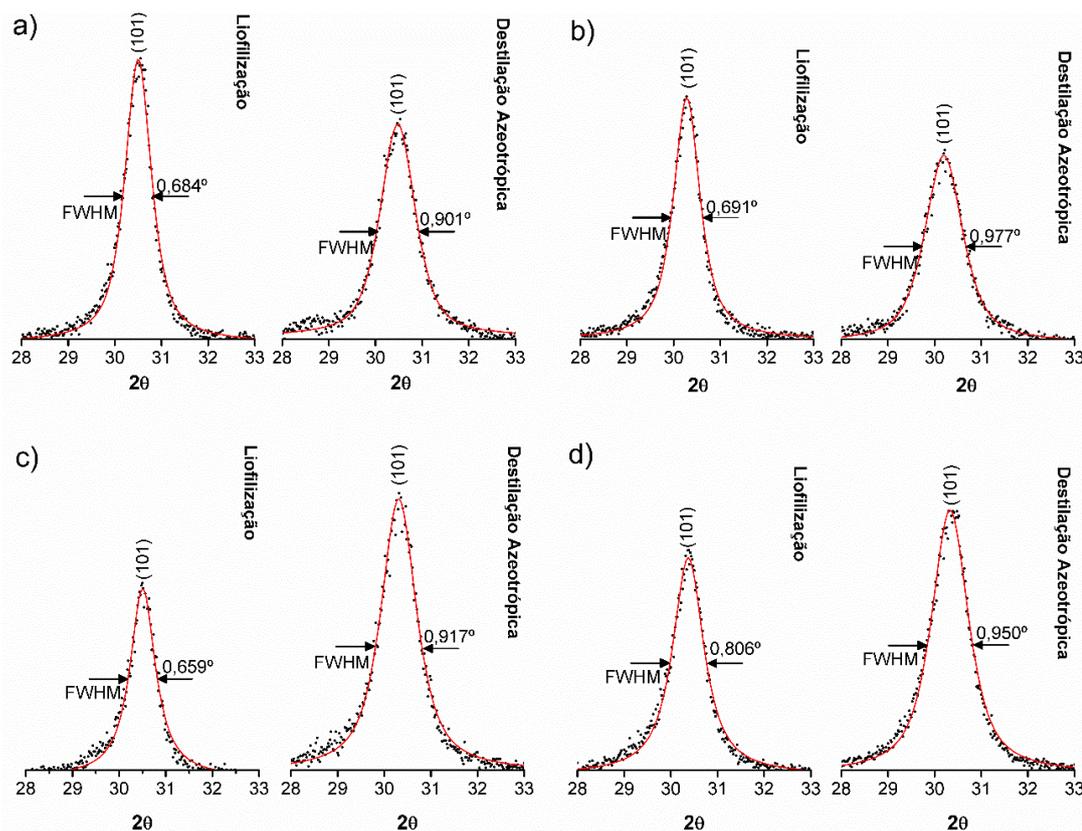
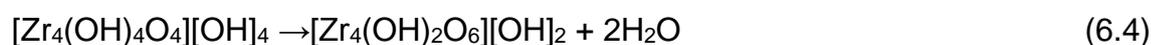
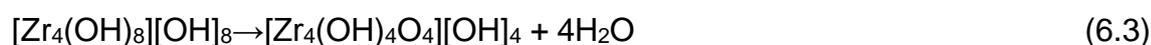


Figura 6.14 FWHM para o plano cristalográfico (101) das composições de zircônia co-dopada com simetria tetragonal: (a) 9InNbSZ, (b) 9InTaSZ, (c) 9In4,5WSZ e (d) 9In4,5MoSZ. Os perfis foram simulados por meio da função Pseudo-Voigt.

### 6.3 Modificações nos géis relacionadas aos métodos de desidratação

As modificações nas características dos pós com a aplicação das diferentes técnicas de desidratação foram decorrentes de um efeito direto da alteração dos géis de hidróxido de zircônio co-dopados. Nas Figuras 6.15 e 6.16 são apresentadas curvas de DSC/TG para as técnicas de desidratação. A amostra 6InNbSZ liofilizada (Figura 6.15a) exibe apenas dois picos. O primeiro pico, endotérmico, ocorre a  $\sim 130$  °C, associado com uma perda de massa de 15 %, é originado da eliminação de água molecular fisicamente adsorvida nos géis [98,113,137]. Nesta amostra liofilizada, a remoção de água prossegue até

495 °C, sendo que nesta temperatura, pode ser observado um pico exotérmico relacionado com a cristalização da zircônia. Devido a inexistência de unidades orgânicas nas amostras liofilizadas, a contínua perda de massa entre 25 até 495 °C (17,2 %) é apenas um efeito da dessorção de água fisicamente ligada e remoção de grupos hidroxila quimicamente ligados aos hidróxidos de zircônio. Como proposto por Hsu et al. [92], a perda de massa e transformações no hidróxido de zircônio com o aquecimento ocorre progressivamente da Reação 6.3 para 6.5. A amostra 9In4,5MoSZ liofilizada (Figura 6.16a) apresentou perfil similar a 6InNbSZ, ao passo que nas curvas DSC/TG apenas a temperatura de cristalização é modificada pela substituição de  $\text{NbO}_{2,5}$  por  $\text{MoO}_3$  e aumento da concentração do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$ .



A desidratação da amostra 6InNbSZ por destilação azeotrópica resultou em mudanças significativas nas curvas DSC/TG (Figura 6.15b). O amplo pico endotérmico em torno de 130 °C para as amostras liofilizadas foi substituído por um atenuado pico a 100 °C após destilação azeotrópica, demonstrando a eficiente desidratação causada pela destilação azeotrópica [120]. A lavagem com etanol antes da destilação azeotrópica também levou a modificações químicas nos hidróxidos como detectado pelo pico endotérmico entre 250 a 290 °C. Esta reação endotérmica é originada após substituição de parte dos grupos  $\text{OH}^-$  por grupos  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  quimicamente adsorvidos aos géis durante a lavagem com etanol [124]. O efeito da destilação azeotrópica com (iso)butanol pode ser observado por dois picos endotérmicos a 290 e 461 °C para amostra 6InNbSZ, que ocorrem devido a remoção dos grupos orgânicos  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-$  superficiais adicionados durante a destilação [33]. Além do mais, o aumento na temperatura do pico exotérmico de cristalização observado após destilação azeotrópica é um fenômeno bem documentado [28], resultado das alterações na estrutura dos géis pelos grupos orgânicos.

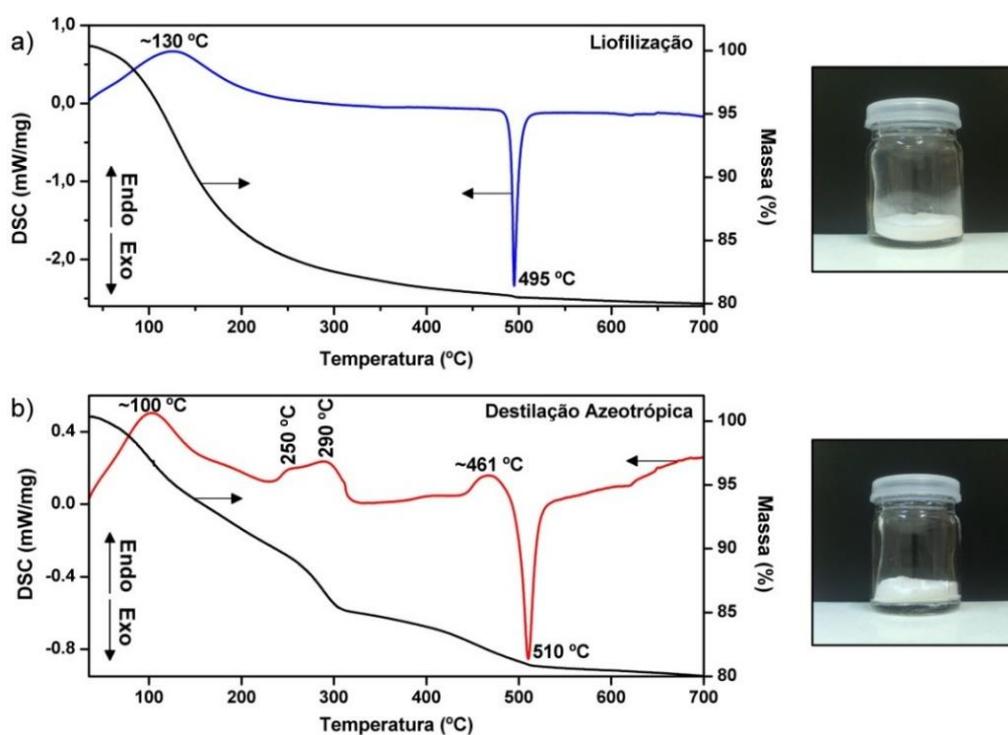


Figura 6.15 Análises térmicas de DSC/TG para a amostra 6InNbSZ desidratada por (a) liofilização e (b) destilação azeotrópica.

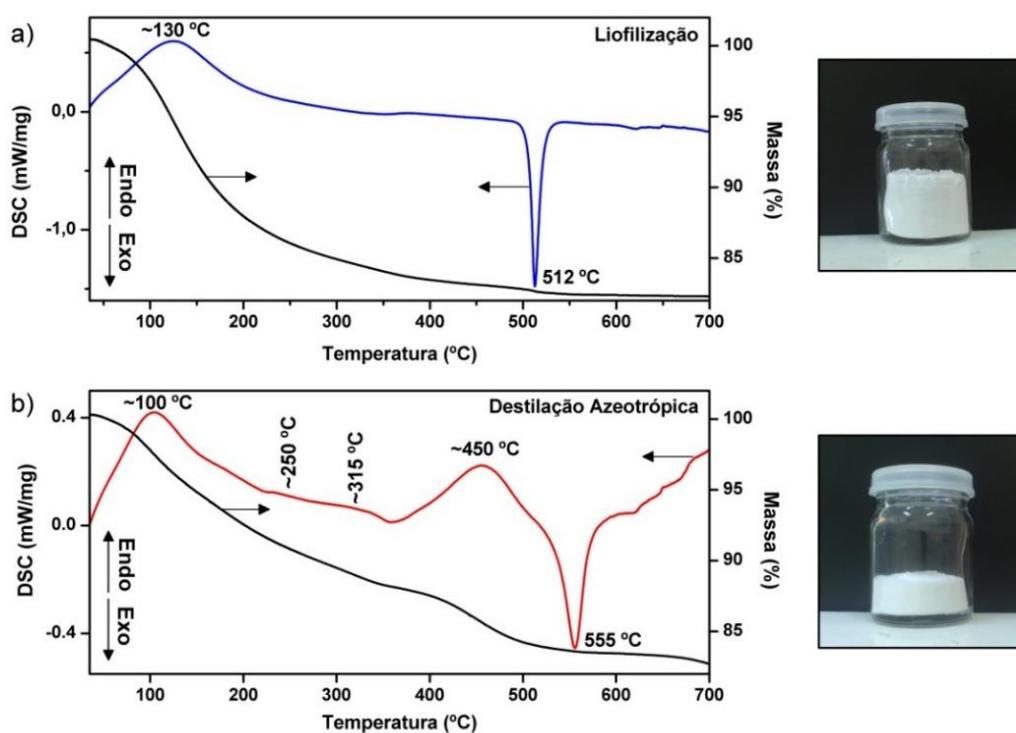


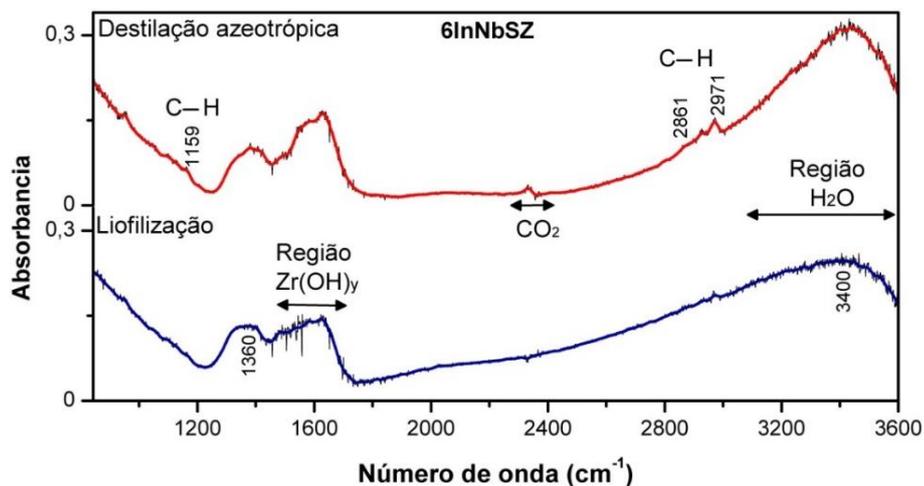
Figura 6.16 Análises térmicas de DSC/TG para a amostra 9In4,5MoSZ desidratada por (a) liofilização e (b) destilação azeotrópica.

Com base nas curvas de DSC/TG, a interação entre o hidróxido de zircônio co-dopado e os solventes orgânicos incorporados pela lavagem com etanol seguido pela destilação azeotrópica são responsáveis pela maior área superficial (Tabela 6.2) e menor grau de aglomeração deste método de desidratação em relação a liofilização.

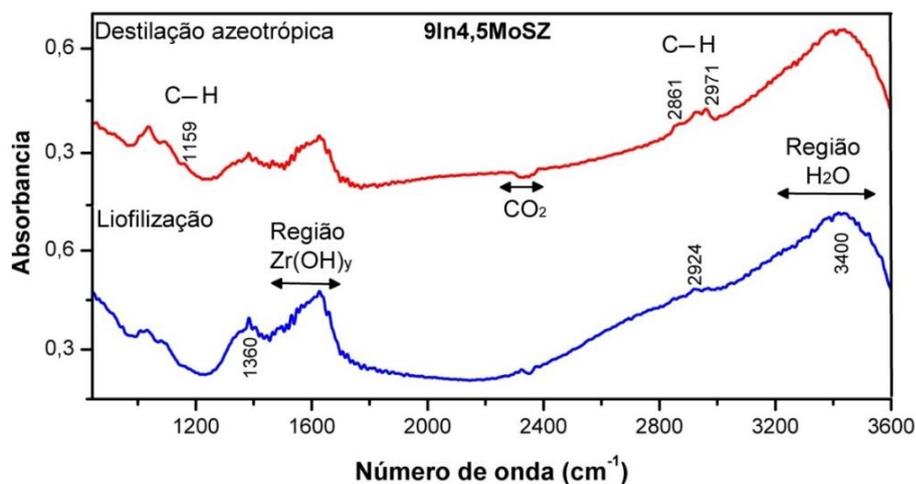
A interação química entre os géis e os solventes é também visível nos espectros FT-IR. Como exibido na Figura 6.17, o espectro FT-IR da amostra 6InNbSZ liofilizada apresenta uma banda de absorção localizada a  $3400\text{ cm}^{-1}$  associada com o modo de vibração de deformação axial das ligações O–H nas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas [116]. A banda na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$  é derivada das vibrações dos grupos Zr–OH nas unidades de água estrutural ligadas aos cátions no hidróxido  $\text{Zr}(\text{OH})_y$  [113,170]. Também é possível observar uma banda de absorção a  $1360\text{ cm}^{-1}$  devido a formação de espécies carbonatadas resultado da incorporação de  $\text{CO}_2$  atmosférico pelos géis [167]. As mesmas bandas podem ser observados na Figura 6.18 para a amostra 9In4,5MoSZ liofilizada.

Para as amostras 6InNbSZ (Figura 6.17) e 9In4,5MoSZ (Figura 6.18) desidratadas por destilação azeotrópica é possível observar nos espectros FT-IR uma banda de absorção a  $2971\text{ cm}^{-1}$  devido as ligações C–H da lavagem com etanol, além de um pequeno pico a  $1159\text{ cm}^{-1}$  derivado do etanol adsorvido [116]. A destilação azeotrópica com (iso)butanol adicionou uma banda de absorção a  $2861\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibração das ligações C–H, embora, uma banda característica a  $1446\text{ cm}^{-1}$  relativa a ligações C–C do (iso)butanol adsorvido não possa ser identificada devido a sobreposição com a região  $\text{Zr}(\text{OH})_y$  [125].

Os espectros FT-IR confirmam a incorporação das unidades orgânicas  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$  e  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$  nos géis após lavagem com etanol seguida de destilação azeotrópica, em concordância com as curvas de DSC/TG. Estes aspectos demonstram que a eficiência desta técnica de desidratação para produção de pós com baixo nível de aglomeração e alta área superficial é um efeito direto da modificação química da estrutura dos hidróxidos de zircônio.



Figuras 6.17 Espectros FT-IR para a amostra 6InNbSZ desidratada por destilação azeotrópica e liofilização.



Figuras 6.18 Espectros FT-IR para a amostra 9In4,5MoSZ desidratada por destilação azeotrópica e liofilização.

#### 6.4 Estabilidade da fase tetragonal nos sistemas InTaSZ, InNbSZ, InMoSZ e InWSZ

Os resultados das seções anteriores demonstraram que 9 %mol do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$  mais a concentração dos co-dopantes  $\text{TaO}_{2,5}$ ,  $\text{NbO}_{2,5}$ ,  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ , resulta na estabilização da fase tetragonal da zircônia, nos sistemas: 9InTaSZ, 9InNbSZ, 9In4,5MoSZ e 9In4,5WSZ. Nestes sistemas, a destilação

azeotrópica foi a técnica de desidratação selecionada pelo fato de ter gerado melhores características nos pós e, será daqui em diante, utilizada em todas as sínteses.

#### **6.4.1 Estabilidade em $T \geq 1000$ °C nos sistemas 9InNbSZ e 9InTaSZ**

Esta seção avalia a estabilidade da fase tetragonal nas composições 9InTaSZ, 9InNbSZ, 9In<sub>4,5</sub>MoSZ e 9In<sub>4,5</sub>WSZ em temperaturas  $\geq 1000$  °C. Na Figura 6.19 são exibidos os resultados da estabilidade de fases das composições 9InNbSZ e 9InTaSZ. As amostras da composição 9InNbSZ (Figura 6.19a) apresentaram completa desestabilização da fase tetragonal para monoclinica em temperaturas tão baixas quanto 1000 °C. Esta total transformação  $t \rightarrow m$  resultou, inicialmente, na formação de trincas e destruição das pastilhas após tratamento a 1500 °C. Nenhum produto de reação foi detectado por DRX na amostra 9InNbSZ após a transformação  $t \rightarrow m$ , embora, a formação de InNbO<sub>4</sub> tipo wolframita fosse possível [171]. A formação de InNbO<sub>4</sub> em misturas equimolares de InO<sub>1,5</sub> e NbO<sub>2,5</sub> foi relatada [172] em temperaturas tão baixas quanto 750 °C (2 h), sendo que em temperaturas superiores a 950 °C (2 h) ocorre completa formação de InNbO<sub>4</sub>. No entanto, mesmo acima de 1000 °C nenhuma reflexão pode ser indexada como InNbO<sub>4</sub> na amostra 9InNbSZ.

De modo similar, a composição 9InTaSZ também apresentou instabilidade na retenção da simetria tetragonal em elevadas temperaturas nos testes de estabilidade térmica (Figura 6.19b). Trincas e, em alguns casos, destruição das pastilhas de 9InTaSZ foram observadas. Esta destruição ocorre devido à expansão volumétrica que acompanhada a transformação  $t \rightarrow m$  [173–175]. Além da baixa estabilidade térmica, pode ser observado na 9InTaSZ a formação de tantalato de índio (InTaO<sub>4</sub>). A completa formação desta fase tem sido reportada na literatura a 1100 °C por reação no estado sólido entre os óxidos de InO<sub>1,5</sub> e TaO<sub>2,5</sub> em concentrações equimolares [171,176]. A formação

da fase  $\text{InTaO}_4$  é um fator adicional que faz da  $9\text{InTaSZ}$  inapropriada para aplicação em elevadas temperaturas, uma vez que este composto é formado em detrimento da redução da concentração de estabilizadores na estrutura da zircônia co-dopada (Reação 6.6). Além do mais, a  $\text{InTaO}_4$  é suscetível a uma transformação reversível com modificação de volume durante ciclos térmicos que excedam  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  [177,178].

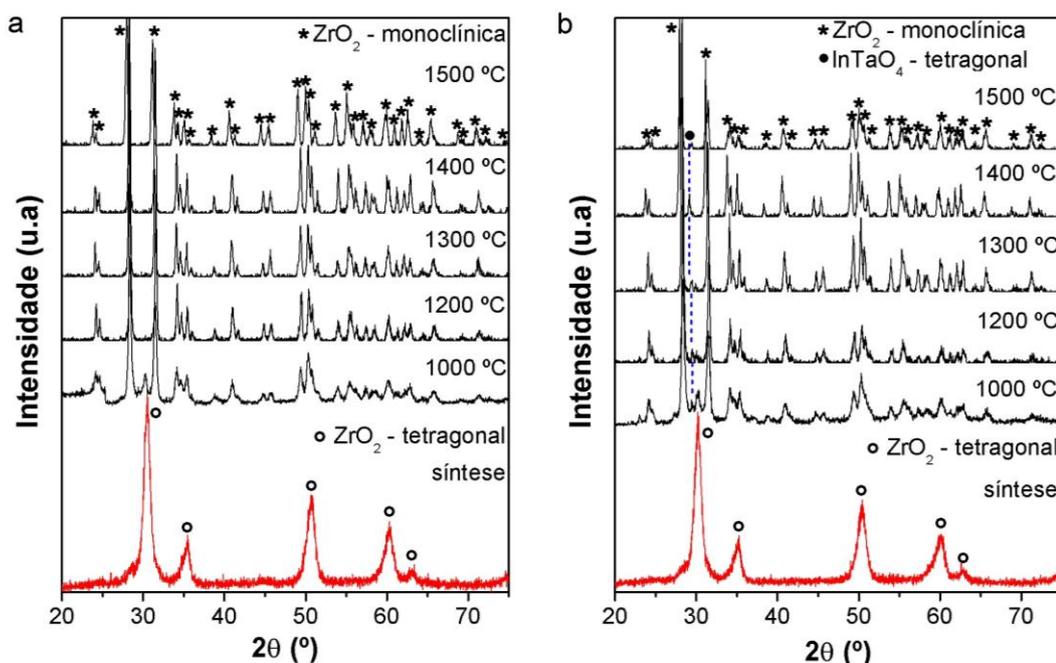


Figura 6.19 Difratomogramas de raios X das composições: (a)  $9\text{InNbSZ}$  e (b)  $9\text{InTaSZ}$ , tratadas por 3 h entre temperaturas de  $1000$  a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Para comparação são apresentados os difratogramas dos pós sintetizados e calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Em ambas as imagens de MEV exibidas da Figura 6.20 não é possível a observação direta de fases secundárias após as transformações  $t \rightarrow m$ . No caso da amostra  $9\text{InNbSZ}$ , a existência apenas de partículas de zircônia (Figura 6.20a) está de acordo com o observado por DRX (Figura 6.19a). Embora a fase  $\text{InTaO}_4$  tenha sido identificada por DRX na composição  $9\text{InTaSZ}$ , não foi possível identificar esta fase na imagem de MEV (Figura 6.20b). Isto pode ser

devido à existência de cristais de  $\text{InTaO}_4$  com tamanho consideravelmente inferior aos de zircônia monoclínica, o que dificulta a identificação visual por contraste químico derivado do sinal de elétrons retroespalhados, mesmo com o elevado peso molecular da fase  $\text{InTaO}_4$  ( $351 \text{ g mol}^{-1}$ ) em relação ao  $\text{ZrO}_2$  ( $123 \text{ g mol}^{-1}$ ). Além do mais, foi observado (Figura 6.21) que mesmo após a desestabilização da fase tetragonal nas amostras 9InNbSZ e 9InTaSZ, as partículas de zircônia monoclínica ainda contém grande quantidade do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$  e dos óxidos  $\text{NbO}_{2,5}$  e  $\text{TaO}_{2,5}$  aplicados na co-dopagem. Estes fatos indicam que um grande percentual dos dopantes permanecem em solução sólida na 9InNbSZ mesmo após completa transformação  $t \rightarrow m$ , e no caso da 9InTaSZ nem todo o  $\text{InO}_{1,5}$  e  $\text{TaO}_{2,5}$  reage para formação de  $\text{InTaO}_4$  durante o processo de desestabilização no sistema InTaSZ.

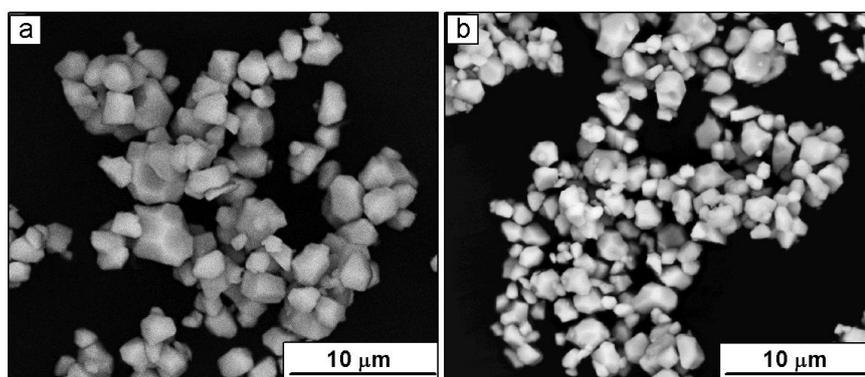


Figura 6.20 Imagens de MEV (BSE) das composições: (a) 9InNbSZ e (b) 9InTaSZ. Imagens obtidas de amostras tratadas termicamente a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h.

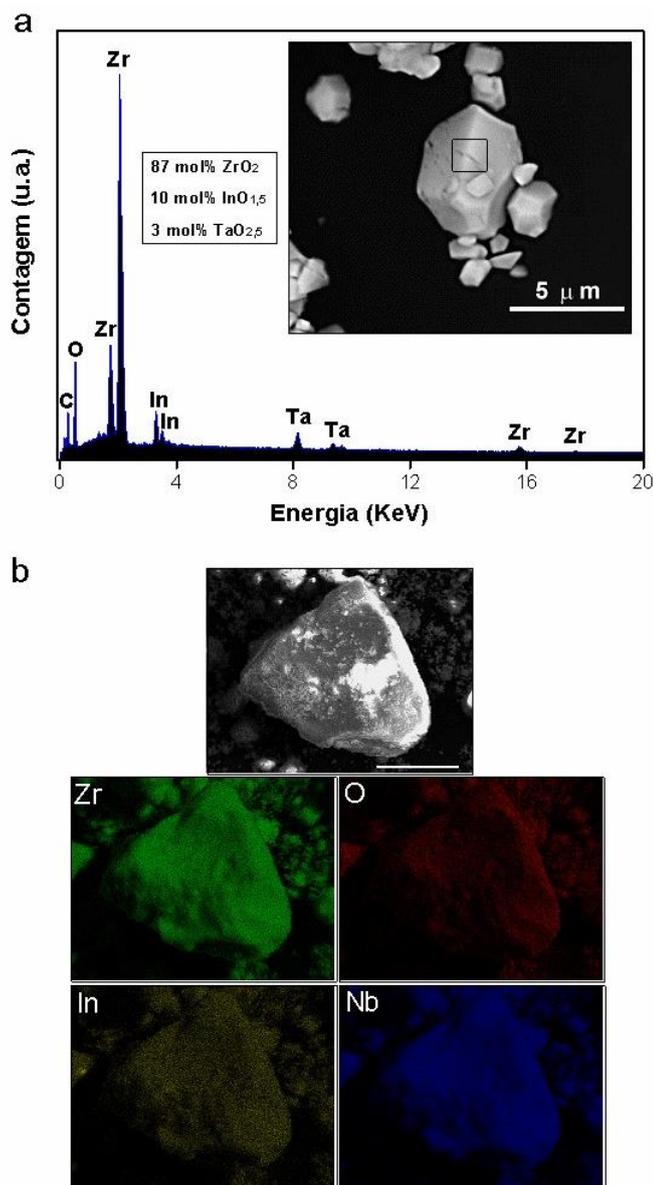


Figura 6.21 Em (a) é exibido uma análise química por EDS sobre uma partícula na amostra 9InTaSZ e (b) mapa de constituição química na amostra 9InNbSZ. Na imagem (b) a barra de escala representa 30 μm. Imagens obtidas de amostras tratadas termicamente a 1300 °C por 3 h.

Esta instabilidade das composições 9InNbSZ e 9InTaSZ é similar à observada no sistema ternário ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fora do campo de composição não-transformável (Figura 2.4). Várias pesquisas relatam que a transformação t→m é induzida pela co-dopagem com pentavalentes no domínio de não-transformabilidade [78,179,180]. Para o co-dopante Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

Yamana et al. [181] observaram quase completa transformação  $t \rightarrow m$  na zircônia estabilizada com 3 %mol  $Y_2O_3$  e co-dopada com 2,65 %p. de  $Nb_2O_5$  após tratamento a 1400 °C. Yang et al. [182] também relataram a destruição das amostras devido a transformação  $t \rightarrow m$  após introdução 5 %p. de  $Nb_2O_5$  na YSZ tratada a 1350 °C por 2 h. Mesmo a YSZ utilizada como TBC não é estável se houver co-dopagem com  $Nb_2O_5$  após tratamentos a 1400 °C por 250 h [183,184]. Da mesma maneira, fora do campo não-transformável, a co-dopagem com  $Ta_2O_5$  tem sido associada a desestabilização da YSZ [78,185]. Completa transformação  $t \rightarrow m$  na YSZ foi induzida com apenas 0,5 %mol de  $Ta_2O_5$  [71]. Adicionando 2,5 %mol de  $Ta_2O_5$  na YSZ tetragonal, Lu e Chen [77] relataram desestabilização das amostras já a 1250 °C. Em todos estes casos, a extensão da transformação  $t \rightarrow m$  aumentou com a concentração de  $Ta_2O_5$  ou  $Nb_2O_5$  e com a temperatura. Portanto, a instabilidade da fase tetragonal da  $9InNbSZ$  e  $9InTaSZ$  ocorre por estas composições estarem fora da região não-transformável, ao passo que a definição de composições estáveis necessitariam do desenvolvimento de diagramas de equilíbrio ternários nos sistemas  $ZrO_2-InO_{1,5}-NbO_{2,5}$  e  $ZrO_2-InO_{1,5}-TaO_{2,5}$ .

O fenômeno de desestabilização fora do campo não-transformável tem sido creditado ao aumento na temperatura em que a transformação  $t \rightarrow m$  ocorre devido a interação sinérgica entre o  $Ta_2O_5$  ou o  $Nb_2O_5$  incorporados com o estabilizador trivalente na estrutura da zircônia [26]. De fato, estas modificações estruturais podem ser observadas por meio dos parâmetros de rede refinados (Tabela 6.3) para a fase monoclinica transformada da  $9InNbSZ$  e  $9InTaSZ$  (Figura 6.22). É possível observar na Tabela 6.3 que o volume da célula unitária é reduzido de 0,1405(5)  $nm^3$  em uma zircônia de alta pureza para 0,1401(6) e 0,1400(7)  $nm^3$  no caso da  $9InNbSZ$  e  $9InTaSZ$ , respectivamente. Para ambos os casos, a redução do volume da célula unitária ocorre devido a contração dos parâmetros de rede  $a$  e  $b$ , embora o parâmetro  $c$  tenha expandido com a incorporação de íons  $In^{3+}$  e  $Nb^{5+}/Ta^{5+}$ . Apenas levando em consideração o raio iônico dos dopantes, a redução do volume da célula unitária na zircônia monoclinica transformada é consistente, indicando substituições dos íons  $Zr^{4+}$  (0,078 nm [186]) por íons menores de  $Nb^{5+}$  (0,069

nm [186]) e Ta<sup>5+</sup> (0,069 nm [186]). Os dados de parâmetros de rede estão de acordo com as análises químicas (Figura 6.21), demonstrando que parte dos íons nos sistemas de co-dopagem In<sup>3+</sup>:Nb<sup>5+</sup> e In<sup>3+</sup>:Ta<sup>5+</sup> remanescem na estrutura da zircônia mesmo após completa transformação t→m.

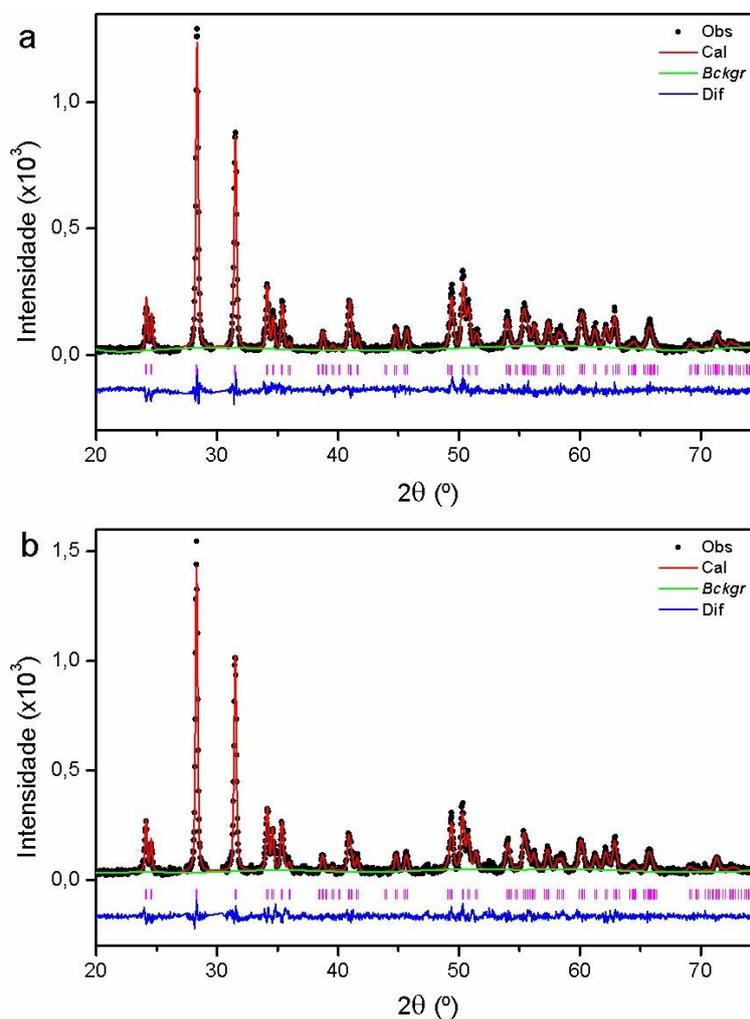


Figura 6.22 Difratomogramas refinados pelo método de Rietveld para (a) 9InNbSZ e (b) 9InTaSZ. Por não ser necessária neste refinamento, a difração do plano (101) tetragonal foi removida. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para simetria monoclinica.

Tabela 6.3 Parâmetros de rede refinados pelo método de Rietveld para a fase monoclinica. Amostras tratadas termicamente a 1300 °C por 3 h.

Amostra	Parâmetros de rede				Qualidade do refinamento	
	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>v</i> (nm <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	χ <sup>2</sup>
9In4,5MoSZ	0,5157(4)	0,5210(0)	0,5321(7)	0,1411(4)	0,1948	2,47
9In4,5WSZ	0,5150(5)	0,5196(8)	0,5325(5)	0,1407(8)	0,1357	1,34
ZrO <sub>2</sub> *	0,5146(5)	0,5208(2)	0,5312(5)	0,1405(5)	0,1115	1,34
9InNbSZ	0,5139(6)	0,5185(2)	0,5323(6)	0,1401(6)	0,1660	1,74
9InTaSZ	0,5139(9)	0,5187(9)	0,5317(8)	0,1400(7)	0,1297	1,43

\* Padrão de ZrO<sub>2</sub> monoclinica com pureza de 99,9 %. Adquirido na Nanostructured and Amorphous Materials, Inc.

#### 6.4.2 Estabilidade em alta temperatura das composições 9In4,5WSZ e 9In4,5MoSZ

A fase tetragonal na composição 9In4,5WSZ não apresentou estabilidade com aquecimento acima de 1000 °C, exibindo completa transformação para fase monoclinica a 1300 °C, como demonstrado na Figura 6.23. De forma similar nas composições 9InNbSZ e 9InTaSZ, a transformação t→m na 9In4,5WSZ levou a formação de trincas nas amostras após os tratamentos térmicos. Como pode ser observado na Figura 6.23a, após a total desestabilização, apenas foi detectado zircônia monoclinica. O composto intermediário ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [187,188] com simetria cúbica de formação mais estável no sistema binário ZrO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> não foi observado, além da não observação de picos associados aos compostos In<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> e In<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, normalmente encontrados no sistema InO<sub>1,5</sub>–WO<sub>3</sub> [189–192]. A modificação dos parâmetros de rede da zircônia monoclinica derivada da composição 9In4,5WSZ é exibido

na Tabela 6.3. Neste caso, ocorre um pequeno aumento no volume da célula unitária para  $0,1407(8) \text{ nm}^3$  na fase monoclinica transformada da  $9\text{In}_{4,5}\text{WSZ}$  em comparação a zircônia de alta pureza. O aumento é relacionado a expansão dos parâmetros  $a$  e  $c$ . Portanto, indicando certa permanência dos óxidos  $\text{InO}_{1,5}$  e  $\text{WO}_3$  em solução sólida na zircônia monoclinica transformada.

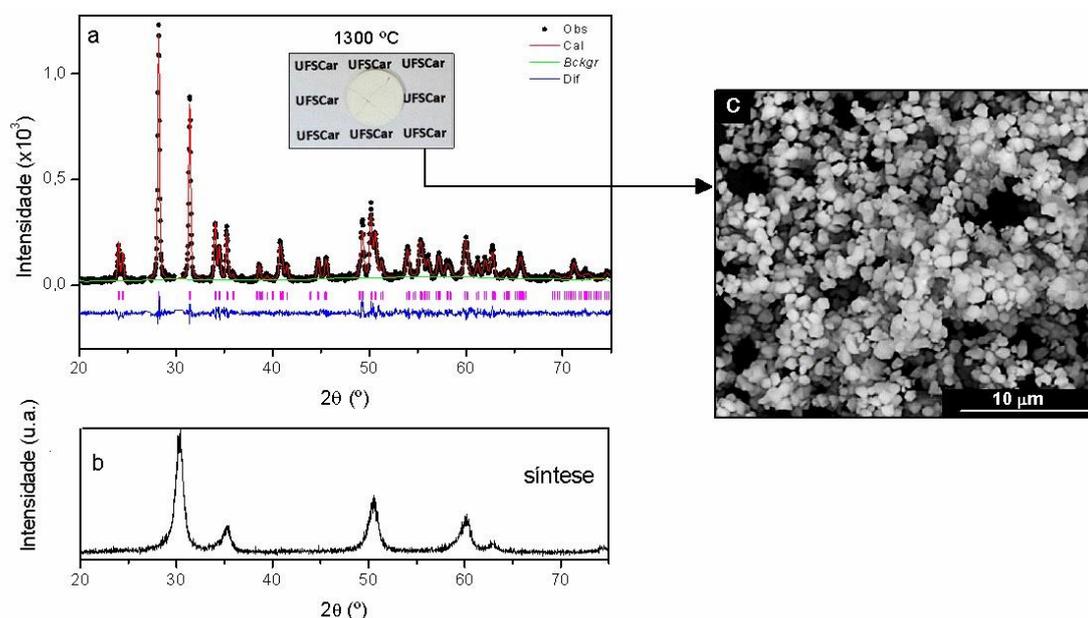


Figura 6.23 Em (a) é exibido o difratograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra  $9\text{In}_{4,5}\text{WSZ}$  tratada a  $1300 \text{ °C}$  por 3 h. Abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para simetria monoclinica. Para comparação, em (b) é apresentado o difratograma do pó sintetizado e calcinado. Uma imagem de MEV (BSE) da amostra  $9\text{In}_{4,5}\text{WSZ}$  é apresentada em (c).

Ao contrário de todos os sistemas de co-dopagem anteriores, o  $9\text{In}_{4,5}\text{MoSZ}$  foi o único sistema que apresentou integridade das amostras mesmo após tratamentos térmicos até  $1500 \text{ °C}$ , não havendo destruição das amostras ou formação de trincas. No entanto, este sistema também apresentou instabilidade da fase tetragonal, sendo suscetível a transformação  $t \rightarrow m$ , como exibido na Figura 6.24. A zircônia monoclinica formada na amostra de  $9\text{In}_{4,5}\text{MoSZ}$  exibe um considerável efeito de orientação preferencial, bem visualizado, pela baixa intensidade observada no plano (111) exibido na Figura 6.24a. Assim como no sistema  $\text{InWSZ}$ , o mais provável composto

intermediário,  $\text{In}_2\text{MoO}_4$  [193–195] no sistema binário  $\text{InO}_{1,5}\text{--MoO}_3$ , não foi detectado. Outro comportamento diferenciado da  $9\text{In}_{4,5}\text{MoSZ}$  foi o máximo valor induzido no volume da célula unitária. Como pode ser observado na Tabela 6.3, o volume de  $0,1411(4) \text{ nm}^3$  para a zircônia monoclínica neste sistema é consideravelmente superior à zircônia de alta pureza e aos sistemas com óxidos pentavalentes. Este aumento ocorre devido as maiores expansões dos parâmetros  $a$  e  $b$  dentre todos os sistemas investigados.

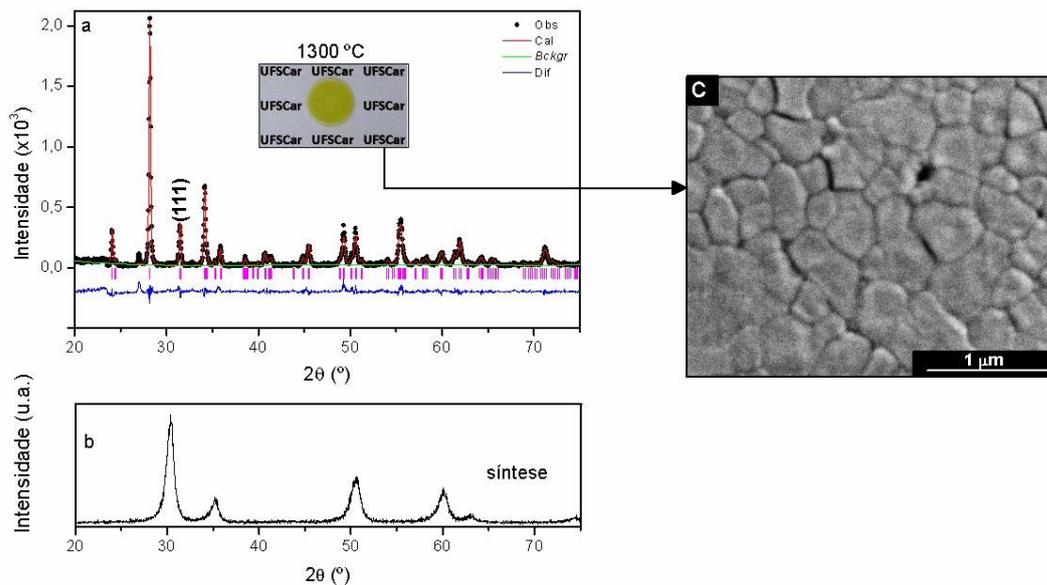


Figura 6.24 (a) Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra  $9\text{In}_{4,5}\text{MoSZ}$ . Abaixo do difratoograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para simetria monoclínica. Para comparação, em (b) é apresentado o difratoograma do pó sintetizado e calcinado. Imagem de MEV (SE) da superfície da amostra  $9\text{In}_{4,5}\text{MoSZ}$  é apresentada em (c).

### 6.5 Efeito do aumento da concentração de $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$ na estabilidade da fase tetragonal

Os resultados prévios de estabilidade da fase tetragonal em temperaturas  $\geq 1000$  °C nos sistemas 9InNbSZ, 9InTaSZ, 9In4,5WSZ e 9In4,5MoSZ demonstraram que o sistema de co-dopagem com  $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$  apresentou desempenho superior. O sistema de co-dopagem com  $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$  não foi suscetível a formação de compostos intermediários, fazendo-o superior ao  $\text{InO}_{1,5}\text{-TaO}_{2,5}$ , pelo fato de que neste último, houve detecção de  $\text{InTaO}_4$ . Além do mais, a co-dopagem com  $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$  apresentou uma superioridade, principalmente, no que diz respeito a não destruição das amostras mesmo com a transformação t→m. Estes aspectos, classificam para estudos subsequentes como mais promissor o sistema de co-dopagem com  $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$ .

Como a instabilidade da fase tetragonal na 9In4,5MoSZ pode ser um efeito relacionado a insuficiente concentração dos óxidos co-dopantes, duas novas composições: 11In5,5MoSZ e 13In6,5MoSZ (Tabela 6.4), foram desenvolvidas para avaliar o efeito do aumento da concentração dos óxidos dopantes na estabilidade em alta temperatura da zircônia tetragonal.

Tabela 6.4 Formulações das zircônias co-dopadas no sistema InMoSZ e respectivos códigos.

Formulação	Código
$(\text{ZrO}_2)_{0,835}(\text{InO}_{1,5})_{0,110}(\text{MoO}_3)_{0,055}$	11In5,5MoSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,805}(\text{InO}_{1,5})_{0,130}(\text{MoO}_3)_{0,065}$	13In6,5MoSZ

### 6.5.1 Sistemas 11In5,5MoSZ e 13In6,5MoSZ

Como exibido na Figura 6.25a, a composição 11In5,5MoSZ após tratamento a 1500 °C exibe acentuada formação de fase monoclinica. A concentração de fase monoclinica calculada para a composição 11In5,5MoSZ foi de 61,56 %vol. (Tabela 6.5). Mesmo com a elevada concentração de zircônia monoclinica, esta amostra ainda apresentou a integridade mecânica característica do sistema InMoSZ, embora a microestrutura seja composta em grande parte por grãos monoclinicos transformados.

O aumento da concentração dos dopantes  $\text{InO}_{1,5}:\text{MoO}_3$  para a amostra 13In6,5MoSZ reduziu a formação de zircônia monoclinica para 38,33 %vol. Apesar desta redução, a concentração de co-dopantes na amostra 13In6,5MoSZ levou a retenção da fase de alta temperatura cúbica da zircônia de grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (PDF: 89-9069). Os grãos da fase cúbica podem ser visualizados na imagem de MEV (Figura 6.25b). Nesta imagem, a fase cúbica corresponde aos grãos grandes com tonalidade mais clara.

Portanto, o aumento na concentração dos co-dopantes passando da 9In4,5MoSZ para 11In5,5MoSZ, e indo até a 13In6,5MoSZ, levou a uma benéfica redução na concentração de zircônia monoclinica de 100 %vol. para 61,56 %vol., e finalmente para 38,33 %vol., respectivamente. Com as informações de todas as composições do sistema InMoSZ obtidas até aqui é possível considerar a fase tetragonal como sendo instável em temperaturas  $\geq 1000$  °C neste sistema. Isso fundamenta-se no fato de que não foi possível reter a fase tetragonal até a composição 13In6,5MoSZ, sendo que esta concentração de  $\text{InO}_{1,5}:\text{MoO}_3$  no sistema de co-dopagem InMoSZ já foi suficiente para iniciar a retenção da fase cúbica. Os grãos cúbicos foram estáveis nas amostras mesmo após tratamentos a 1500 °C, demonstrando uma potencial estabilidade deste polimorfo da InMoSZ em elevadas temperaturas.

Nas próximas seções serão analisadas novas composições com o objetivo de estabilizar apenas a fase cúbica no sistema InMoSZ e, posterior avaliação detalhada das propriedades do polimorfo cúbico para aplicação como TBC.

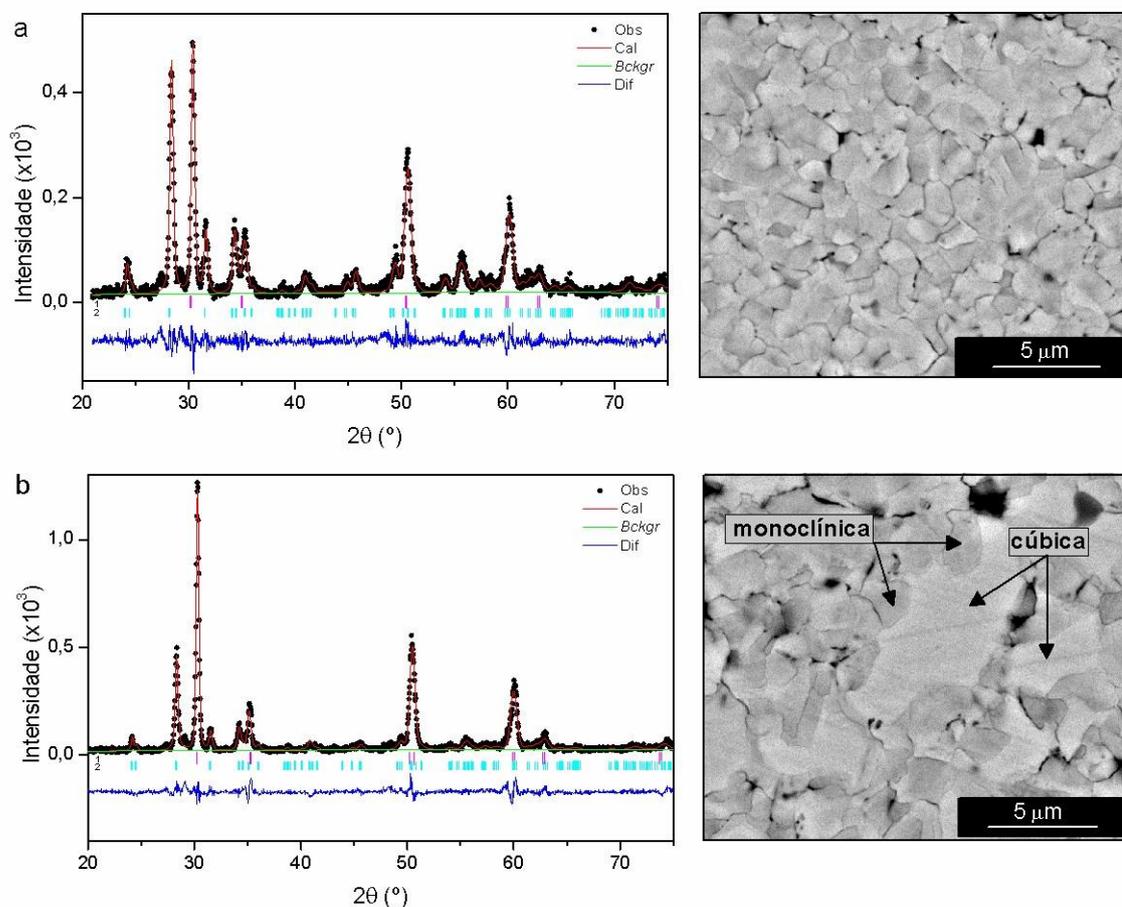


Figura 6.25 Difrátogramas refinados pelo método de Rietveld para (a) 11In5,5MoSZ e (b) 13In6,5MoSZ. Ambas as amostras foram tratadas termicamente a 1500  $^\circ\text{C}$  por 3 h. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para: 1 - fase cúbica e 2 - fase monoclinica. Ao lado dos difratogramas são apresentadas as imagens de MEV (BSE) da superfície das amostras.

Tabela 6.5 Parâmetros de rede refinados para as fases monoclinica (-m) e cúbica (-c) obtidos pelo método de Rietveld. Dados obtidos dos difratogramas apresentados na Figura 6.25.

Amostra	Parâmetro de rede				Fase	Qualidade do refinamento	
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	v (nm <sup>3</sup> )		%vol.	R <sub>wp</sub>
11In5,5MoSZ	0,5122(8)	-	-	0,1344(4)	38,43-c	0,1796	1,48
	0,5154(0)	0,5210(2)	0,5322(8)	0,1411(5)	61,56-m		
13In6,5MoSZ	0,5118(9)	-	-	0,1341(3)	61,67-c	0,1801	1,88
	0,5150(2)	0,5194(2)	0,5315(7)	0,1404(5)	38,33-m		

## 6.6 Estabilização de fases e propriedades no sistema InMoSZ cúbico

Para estudar a retenção e estabilidade da fase cúbica no sistema InMoSZ, novas composições foram sintetizadas como descrito na Tabela 6.6. Três novas composições foram desenvolvidas respeitando a co-dopagem com InO<sub>1,5</sub>:MoO<sub>3</sub> utilizando o conceito de compensação de cargas; 16In8MoSZ, 20In10MoSZ e 25In12,5MoSZ. Também, duas outras composições foram desenvolvidas como controles para observar o real efeito do MoO<sub>3</sub> como compensador de cargas na estabilidade de fases e propriedades da InMoSZ. Como pode ser observado na Tabela 6.6, devido à mesma razão molar entre ZrO<sub>2</sub>/InO<sub>1,5</sub>, a composição 17,4InSZ foi sintetizada como um controle para a 16In8MoSZ, ou seja, a primeira representa a última apenas sem adição de MoO<sub>3</sub>. Da mesma maneira a 22,2InSZ é um controle para a 20In10MoSZ.

Tabela 6.6 Composições das zircônias co-dopadas com  $\text{InO}_{1,5}:\text{MoO}_3$ .

Formulação	Razão molar $\text{ZrO}_2/\text{InO}_{1,5}$	Código
$(\text{ZrO}_2)_{0,76}(\text{InO}_{1,5})_{0,16}(\text{MoO}_3)_{0,08}$	4,75	16In8MoSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,70}(\text{InO}_{1,5})_{0,20}(\text{MoO}_3)_{0,10}$	3,50	20In10MoSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,625}(\text{InO}_{1,5})_{0,250}(\text{MoO}_3)_{0,125}$	2,50	25In12,5MoSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,826}(\text{InO}_{1,5})_{0,174}$	4,75	17,4InSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0,778}(\text{InO}_{1,5})_{0,222}$	3,50	22,2InSZ

### 6.6.1 Formação de fases

Inicialmente, as novas composições apresentadas na Tabela 6.6 foram sinterizadas a 1500 °C por 3 h. Os difratogramas de raios X refinados após este tratamento são apresentados na Figura 6.26. É possível observar que todas as novas formulações desenvolvidas apresentam estabilização da fase de alta temperatura cúbica da zircônia. Uma comprovação da existência da fase cúbica pode ser observada devido à presença dos picos (200)<sub>c</sub> em  $2\theta \sim 35^\circ$ , (220)<sub>c</sub> em  $2\theta \sim 50^\circ$  e (311)<sub>c</sub> em  $2\theta \sim 60^\circ$  [156,157]. Além do mais, como os picos (004) e (400) da fase tetragonal e (400) da fase cúbica existentes entre  $2\theta$  de 71–76° são bastante distinguíveis, eles foram usados para discriminação destes polimorfos [142,196,197]. Uma ampliação desta região apresentada na Figura 6.26 comprova que apenas o pico (400) da fase cúbica está presente, sem ocorrência, do pico (004) esperado caso houvesse a fase tetragonal. Note que o pico (400) da fase cúbica é formado por reflexões de  $\text{Cu K}\alpha_1$  e  $\text{Cu K}\alpha_2$  [198,199], mais visível na Figura 6.26c. Também mais visível na Figura 6.26c, ao lado esquerdo dos picos de maior intensidade existem pequenos picos que são originados por uma contaminação da radiação  $\text{CuK}\alpha$  com  $\text{WLa}_1$  do filamento de tungstênio. Estes picos são apenas difrações dos

mesmos planos da fase cúbica, neste caso, como resposta ao comprimento de onda de 0,1476 nm para  $WLa_1$  [200].

Os resultados de DRX comprovam que a fase cúbica é um polimorfo que pode ser estabilizado no sistema InMoSZ. Os parâmetros de rede refinados para a fase cúbica são exibidos na Tabela 6.7. Estes valores obtidos são consistentes com o valor de  $a$  igual a 0,5114 nm reportado por Hohnke [201] para a zircônia cúbica contendo entre 9–19 %mol de óxido de índio. Uma interessante característica da fase cúbica nestas formulações é a não modificação do parâmetro de rede  $a$  com o aumento da concentração de  $InO_{1,5}$  (Tabela 6.7). Este fenômeno foi reportado [57,202] como um efeito da proximidade entre os raios iônicos do estabilizador  $In^{3+}$  (0,080 nm [186]) e o íon hospedeiro  $Zr^{4+}$  (0,078 nm [186]). Com isso, dentro do domínio da fase cúbica, a concentração de  $InO_{1,5}$  pode ser variada sem alteração do parâmetro de rede, o que explica a similaridade nos valores refinados do parâmetro de rede  $a$  para as duas extremas composições 17,4InSZ e 25In12,5MoSZ. Também, a co-dopagem com  $MoO_3$  não afetou o parâmetro de rede da fase cúbica. Por exemplo, o valor de  $a$  igual a 0,5117 nm para a composição 20In10MoSZ foi o mesmo valor encontrado para o seu controle 22,2InSZ.

Micrografias da superfície das composições que resultaram na retenção da fase cúbica são exibidas na Figura 6.27. Todas as amostras consistem em uma matriz cúbica com formação de fase secundária entre os contornos dos grãos cúbicos. Os padrões de difração de elétrons apresentados na Figura 6.28 comprovam a simetria cúbica dos grãos da matriz [47,203]. O contraste entre a matriz cúbica com a fase secundária obtidos nas imagens de MEV pode ser mais bem visualizado na Figura 6.29. A cor mais clara dos grãos cúbicos ocorre devido a superior emissão de elétrons de alta energia associada a maior concentração de índio nesta fase. Isto é comprovado por meio da linha de varredura (Figura 6.29b) e mapa químico (Figura 6.29c), ambos, comprovando que a fase secundária nos contornos de grão é pobre em  $In^{3+}$  - estabilizador de elevado peso molecular - sem aparente modificação na concentração de molibdênio e oxigênio.

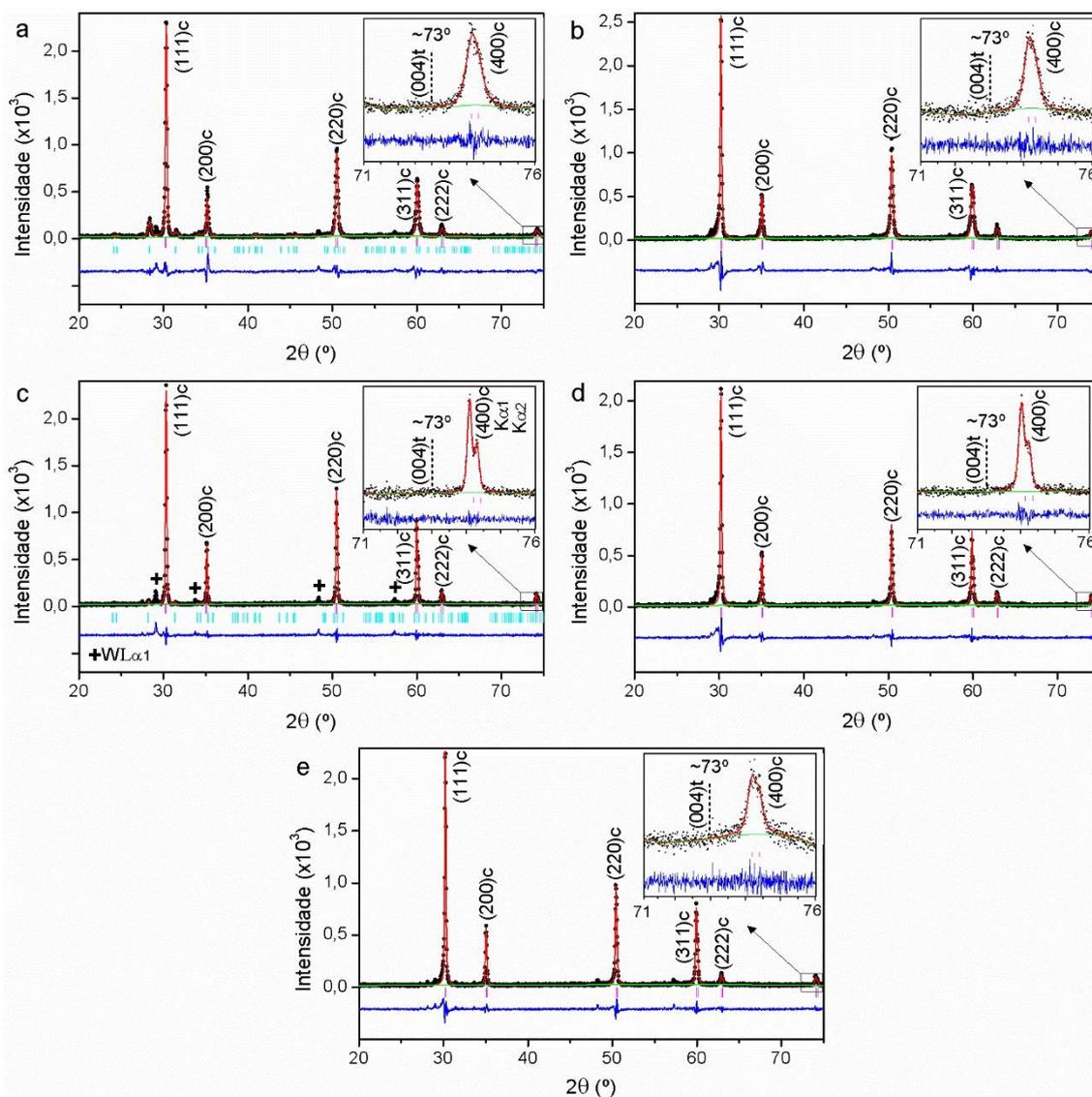


Figura 6.26 Difratomogramas refinados pelo método de Rietveld para as amostras: (a) 17,4InSZ, (b) 16In8MoSZ, (c) 22,2InSZ, (d) 20In10MoSZ e (e) 25In12,5MoSZ. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg, em sequência de cima para baixo, respectivamente para as fases cúbica e monoclinica. Os subscritos c e t representam as fases cúbica e tetragonal, respectivamente.

Tabela 6.7 Parâmetros de rede refinados pelo método de Rietveld para a fase cúbica. Dados obtidos dos difratogramas apresentados na Figura 6.26.

Amostra	Parâmetros de rede		Qualidade do refinamento	
	a (nm)	v (nm <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	χ <sup>2</sup>
17,4InSZ	0,5115(6)	0,1338(7)	0,2053	2,46
16In8MoSZ	0,5116(7)	0,1339(6)	0,2172	2,69
22,2InSZ	0,5117(3)	0,1340(1)	0,1992	2,05
20In10MoSZ	0,5117(9)	0,1340(5)	0,2118	2,08
25In12,5MoSZ	0,5113(9)	0,1337(4)	0,1990	1,88

A diferença entre a composição da matriz cúbica e a fase nos contornos é exibida na Figura 6.30. As análises de EDS para a matriz cúbica são coerentes, apresentando maior concentração de índio nos grãos cúbicos da 25In12,5MoSZ quando comparado ao encontrado para a 16In8MoSZ. No entanto, o mais interessante é que a fase nos contornos de grão apresenta uma composição química constante. Isto foi observado em todas as composições estudadas, não havendo influência para as composições com presença de molibdênio em relação as formulações de controles. Para todas as composições, esta fase secundária foi observada sendo composta em média por  $12 \pm 1,5$  %mol de InO<sub>1,5</sub>.

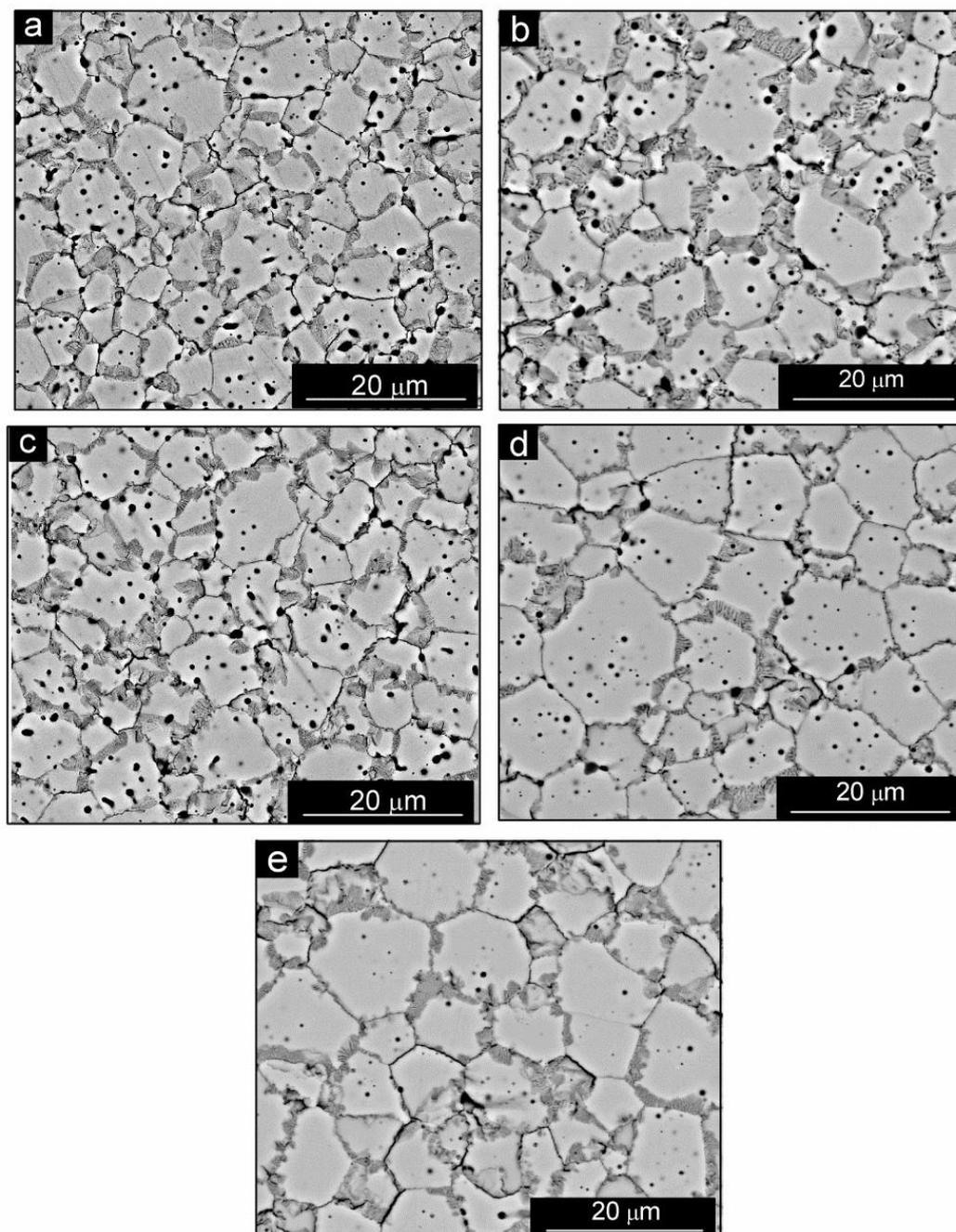


Figura 6.27 Imagens de MEV (BSE) da superfície das amostras: (a) 17,4InSZ, (b) 16In8MoSZ, (c) 22,2InSZ, (d) 20In10MoSZ e (e) 25In12,5MoSZ.

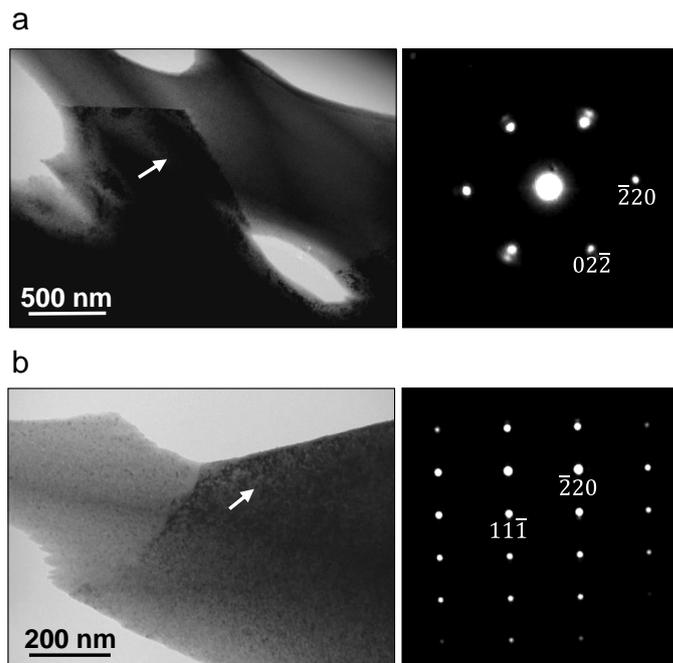


Figura 6.28 Imagens de TEM (BF) para a amostra 22,2InSZ e padrões SAD dos grãos cúbicos orientados nos eixos de zona (a) [111] e (b) [112]. As setas indicam a posição de aquisição dos padrões SAD.

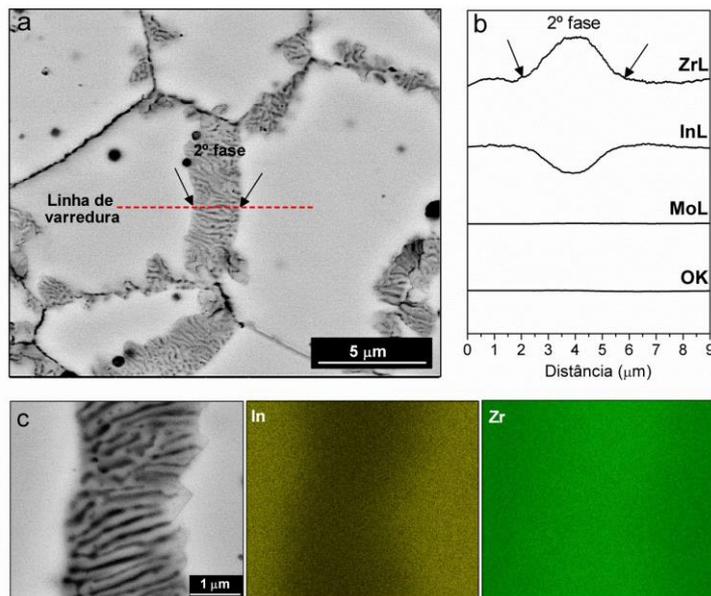


Figura 6.29 (a) Imagem de MEV (BSE) da amostra 25In12,5MoSZ. Em (b) é exibido o resultado da composição química por EDS na linha de varredura exibida em (a). Uma ampliação da fase nos contornos com mapa químico para os elementos In e Zr é apresentada em (c).

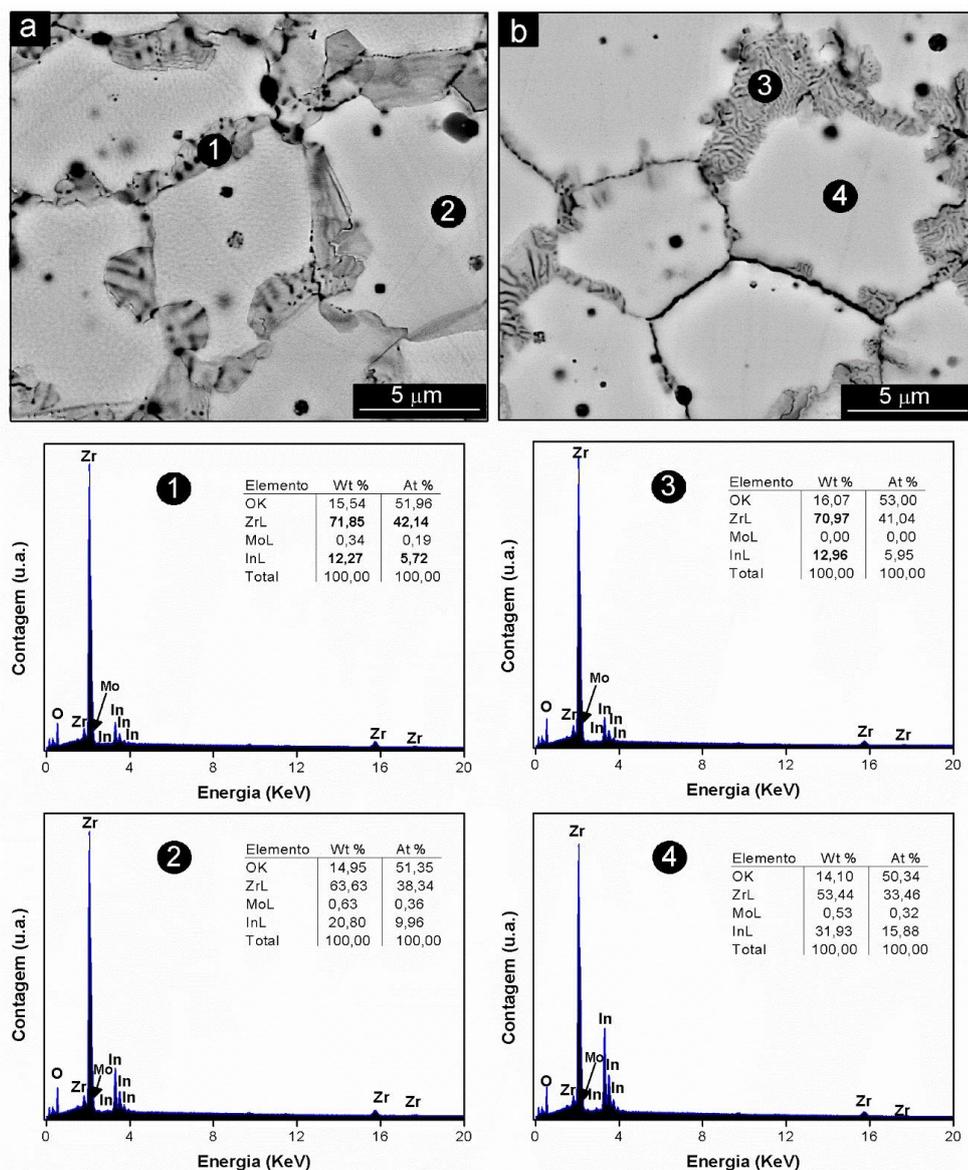


Figura 6.30 Imagens de MEV (BSE) para: (a) 16In8MoSZ e (b) 25In12,5MoSZ. Para ambas as imagens são exibidas as análises químicas por EDS dos grãos e fase nos contornos de grão.

Considerando que a fase presente nos contornos da matriz cúbica apresenta composição constante, esta fase secundária foi sintetizada para determinação mais precisa de sua estrutura cristalina. Os resultados são apresentados na Figura 6.31. O tratamento desta composição que simula a fase secundária a 1500 °C (Figura 6.31a) induz a formação de 65 %vol. de fase monoclinica e a outra parcela remanescente é constituída pela fase cúbica. Estas fases não são as previstas considerando o diagrama de fases para o

sistema  $\text{ZrO}_2\text{-InO}_{1,5}$  proposto por Sasaki et al. [57]. É provável que a fase secundária contendo 12 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$ , quando tratada a 1500 °C no campo de fases cúbica + tetragonal, sofra, no resfriamento abaixo da reação eutetóide ( $c_{(s)} \rightarrow t_{(s)} + \text{InO}_{1,5(s)}$ ) a 1315 °C, uma transformação em que apenas há retenção da fase cúbica com transformação da fase tetragonal prevista no diagrama para monoclinica (Figura 6.31b). Portanto, a matriz cúbica de InMoSZ e InSZ após tratamento a 1500 °C exibe forte tendência a formação de uma fase secundária nos contornos de grão contendo as fases; monoclinica + cúbica pobre em  $\text{InO}_{1,5}$ .

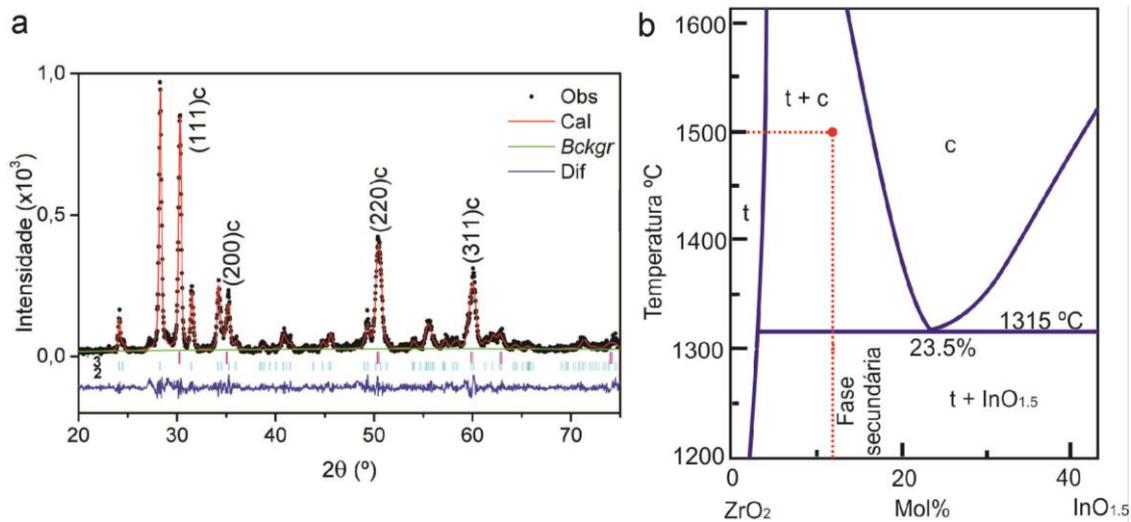


Figura 6.31 (a) Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a fase secundária com 12 %mol de  $\text{InO}_{1,5}$  tratada a 1500 °C por 3 h. (b) Diagrama de fases para o sistema  $\text{ZrO}_2\text{-InO}_{1,5}$  [57].

### 6.6.2 Modificações microestruturais introduzidas por meio da co-dopagem com $\text{MoO}_3$

Algumas importantes modificações microestruturais foram observadas no sistema InMoSZ em relação aos padrões InSZ. O tamanho médio dos grãos da matriz cúbica é aumentado com adição de  $\text{MoO}_3$ , como exibido na Tabela 6.8. Por exemplo, o controle 22,2InSZ tem seu tamanho médio de grão aumentado

de 6,4 para 7,3  $\mu\text{m}$  na presença de  $\text{MoO}_3$  (20In10MoSZ). Esta modificação microestrutural é também visível nas imagens de MEV apresentadas na Figura 6.27. Os valores de tamanho médio de grãos para os sistemas InMoSZ estão dentro da amplitude de 6 a 8  $\mu\text{m}$  normalmente reportados para outros sistemas de co-dopagem, como YTaSZ e YNbSZ [26]. O aumento do tamanho médio dos grãos com incorporação de  $\text{MoO}_3$  está de acordo com o conceito de Hwang e Chen [204], onde íons substitucionais de maior valência induzem maiores tamanhos de grão na zircônia. Isto se deve ao fato de que cátions doadores – como, por exemplo o  $\text{Mo}^{6+}$  - não segregarem para os contornos de grão, não induzindo, assim, qualquer efeito na redução da mobilidade dos contornos de grão.

Tabela 6.8 Quantificação de características microestruturais obtidas com avaliação de imagens de MEV da superfície de amostras tratadas termicamente a 1500 °C por 3 h.

Amostra	Tamanho médio dos grãos cúbicos (matriz)	Concentração de fase secundária (contornos)
	$\mu\text{m}$	%vol.
17,4InSZ	6,1	31,97
22,2InSZ	6,4	33,86
16In8MoSZ	7,0	33,54
20In10MoSZ	7,3	11,77
25In12,5MoSZ	7,7	17,79

Outra modificação microestrutural causada pela incorporação de  $\text{MoO}_3$  é a redução da concentração da fase secundária monoclinica + cúbica pobre em  $\text{InO}_{1,5}$ . A redução da concentração de fase secundária nos sistemas InMoSZ pode ser verificada visualmente comparando as imagens de MEV para as composições 20In10MoSZ e 22,2InSZ exibidas na Figura 6.27. Por exemplo, de forma quantitativa, a fração em volume de fase secundária na 20In10MoSZ é reduzida em aproximadamente um terço dos 33,86 %vol. calculados para o controle 22,2InSZ (Tabela 6.8). Uma vez que esta fase dissociada da matriz

cúbica contém zircônia monoclinica e fase cúbica menos estável, devido à deficiência de estabilizador, a redução da sua formação é um importante aspecto alcançado com a co-dopagem. Aparentemente, a co-dopagem com  $\text{MoO}_3$  auxilia a formação de uma matriz formada quase totalmente por grãos cúbicos em zircônias derivadas do sistema binário  $\text{ZrO}_2\text{-InO}_{1,5}$ .

### 6.6.3 O fenômeno de volatilização do co-dopante $\text{MoO}_3$

Para todas as novas composições de co-dopagem do sistema InMoSZ no campo de fase do polimorfo cúbico, a concentração de molibdênio remanescente após tratamento térmico foi inferior a 1 %p. de  $\text{MoO}_3$ , conforme resultados de quantificação química por EDS apresentados anteriormente na Figura 6.30.

Para estudar a perda do co-dopante  $\text{MoO}_3$ , foram realizados testes dilatométricos e de perda de massa (Figura 6.32). Quando ainda presente em elevada concentração nas composições InMoSZ, o co-dopante  $\text{MoO}_3$  reduz de forma considerável a retração em relação as amostras de controle (Figura 6.32a). O efeito de retardar fenômenos de densificação ocorre devido a pequenos clusters de molibdênio ancorados na superfície das partículas de zircônia, o que reduz a mobilidade dos defeitos e, conseqüentemente, difusão na superfície dos grãos [166,205–207]. Este é o mesmo fenômeno associado as elevadas áreas superficiais obtidas após calcinação dos géis sintetizados de InMoSZ e InWSZ (Tabela 6.2). A inibição da densificação com a co-dopagem com  $\text{MoO}_3$  é uma interessante característica para aplicação como TBC, sendo que esta redução da cinética nos estágios iniciais da sinterização é uma vantagem da InMoSZ cúbica em relação a YSZ. Sabe-se que TBCs baseadas em YSZ durante a operação de turbinas em elevadas temperaturas apresentam densificação da arquitetura porosa originada na deposição do revestimento, fenômeno indesejado que reduz os efeitos de tolerância a tensões térmicas e aumenta a condutividade térmica [15,32,208].

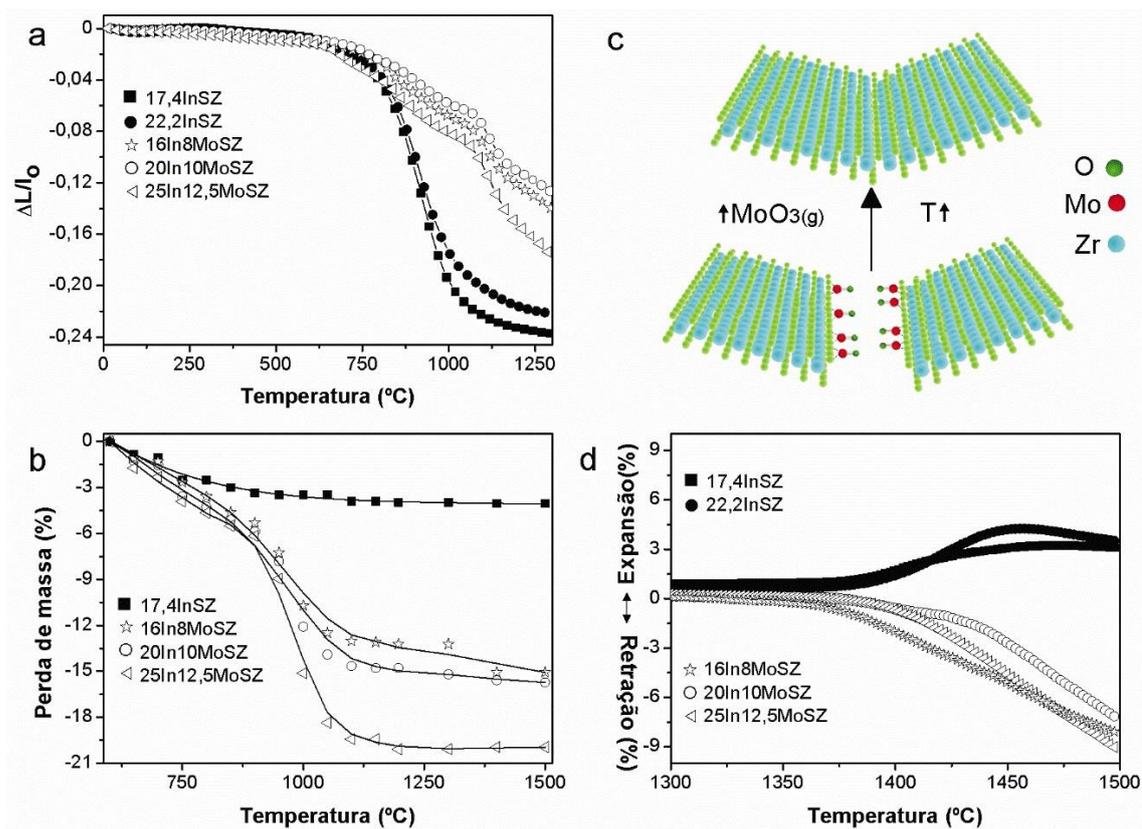


Figura 6.32 Em (a) é exibido a retração linear até 1300 °C das amostras verdes sem nenhum tratamento térmico prévio. Um acompanhamento da perda de massa com a temperatura é exibida em (b). Para este ensaio, a variação de massa foi medida por uma balança de precisão após exposição por 1 h na temperatura especificada. Um esquema de volatilização de  $\text{MoO}_3$  adaptado da Ref. [209] é apresentado em (c). Em (d) são apresentados ensaios dilatométricos até 1500 °C em amostras previamente tratadas a 1300 °C por 1 h.

Apesar da inibição da densificação observada na InMoSZ ser um fenômeno bastante interessante para TBCs, o seu uso pode ser prejudicado devido à elevada volatilização do molibdênio, como exibido na Figura 6.32b. Por exemplo, a composição 16In8MoSZ exibiu 15 % de perda em massa, enquanto o seu controle sem óxido de molibdênio 17,4InSZ apresentou apenas 4 % de perda de massa. Além do mais, quanto maior a concentração dos copolantes  $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$  na InMoSZ maior é a perda de massa. Está acentuada

perda de massa ocorre em grande parte devido à perda de molibdênio na forma de  $\text{MoO}_3$  gasoso [210–212].

A baixa retenção de óxido de molibdênio na estrutura da InMoSZ explica a não modificação do parâmetro de rede para fase cúbica apresentado anteriormente na Tabela 6.7. No entanto, a principal consequência da acentuada perda do co-dopante é que o efeito de retardamento na cinética de sinterização é consideravelmente reduzida. Conforme esquema apresentado na Figura 6.32c, em altas temperaturas, quando grande parte do  $\text{MoO}_3$  foi perdido, as partículas estarão novamente suscetíveis aos fenômenos de densificação. Isto é evidenciado na Figura 6.32d. Um ensaio dilatométrico em amostras submetidas há um tratamento prévio a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  – temperatura após a qual a perda de massa cessa (Figura 6.32b) – demonstra que as amostras do sistema InMoSZ ainda retraem devido a não existência de  $\text{MoO}_3$ , enquanto os controles apenas apresentam expansão térmica.

#### 6.6.4 Propriedades da InMoSZ cúbica

Embora fosse de interesse a estabilização da fase tetragonal ( $t'$ ), por ser o polimorfo da zircônia com melhor desempenho para aplicação como TBC, algumas propriedades das zircônias cúbicas no sistema de co-dopagem InMoSZ são comparáveis ao de materiais alternativos propostos como TBC.

Os valores de coeficiente de expansão apresentam uma significativa variação, embora, seja possível observar um leve aumento desta propriedade com a adição de  $\text{MoO}_3$  (Tabela 6.9). No geral, os valores apresentados são equivalentes a valores reportados para outras zircônias estabilizadas resistentes à corrosão propostas para substituição da YSZ como TBC. Por exemplo, alguns dos valores de coeficiente de expansão térmica exibidos na Tabela 6.9 estão entre  $10,4$  a  $10,9 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [213], que são valores reportados para zircônia resistente à corrosão estabilizada com óxido de escândio (ScSZ) [11,214–216]. Também, são próximos a  $10 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [217] para a zircônia

estabilizada com óxido de magnésio (MgSZ), que é outro sistema recentemente proposto para o desenvolvimento de TBCs resistentes à corrosão [218]. No entanto, o mais interessante é o elevado coeficiente de expansão térmica de  $11,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para a 20In10MoSZ, o qual representa um valor idêntico ao das zircônias baseadas em YSZ atualmente utilizadas como TBC [9,22,23,30,32]. Com esse valor, a 20In10MoSZ cúbica seria tão eficaz quanto a YSZ tetragonal no alívio de tensões térmicas geradas devido a diferença entre os coeficientes de expansão do revestimento cerâmico e do metal base, o que é um aspecto responsável por falhas em TBCs [15].

Tabela 6.9 Propriedades no sistema InMoSZ cúbico e controles InSZ.

Amostra	Densidade*	Coeficiente de Expansão Térmica Linear	Dureza
	$\text{g.cm}^{-3}$	$\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [200-1100 °C]	GPa ( $\pm\sigma$ )
17,4InSZ	6,04	9,2	10,95 (0,3)
22,2InSZ	5,98	10,3	10,42 (0,4)
16In8MoSZ	6,02	10,0	11,06 (0,1)
20In10MoSZ	6,02	11,2	11,83 (0,1)
25In12,5MoSZ	5,95	9,8	11,73 (0,3)

\* Valores correspondem a 94-96 % da densidade teórica calculada para os padrões 22,2InSZ ( $6,28 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e 17,4InSZ ( $6,24 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Em relação a dureza, os valores apresentados na Tabela 6.9 são inferiores ao de 14 GPa [9,22] reportado para a fase tetragonal (t') na YSZ atualmente utilizada como TBC, o que, de fato, tornaria a InMoSZ menos resistente a erosão por ingestões sólidas durante a operação de turbinas. No entanto, os melhores valores observados para a fase cúbica no sistema de co-dopagem InMoSZ são superiores ao de 11,3 GPa reportado para a zircônia tetragonal co-dopada com 16 %mol de  $\text{YO}_{1,5}\text{-TaO}_{2,5}$  [71], que é considerado um

dos mais promissores materiais para as próximas gerações de TBC. Além do mais, a dureza de até 11,83 GPa é bastante superior a outras zircônias concorrentes resistentes à corrosão, como; 9,8 GPa para MgSZ [219] e 6 a 9 GPa para a zircônia estabilizada com óxido de cério (CeSZ) [219–221]. Portanto, os valores de dureza para a InMoSZ são satisfatórios para aplicação como TBC em relação aos sistemas concorrentes.

Mesmo com a baixa retenção do co-dopante  $\text{MoO}_3$ , a sua incorporação foi responsável por introduzir o aumento da dureza. Ambas as amostras com adição de  $\text{MoO}_3$  exibem dureza superior quando comparados com os controles. Por exemplo, o aumento derivado da co-dopagem com  $\text{MoO}_3$  fica claro se forem comparados os valores de dureza de 11,83 GPa para a 20In10MoSZ em relação a apenas 10,42 GPa para o seu controle 22,2InSZ. Um aumento na dureza da YSZ com adição de molibdênio também foi reportado por outros autores [222]. No caso do sistema InMoSZ estudado nesta tese, existe um forte indicativo de que o efeito do  $\text{MoO}_3$  na redução da formação da fase secundária monoclinica + cúbica pobre em  $\text{InO}_{1,5}$  seja responsável pelo aumento da dureza. Esta relação é suportada pela comparação entre o aumento na dureza da InSZ para InMoSZ (Tabela 6.9) com a redução da fase secundária (Tabela 6.8).

#### **6.6.5 Uma observação do efeito de compensação de cargas no sistema InMoSZ**

A condutividade elétrica pode trazer importantes informações sobre o efeito da co-dopagem com  $\text{MoO}_3$  na estrutura cúbica da InSZ, principalmente, quanto a hipótese do íon hexavalente estar agindo como um cátion substitucional doador. Na Figura 6.33 são apresentados diagramas de resistividade complexa obtidos a partir dos dados gerados por espectroscopia de impedância. Para toda a amplitude de temperatura monitorada, a resistividade elétrica foi sempre menor para as composições co-dopadas com

MoO<sub>3</sub> em relação aos seus controles. Por exemplo, a 250 °C, a resistividade elétrica total de 7,7x10<sup>4</sup> Ω.m para 16In8MoSZ é praticamente duas vezes menor que 2,0x10<sup>5</sup> Ω.m para seu controle 17,4InSZ.

Os dados de resistividade elétrica foram discriminados nos componentes de grão e contorno de grão, e, então, convertidos para condutividade elétrica, como apresentado na Figura 6.34. Os gráficos de Arrhenius comprovam o aumento de condutividade elétrica para o sistema de co-dopagem InMoSZ, com um comportamento linear esperado para um processo de condução iônica termicamente ativada. Estes valores de condutividade elétrica podem ser considerados gerados majoritariamente por íons de oxigênio como portadores de carga, uma vez que as condições de temperatura,  $pO_2$  e concentração de InO<sub>1,5</sub> utilizadas neste trabalho estão dentro do domínio eletrolítico da InSZ [76,201,202]. Mesmo o aumento da condutividade elétrica com a co-dopagem com MoO<sub>3</sub> ainda é causada por íons de oxigênio como portadores de carga, uma vez que foi demonstrado que a incorporação de MoO<sub>3</sub> em um condutor iônico não introduz nenhuma contribuição eletrônica na condutividade elétrica total [223].

Os dados de energia de ativação exibidos na Tabela 6.10 são coerentes com a superior condutividade nos sistemas de co-dopagem InMoSZ. A incorporação de MoO<sub>3</sub> reduziu a energia de ativação total. Os valores para InMoSZ são também inferiores a alguns valores reportados para InSZ cúbica como de 1,3 eV [202] e 1,25 eV [224]. A energia de ativação de contornos de grão pôde apenas ser discriminada para as amostras controle 17,4InSZ e 22,2InSZ, sendo que os valores mais elevados de energia de ativação para os contornos de grão em relação aos grãos é consistente com a literatura [225].

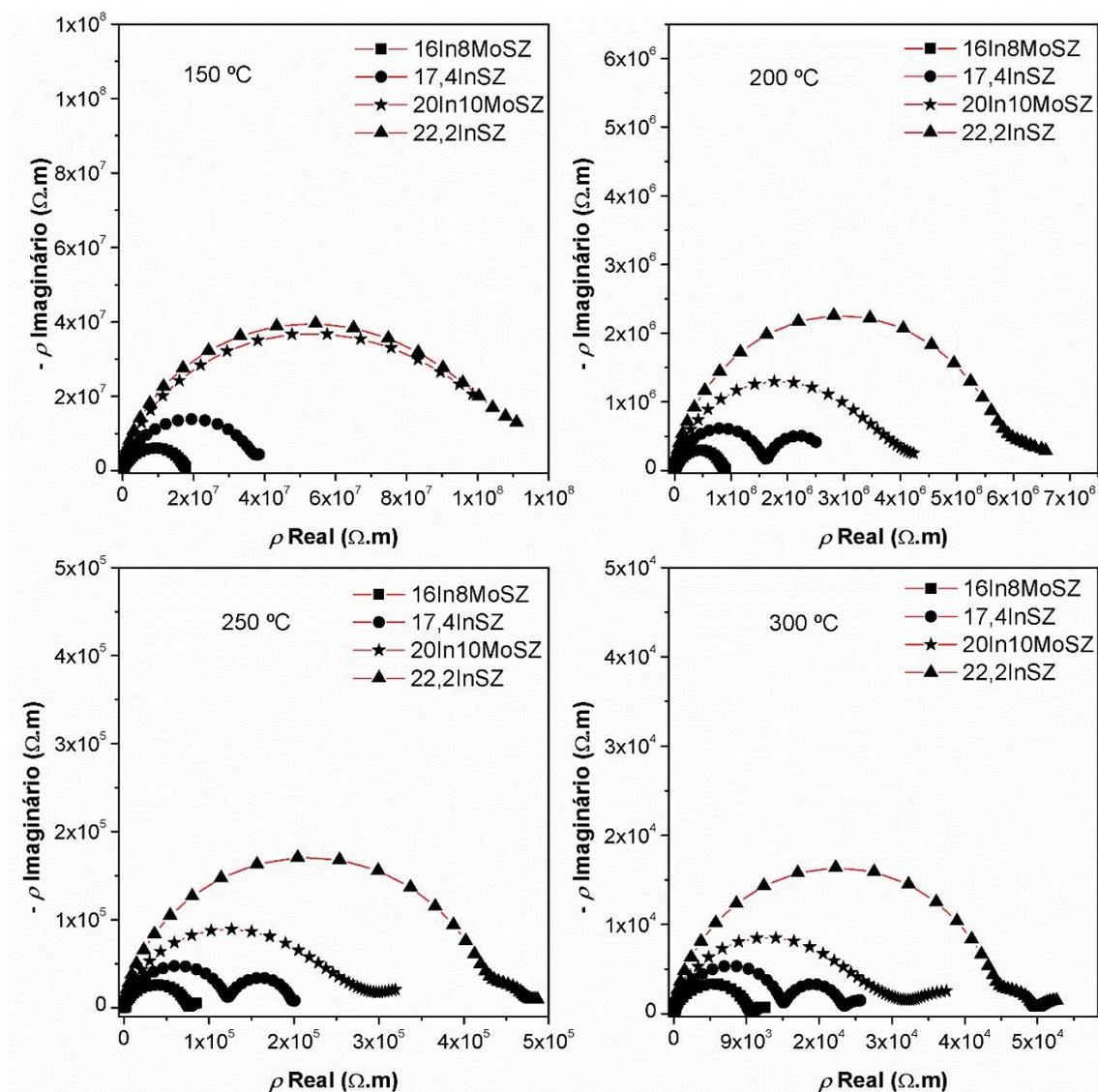


Figura 6.33 Diagramas da parte imaginária da resistividade versus a parte real da resistividade em diversas temperaturas para os sistemas InMoSZ e controles InSZ.

A implicação do aumento da condutividade elétrica da fase cúbica na InMoSZ é a discordância com a hipótese do óxido de  $\text{MoO}_3$  estar atuando como compensador devido aos íons aceitadores  $\text{Mo}^{6+}$ . Embora a descrição do fenômeno de compensação de cargas tenha sido baseada originalmente em uma célula tetragonal hipotética (seção 3 HIPÓTESE), o efeito de redução da concentração de vacâncias de oxigênio deve ser, teoricamente, similar quando considerado uma célula unitária cúbica. No entanto, a superior condutividade elétrica do sistema InMoSZ em relação aos controles InSZ indica que o

primeiro não apresenta menor concentração de vacâncias de oxigênio como efeito previsto pela compensação de cargas. É provável que o efeito de compensação de carga previsto não ocorra pelo fato da dificuldade na retenção do co-dopante  $\text{MoO}_3$  na matriz cúbica devido a acentuada volatilização. Este aumento da condutividade elétrica é contrário ao observado com a co-dopagem da YSZ com íons  $\text{M}^{5+}$  [68,226,227], no qual a condutividade iônica diminui com a adição do íon pentavalente devido a supressão da formação de vacâncias de oxigênio [228] gerada pela substituição dos íons hospedeiros  $\text{Zr}^{4+}$  por doadores  $\text{M}^{5+}$  [71,77,78]. No mais, a elevada condutividade elétrica da fase cúbica no sistema InMoSZ é uma propriedade indesejada para uso como TBC, uma vez que a alta difusão de íons oxigênio nas temperaturas de operação de turbinas pode facilitar a oxidação da camada de ligação e dos componentes metálicos [9,34].

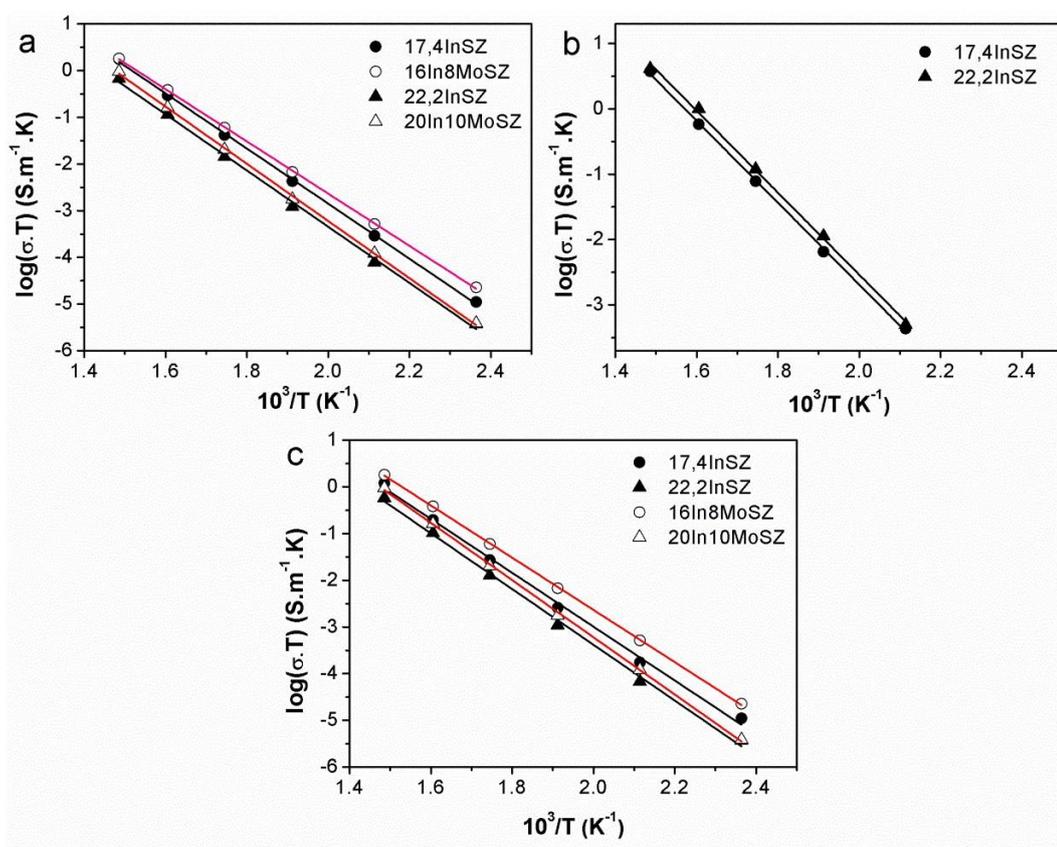


Figura 6.34 Gráficos de Arrhenius para os dados de condutividade elétrica do a) grão, b) contornos de grão e c) condutividade elétrica total.

Tabela 6.10 Valores de energia de ativação para condução elétrica obtidos dos gráficos de Arrhenius apresentados na Figura 6.34.

Amostra	Energia de ativação grão	Energia de ativação contorno de grão	Energia de ativação total
	eV	eV	eV
17,4InSZ	1,17	1,24	1,14
16In8MoSZ	1,11	-	1,11
22,2InSZ	1,19	1,24	1,24
20In10MoSZ	1,21	-	1,21

Normalmente, o efeito de íons compensadores de carga na condutividade elétrica de zircônias co-dopadas é mais pronunciado nas propriedades de contornos de grão. Por exemplo, Yamana et al. [181] demonstraram que a contribuição dos contornos de grão para resistividade elétrica total é predominante na co-dopagem da YSZ com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Na YSZ cúbica, Guo [67] também reportou que a resistividade elétrica de grão sofre pouca mudança, em contraste com expressivas modificações na resistividade dos contornos de grão após adição de um cátion aceitador. De fato, o efeito do co-dopante  $\text{MoO}_3$  na condutividade da InMoSZ cúbica também foi originado majoritariamente de um efeito de contornos de grão.

Como exibido na Figura 6.35, a amostra controle 17,4InSZ exibe três semicírculos bem definidos que contribuem para a resistividade elétrica total. Cada um destes semicírculos apresenta uma capacitância associada que está de acordo com os fenômenos de grãos ( $10^{-11}$  F), contornos de grão ( $10^{-8}$  F) e eletrodos ( $10^{-5}$  F) [229]. No entanto, a co-dopagem com  $\text{MoO}_3$  resultou na supressão da resistividade associada aos contornos de grão, apresentando apenas os efeitos de grão e eletrodo nos diagramas. O efeito de supressão do componente associado com os contornos de grão pode ser observado para várias temperaturas na Figura 6.36. Para a 16In8MoSZ e 20In10MoSZ (Figura

6.36b e d) é bastante claro que o componente de capacitância  $10^{-8}$  F desaparece em relação as zircônias cúbicas sem o co-dopante  $\text{MoO}_3$ . Estes fatos demonstram que a supressão do componente resistivo de contornos de grão é a principal causa no aumento da condutividade iônica das zircônias cúbicas no sistema  $\text{InMoSZ}$ . A supressão do efeito resistivo de contornos de grão é consistente com o aumento observado do tamanho médio de grãos (menor “densidade” de contornos) induzido na presença  $\text{MoO}_3$  (Tabela 6.8), além do efeito do  $\text{MoO}_3$  na redução da decomposição da matriz cúbica para uma fase secundária nos contornos de grão monoclinica + cúbica pobre em  $\text{InO}_{1,5}$  (Tabela 6.8). No último caso, a fase secundária age como uma restrição física contra a mobilidade de portadores de carga.

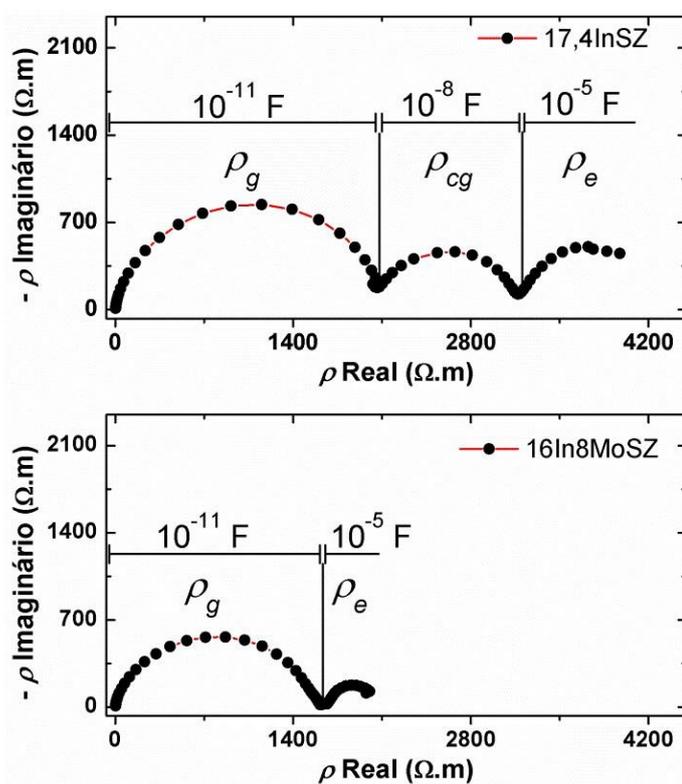


Figura 6.35 Parte imaginária versus parte real da resistividade elétrica a 350 °C para a amostra 16In8MoSZ e seu controle 17,4InSZ. Valores de capacitância associados as resistências são apresentados para cada componente:  $\rho_g$  (resistividade de grão),  $\rho_{cg}$  (resistividade de contorno de grão) e  $\rho_e$  (resistividade do eletrodo).

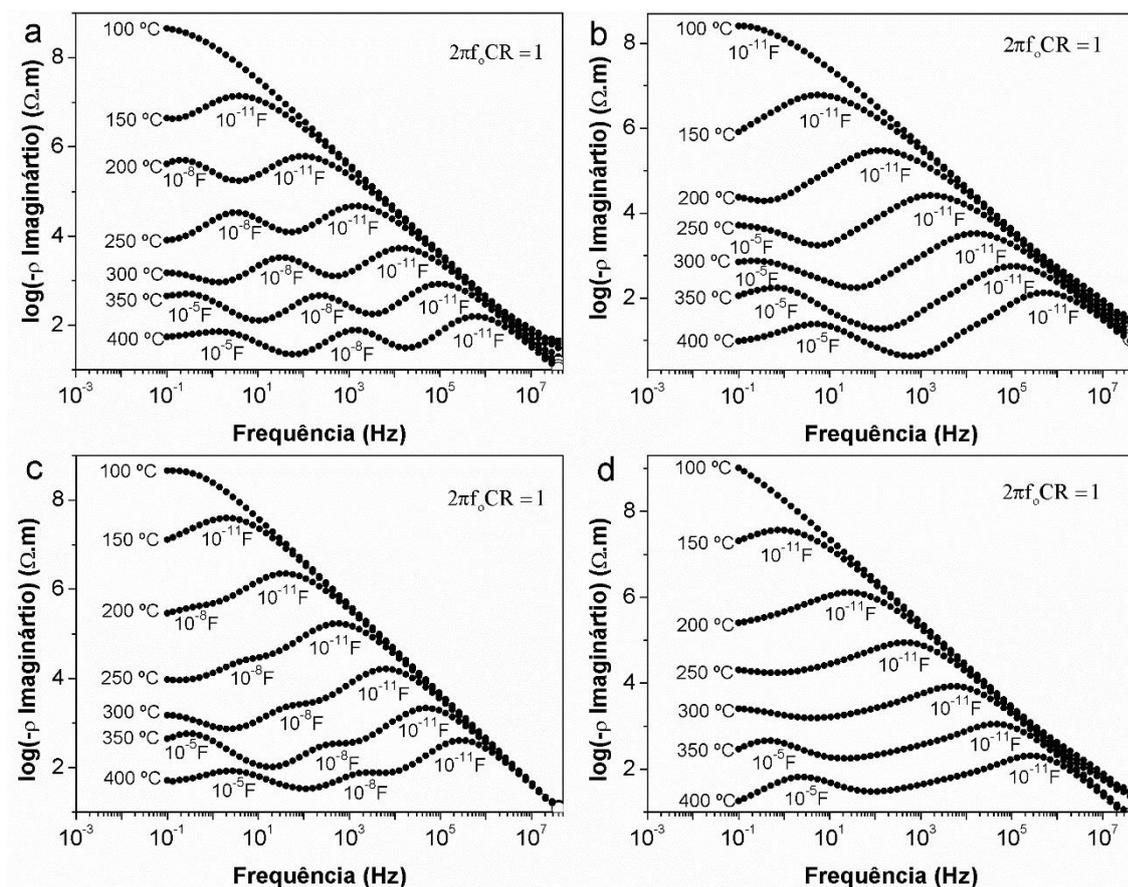


Figura 6.36 Logaritmo da parte imaginária da resistividade elétrica versus frequência para: a) 17,4InSZ, b) 16In8MoSZ, c) 22,2InSZ e d) 20In10MoSZ. Os valores de capacitância (C) são derivados da sua relação com a frequência de relaxação ( $f_0$ ) e resistência (R) conforme fórmula inserida nos gráficos.

## 6.7 Estabilidade térmica da InMoSZ cúbica a 1400 e 1200 °C

Embora tenha sido demonstrado que a zircônia cúbica no sistema InMoSZ apresente propriedades que são superiores a outras zircônias concorrentes para uso como TBC resistente à corrosão, é importante uma avaliação detalhada da estabilidade da fase cúbica nestes sistemas de codopagem durante longos períodos de tratamentos em temperaturas que simulam a operação de turbinas. Inicialmente, a estabilidade da fase cúbica na

InMoSZ foi avaliada durante tratamentos a 1400 °C. Esta alta temperatura foi selecionada pelo fato de que as novas gerações de turbinas a gás estão sendo projetadas para operar com temperaturas superficiais de até 1500 °C [37]. Antes dos tratamentos térmicos, amostras densas de InMoSZ e InSZ foram obtidas por sinterização a 1500 °C por 3 h. Estas amostras foram preparadas de acordo com a seção; 5.2.8. Preparação das amostras para os ensaios de estabilidade térmica, depois, submetidas aos ensaios de estabilidade de fases.

Os resultados de estabilidade de fases a 1400 °C são exibidos na Figura 6.37. As composições 20In10MoSZ e 16In8MoSZ estudadas apresentaram completa desestabilização da fase cúbica inicial para formação de ~100 %vol. de fase monoclinica após exposição a 1400 °C por 10 h. O mesmo efeito pode ser observado para os controles sem adição do co-dopante MoO<sub>3</sub>. Isto implica que a fase cúbica no sistema InMoSZ não é estável para aplicações como TBC em altas temperaturas, ao passo que a co-dopagem com MoO<sub>3</sub> não aumenta a estabilidade da InSZ a 1400 °C em um período de exposição tão curto quanto 10 h.

As limitações em elevadas temperaturas ( $T = 1400$  °C) da InMoSZ cúbica são muito evidentes quando os resultados de estabilidade térmica observados são comparados com valores reportados para outros sistemas de co-dopagem. Um caso é o sistema ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1,5</sub>-TaO<sub>2,5</sub>, no qual a estabilização da zircônia com 15 a 22 %mol de YO<sub>1,5</sub>:TaO<sub>2,5</sub> resulta em amostras estáveis mesmo após tratamentos térmicos a 1500 °C [71]. Resultados promissores foram também observados após a co-dopagem da ScSZ. Enquanto a ScSZ (7,35 %mol Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tratada a 1400 °C por 140 h apresentou uma significativa desestabilização, a co-dopagem no sistema ScYSZ (6,57 %mol Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1,00 %mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) resultou em majoritária retenção do polimorfo de alta temperatura [230]. Também, TBCs depositadas por plasma (APS) baseados no sistema de co-dopagem ScGdYbSZ (5,5 %mol Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2,0 %mol Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2,0 %mol Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentaram apenas a fase tetragonal após tratamento a 1400 °C por 300 h [231]. Na YSZ, foram reportados melhorias na estabilidade térmica em elevadas temperaturas após co-dopagem, como observado para o sistema

$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (YbYSZ) que apresenta apenas 6 %mol de fase monoclinica após 100 h a 1400 °C [232] e a 1500 °C [233]. Em suma, esta análise comparativa do sistema InMoSZ cúbico estudado nesta tese com sistemas concorrentes publicados, indica uma severa deficiência na estabilidade de fases da InMoSZ cúbica para a utilização como TBC em elevadas temperaturas. Portanto, restringindo futuros esforços deste material como TBC resistente à corrosão para nova geração de turbinas a gás.

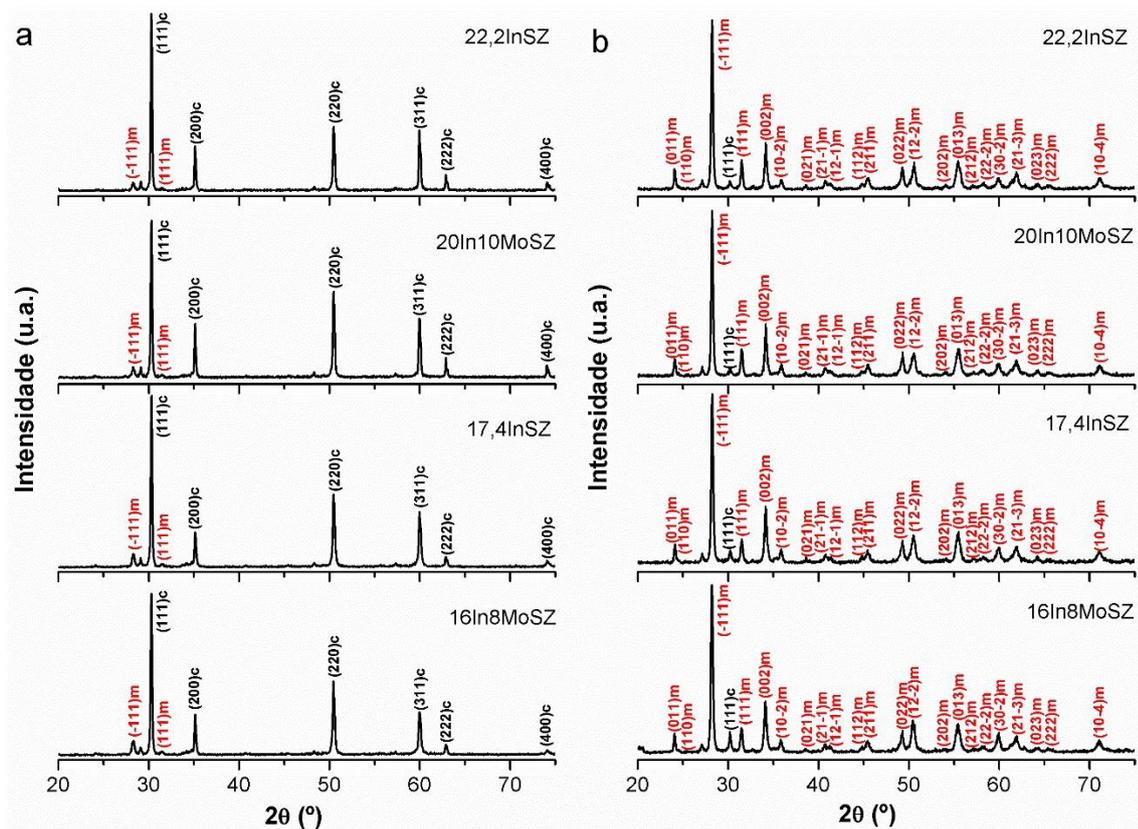


Figura 6.37 Difractogramas de raios X em para as amostras (a) sinterizadas e (b) após tratamento térmico a 1400 °C por 10 h. Picos originados por  $\text{WLa}_1$  estão presentes ao lado esquerdo dos picos  $\text{Cu K}\alpha$ .

Como demonstrado a 1400 °C, existe uma deletéria instabilidade de fases no sistema InMoSZ para aplicação em temperaturas elevadas. No entanto, como a operação de turbinas a gás comerciais atualmente é em torno de 1200 °C [17,38], alguns ensaios foram realizados para avaliar a possibilidade da utilização do sistema InMoSZ nesta condição.

Como pode ser observado na Figura 6.38, o aquecimento a 1200 °C por até 10 h gera um comportamento linear de transformação da fase cúbica original para monoclinica (c→m) idêntico nos sistemas InMoSZ e InSZ, resultando em 40 %vol. de fase monoclinica transformada. Tempos superiores continuam induzindo a transformação c→m em uma menor taxa, chegando a 30 h com 80 %vol. de fase monoclinica para a 20In10MoSZ e 58 %vol. para a 16In8MoSZ.

Mesmo a 1200 °C, a extensão de desestabilização da InMoSZ cúbica é bastante superior a outros sistemas. A YSZ (4,5 %mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) atualmente utilizada como TBC não apresenta transformação de fases a 1200 °C por até 100 h [234,235], e mesmo a menos estável CeSZ (25 %p. CeO<sub>2</sub>) não apresenta transformação de fases nesta mesma condição [236]. Uma extensão de desestabilização tão elevada quanto a observada nesta tese de 40 %vol. de fase monoclinica em 10 h para a InMoSZ apenas ocorre após 10000 h na YSZ utilizada como TBC [237]. Também, a zircônia co-dopada com GdO<sub>1,5</sub>:YO<sub>1,5</sub> (GdYSZ) não apresenta qualquer indício de formação de fase monoclinica mesmo após 24 h a 1200 °C [238]. De forma similar aos resultados a 1400 °C, não foi observado aumento na estabilidade da fase cúbica após a co-dopagem com MoO<sub>3</sub>. A semelhança entre os resultados de estabilidade térmica da InMoSZ com os padrões InSZ deve-se ao fato da dificuldade de retenção do co-dopante MoO<sub>3</sub> por volatilização, assim, não restando concentrações deste co-dopante para que qualquer efeito sinérgico da compensação de cargas possa ser observado. Neste sentido, a InMoSZ é também instável para utilização como TBC a 1200 °C. Isto introduz limitações na potencial utilização e posteriores investigação da InMoSZ como TBC. Além do mais, a severidade em que a desestabilização da fase cúbica ocorre na InMoSZ é sem paralelo a outros sistemas de co-dopagem considerados na literatura.

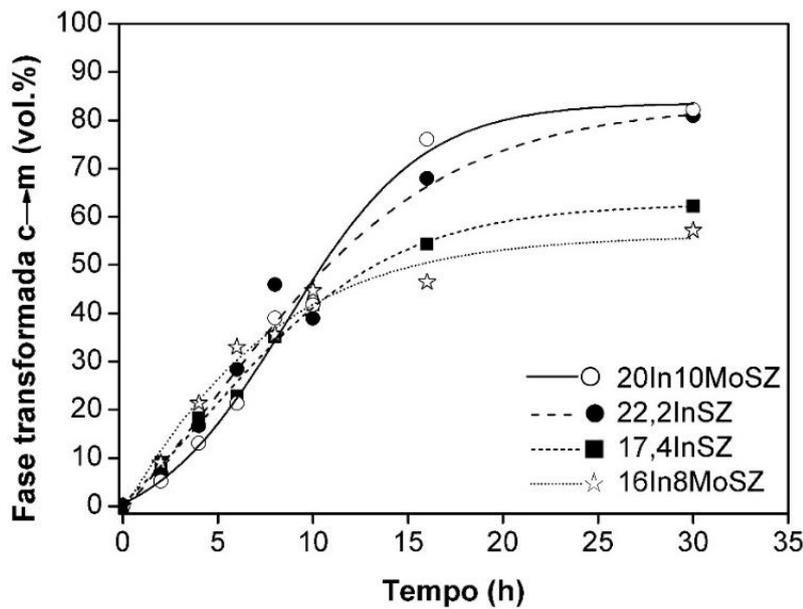


Figura 6.38 Comparação entre os sistemas de co-dopagem InMoSZ e controles InSZ em relação a desestabilização da fase cúbica para fase monoclínica a 1200 °C.

### 6.8 Origem da instabilidade da fase cúbica no sistema $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$

A elevada instabilidade de fases da InMoSZ cúbica restringe consideravelmente esforços na aplicação destes sistemas como TBCs resistentes à corrosão a quente em turbinas a gás. É surpreendente como o mecanismo de estabilização por compensação de cargas é ineficiente para gerar zircônias no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$  com estabilidade de fases. No caso do sistema InMoSZ, a volatilização do co-dopante  $MoO_3$  suporta a similaridade entre a estabilidade de fases na InMoSZ e InSZ observada entre 1400 e 1200 °C.

Seria possível desenvolver zircônias cúbicas no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$  termicamente estáveis? Não há uma pesquisa na literatura científica disponível que avalie a origem da elevada instabilidade de fases observada nesta tese em um ponto de vista de transformações de fases, mesmo em zircônias cúbicas no sistema  $ZrO_2$ - $InO_{1,5}$ . As próximas seções serão voltadas para a compreensão

da origem deste fenômeno de instabilidade de fases e verificação da extensão da desestabilização em temperaturas  $\leq 1200$  °C. Considerando que não foram observadas modificações na estabilidade de fases entre os sistemas InSZ e InMoSZ, os ensaios seguintes foram realizados apenas nos controles InSZ, pelo fato de que estes resultados poderão ser estendidos à pesquisas futuras em zircônias estabilizadas no sistema  $\text{ZrO}_2\text{-InO}_{1.5}$ .

### **6.8.1 Fase cúbica nos sistemas 22,2InSZ e 17,4InSZ**

Para iniciar um estudo detalhado quanto a estabilidade térmica da InSZ cúbica é importante partir de espécies sem fase monoclinica inicial. A temperatura de sinterização de 1500 °C por 3 h, utilizada até aqui, já resultava na formação de até 16 %vol. de fase monoclinica nas amostras 22,2InSZ e 17,4InSZ (Figura 6.26a e c). Por este motivo, as condições de sinterização foram reduzidas para 1400 °C por 1h, com objetivo de minimizar a formação de fase monoclinica na etapa de sinterização. Os difratogramas de raios X refinados exibidos na Figura 6.39 demonstram que nos sistemas 22,2InSZ e 17,4InSZ sinterizadas a 1400 °C por 1 h há apenas ocorrência da fase cúbica. Nenhum pico associado a fase monoclinica foi observado. Os parâmetros de rede refinados para a fase cúbica são exibidos na Tabela 6.11. Assim como nas amostras sinterizadas a 1500 °C (Tabela 6.7), o parâmetro de rede  $a$  não é modificado de modo significativo mesmo com o aumento da concentração de  $\text{InO}_{1.5}$  da 17,4InSZ em relação a 22,2InSZ.

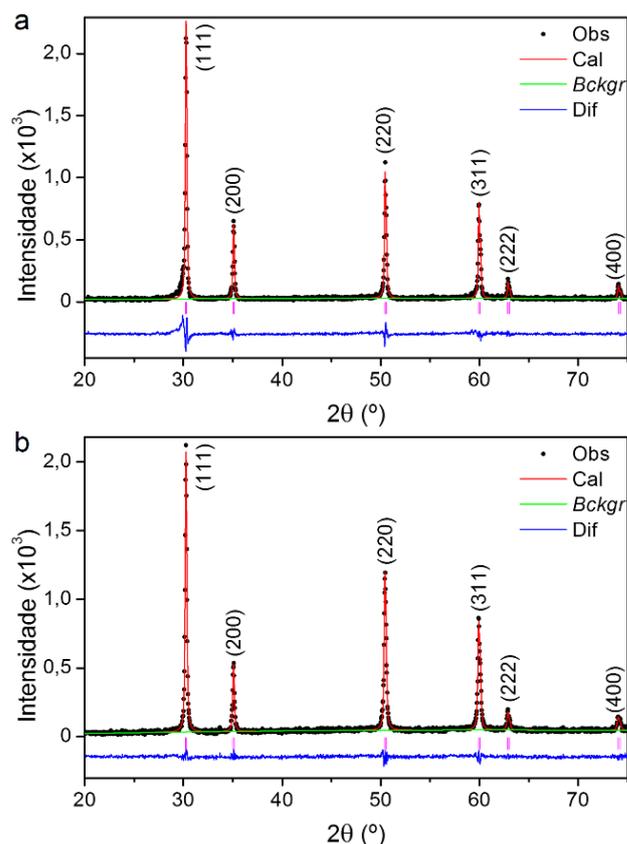


Figura 6.39 Difratomogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld para as amostras: (a) 22,2InSZ e (b) 17,4InSZ sinterizadas a 1400 °C por 1 h. Logo abaixo do difratograma são exibidas as posições dos picos de Bragg para fase cúbica. Picos originados por  $WLa_1$  foram subtraídos.

Tabela 6.11 Parâmetros de rede refinados pelo método de Rietveld para a fase cúbica nas amostras sinterizadas a 1400 °C por 1 h.

Amostra	Parâmetros de rede		Qualidade do refinamento	
	$a$ (nm)	$v$ (nm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	$\chi^2$
22,2InSZ	0,5116(3)	0,1339(2)	0,1964	2,07
17,4InSZ	0,5118(2)	0,1340(7)	0,1348	1,28

Na Figura 6.40 são apresentadas padrões SAD para uma partícula isolada da amostra 17,4InSZ. Ambos os padrões de difração orientados nos eixos de zona [111] e [112] comprovam a simetria cúbica da amostra analisada

e são similares ao observado por outros autores para a YSZ cúbica [47,203,239]. Note que no eixo de zona [111] (Figura 6.40a), as reflexões proibidas próximas do feixe transmitido ocorrem por difração dupla, onde *spots* intensos da fase cúbica servem como feixe primário para novas difrações [240–242].

Portanto, para os estudos de estabilidade térmica da fase cúbica na InSZ, as amostras 22,2InSZ e 17,4InSZ podem ser consideradas como sendo constituídas inicialmente apenas pela fase cúbica.

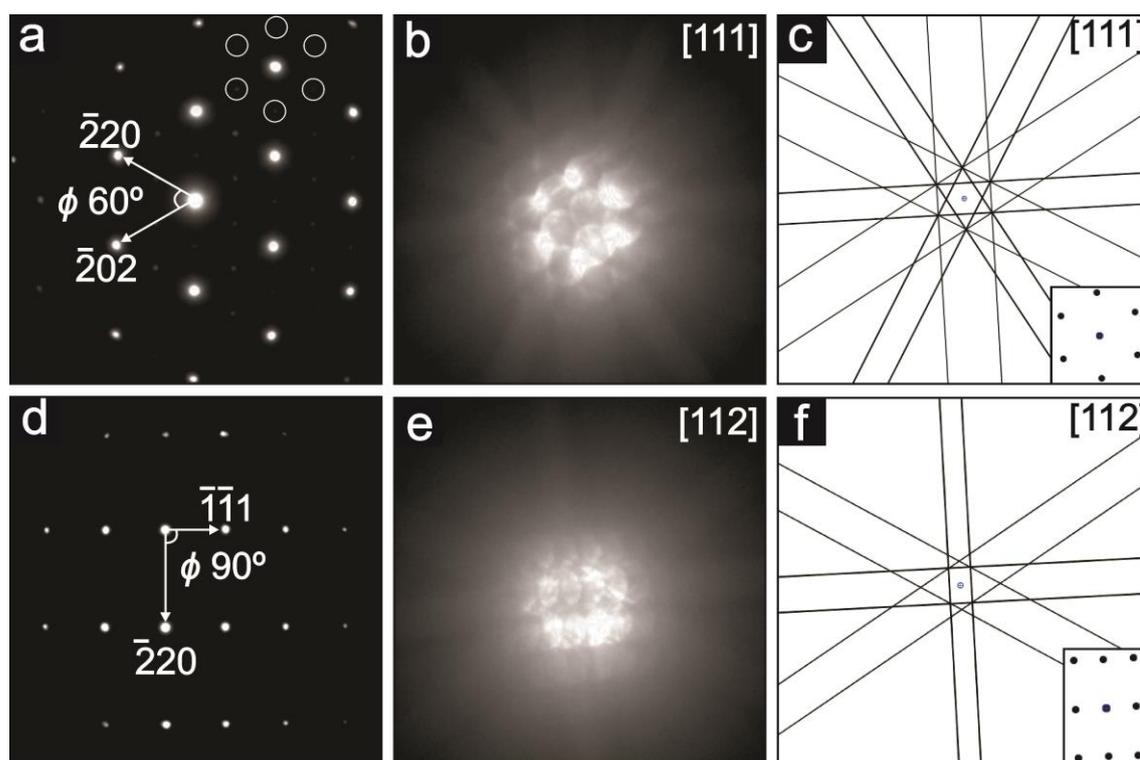


Figura 6.40 Padrões SAD para amostra 17,4InSZ sinterizada a 1400 °C por 1 h obtidas nos eixos de zona (a) [111] e (d) [112]. Na imagem (a), os círculos indicam difração dupla. Também são exibidos mapas com linhas de Kikuchi experimentais nas imagens (b) e (e). Simulações são exibidas em (c) e (f).

### 6.8.2 Estabilidade da InSZ cúbica a 1200 e 1000 °C

A transformação c→m na amostra 22,2InSZ após tratamentos a 1200 e 1000 °C é apresentado na Figura 6.41. A extensão da transformação c→m a 1200 °C (Figura 6.41a) é bastante elevada, resultando em 90 %vol. de fase monoclinica após 50 h. A extensão de 40 %vol. de fase monoclinica transformada em um tempo tão curto quanto 7 h a 1200 °C é consistente com o observado anteriormente na Figura 6.38. Esta alta concentração de fase monoclinica em um período curto de tempo é um reflexo da máxima taxa de transformação c→m 5 h após inicio dos experimentos de estabilidade térmica (inserção na Figura 6.41a).

Os resultados do tratamento térmico a 1000 °C são apresentados na Figura 6.41b. Novamente, a InSZ cúbica é instável nesta temperatura, com uma elevada extensão de transformação c→m, embora, consideravelmente inferior a observada a 1200 °C. Por exemplo, a 1000 °C foi calculado 70 %vol. de fase monoclinica após 1000 h, ao passo que esta mesma extensão de transformação c→m ocorre em apenas 15 h a 1200 °C. A 1000 °C, a InSZ também é menos estável que a YSZ utilizada como TBC atualmente. Testes de estabilidade de fases na YSZ (4,5 %mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por 10000 h a ~1000 °C não indicam formação de fase monoclinica [237]. Inclusive, a fase cúbica da zircônia co-dopada ScYSZ não apresenta transformação c→m em tratamentos a 1000 °C por até 2000 h [243]. Portanto, na InSZ, também ocorre a desestabilização do polimorfo cúbico para formação de fase monoclinica em tratamentos térmicos a 1000 °C.

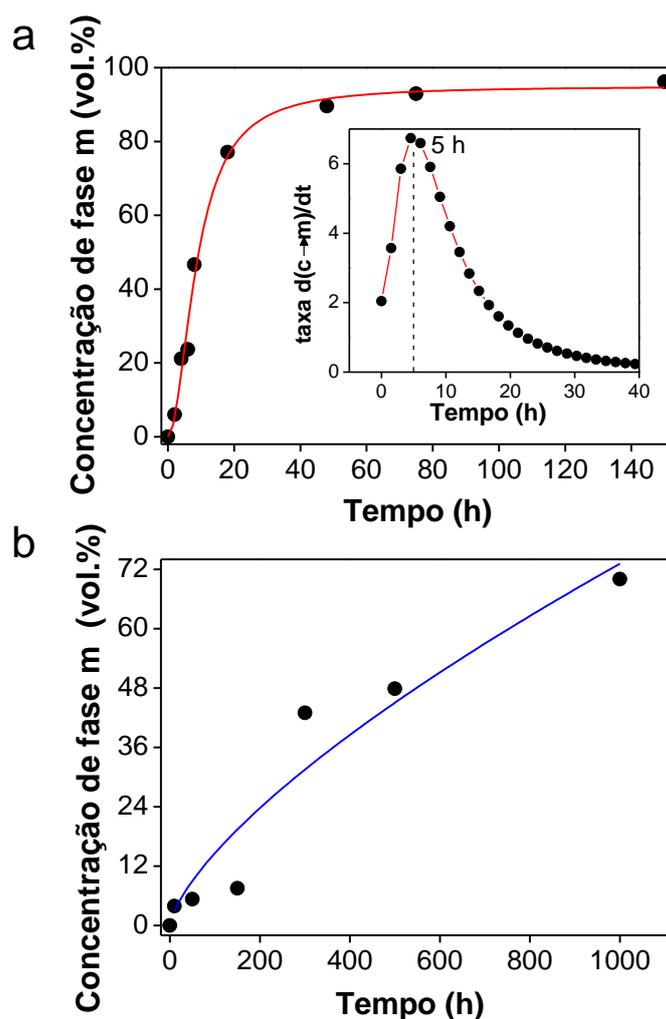


Figura 6.41 Curvas da variação da concentração de fase monoclinica (m) com o tempo para a amostra 22,2InSZ: (a) 1200 °C e (b) 1000 °C. Inserido no gráfico (a) é exibida a taxa da transformação c→m a 1200 °C.

Para avaliar se a transformação c→m é direta ou gradativa, passando pelo polimorfo intermediário tetragonal (c→t→m), foi conduzido uma verificação dos picos (004) e (400) da fase tetragonal e o (400) da fase cúbica entre  $2\theta$  de 72–76° após tratamentos a 1200 °C. Primeiro, as posições teóricas destes picos foram calculadas considerando: (i) o parâmetro de rede  $a = 0,5116$  nm para fase cúbica refinado da amostra 22,2InSZ (Tabela 6.11) e, (ii) parâmetros de rede  $a\sqrt{2} = 0,5089$  nm e  $c = 0,5183$  nm para fase tetragonal reportados na literatura [35,225]. Estes parâmetros de rede foram utilizados para calcular a distância interplanar ( $d$ ) associada aos planos (hkl) de interesse, utilizando as

Equações 6.7 e 6.8 para os polimorfos cúbico e tetragonal, respectivamente. Os valores de  $d$  obtidos foram então aplicados a lei de Bragg (Equação 6.9) para o cálculo das posições  $2\theta$  teóricas, utilizando  $n\lambda = 0,15418$  nm. Os valores calculados são apresentados na Tabela 6.12.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (6.7)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2} (l^2) \quad (6.8)$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6.9)$$

Tabela 6.12 Posições teóricas para os ângulos de difração nos planos (hkl) para as estruturas cúbica e tetragonal na InSZ.

Plano (hkl)	$2\theta$
(004) tetragonal	73,0°
(400) tetragonal	74,6°
(400) cúbica	74,1°

A região  $2\theta$  entre 72° a 76° exibida na Figura 6.42a demonstra que a amostra 22,2InSZ, antes de ser tratada termicamente a 1200 °C (0 h), exibe apenas o pico (400) da fase cúbica, com posição em  $2\theta$  de 74,1° no difratograma de raios X, que é idêntica à posição calculada (Tabela 6.12). O início do tratamento por 2 h já induz a formação de fase tetragonal devido ao surgimento dos picos (004) e (400) nas posições  $2\theta$  de 73,2° e 74,6°, respectivamente. Novamente, estas posições experimentais são consistentes com posições  $2\theta$  previstas para a estrutura tetragonal na InSZ (Tabela 6.12). O aumento no tempo de tratamento a 1200 °C leva a uma progressiva transformação c→t até estar completa em um curto período de tempo de 8 h. A progressão da transformação c→t com base na concentração de fase tetragonal é apresentada na Figura 6.42b.

Os resultados indicam que a desestabilização  $c \rightarrow m$  na InSZ passa por um estágio intermediário de formação da fase tetragonal, devendo ser corretamente descrita como uma transformação progressiva entre os polimorfos da zircônia:  $c \rightarrow t \rightarrow m$ . Estes mecanismo de desestabilização da InSZ cúbica é diferente do reportado para a YSZ cúbica (8 %mol  $Y_2O_3$ ) pois, na YSZ, não há ocorrência de formação de picos da fase tetragonal na região  $2\theta$  de  $70-76^\circ$  após tratamentos térmicos por longos períodos [29].

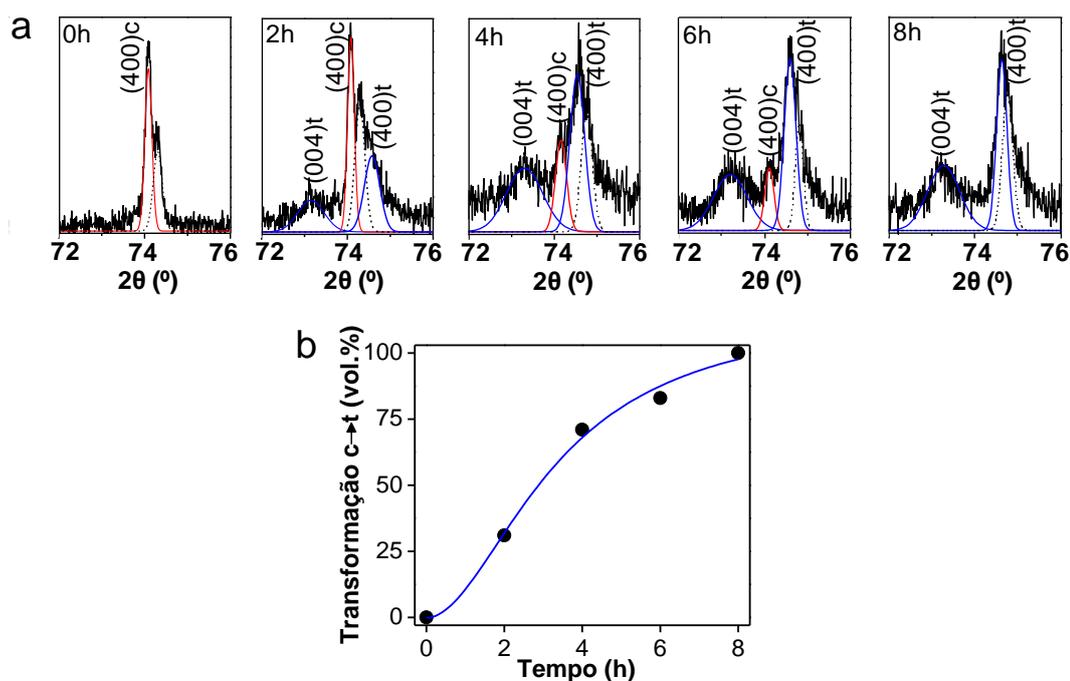


Figura 6.42 (a) Difratogramas de raios X da região  $2\theta$  entre  $72-76^\circ$  para a amostra 22,2InSZ tratada a  $1200^\circ\text{C}$  por vários tempos. Perfis com linha tracejada representam picos  $\text{Cu K}\alpha_2$ . Em (b) é apresentada a extensão de transformação da fase cúbica para tetragonal com o tempo a  $1200^\circ\text{C}$ .

### 6.8.3 Estabilidade da InSZ cúbica a $800^\circ\text{C}$

Os resultados de estabilidade de fases da InSZ a  $800^\circ\text{C}$  não indicaram transformação da fase cúbica para monoclinica após tratamentos por até

2000 h (Figura 6.43a). A estabilidade a 800 °C da InSZ contra transformação  $t \rightarrow m$  é consistente com a observação de outros autores para a InSZ tetragonal (7,8 %mol  $\text{InO}_{1,5}$ ) tratada a 900 °C por 550 h [18].

Embora não tenha sido observada a transformação  $c \rightarrow m$  a 800 °C, os espectros Raman exibidos na Figura 6.43c demonstram que nesta temperatura a InSZ cúbica ainda é suscetível em certa extensão a transformação  $c \rightarrow t$ . Antes do tratamento térmico, a amostra 22,2InSZ é formada apenas pela fase cúbica, de acordo com a leve banda em torno de  $600 \text{ cm}^{-1}$  na Figura 6.43c que corresponde à simetria cúbica [156,159,160,163]. Já após o tratamento térmico por 2000 h a 800 °C, pode ser claramente observado na Figura 6.43c o surgimento de bandas a 270, 314, 460 e  $634 \text{ cm}^{-1}$ , que são bandas esperadas para simetria tetragonal na zircônia [160,162,163]. Estes espectros Raman, comprovam que a transformação  $c \rightarrow t$  procede em certa extensão na InSZ mesmo a 800 °C, que é uma temperatura considerada baixa para transformações de fases termicamente induzidas em zircônias cúbicas.

É interessante como os espectros Raman são contrários aos dados de DRX, que podem ser apenas indexados como fase cúbica (Figura 6.43a), além de que na Figura 6.43b não há ocorrência do pico (004) esperado para a fase tetragonal. Uma explicação para esta inconsistência é que a fase tetragonal transformada deve possuir um valor de tetragonalidade muito próximo a 1, tornando-a indistinguível da fase cúbica original por DRX. Neste sentido, o efeito do alargamento do pico (400) para a fase cúbica após o tratamento térmico (Figura 6.43b) deve, portanto, estar associado ao surgimento da difração do plano (400) tetragonal. Neste sutil fenômeno, a espectroscopia Raman é uma técnica mais sensível que a DRX para acompanhar leves alterações estruturais tipo  $c \leftrightarrow t$  em zircônias estabilizadas.

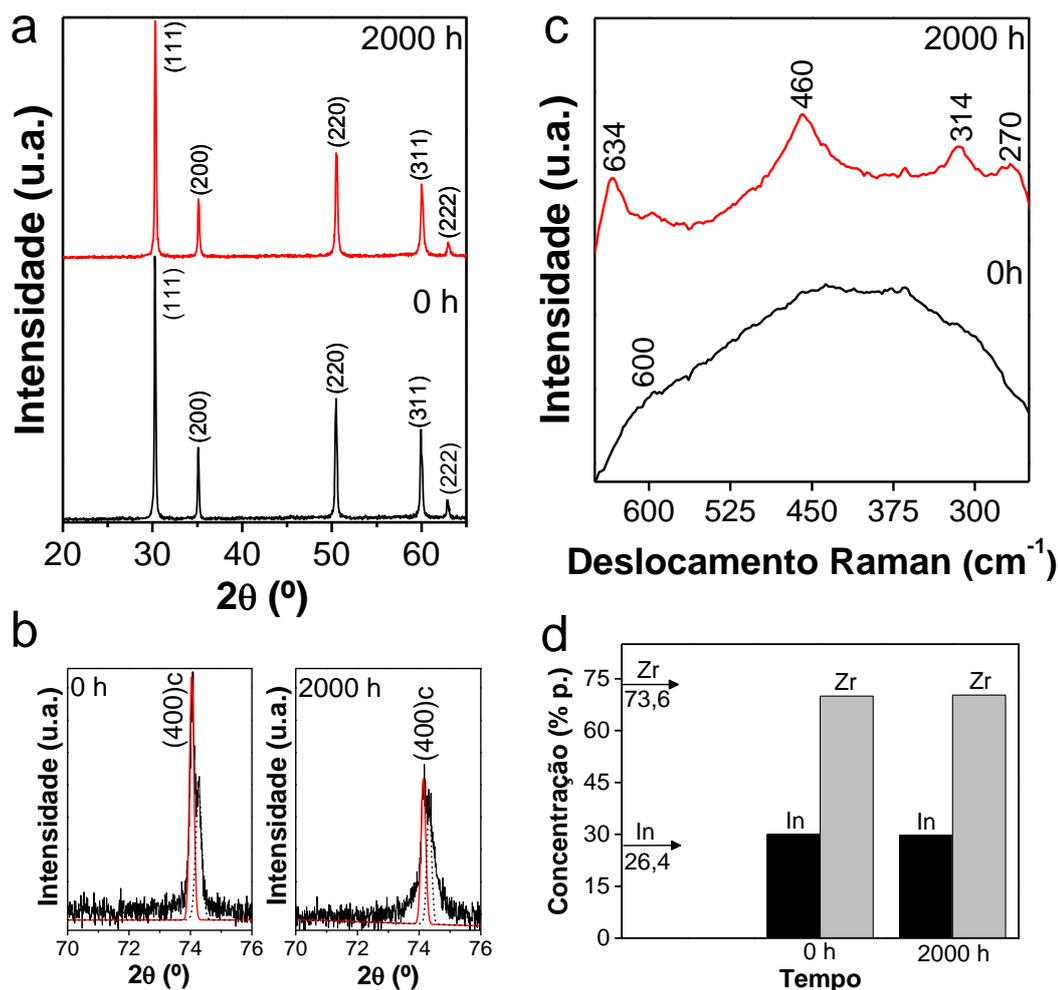


Figura 6.43 Análises comparativas para a amostra 22,2InSZ antes do tratamento térmico (0 h) e após tratamento a 800 °C por 2000 h. Em (a) e (b) são apresentados difratogramas de raios X, (c) espectroscopia Raman (comprimento de onda de excitação de 785 nm) e (d) análise química elementar por fluorescência de raios X, em que as setas indicam a concentração original sintetizada.

Um outro fenômeno observado após os tratamentos térmicos a 800 °C foi a gradativa redução do parâmetro de rede da fase cúbica e consequente redução do volume da célula unitária. Como exibido na Figura 6.44, o valor inicial de  $a = 0,5116(3)$  nm chega a  $0,5112(3)$  nm após tratamento por 2000 h, que representa uma leve contração de 0,25% no volume da célula unitária. Esta contração é consistente com algumas observações na literatura, que

descrevem que tratamentos em temperaturas  $\leq 1000$  °C causam um ordenamento de curto alcance das vacâncias de oxigênio com os íons  $Zr^{4+}$ , que termodinamicamente ocorrem para reduzir a anisotropia da distorção da rede no polimorfo cúbico [235,241]. Neste sentido, após longos períodos de tempo em temperaturas intermediárias, o número de coordenação dos primeiros vizinhos mais próximos ao íon  $Zr^{4+}$  reduz e as suas distâncias interatômicas diminuem, o que é a causa desta contração observada na célula unitária cúbica da InSZ.

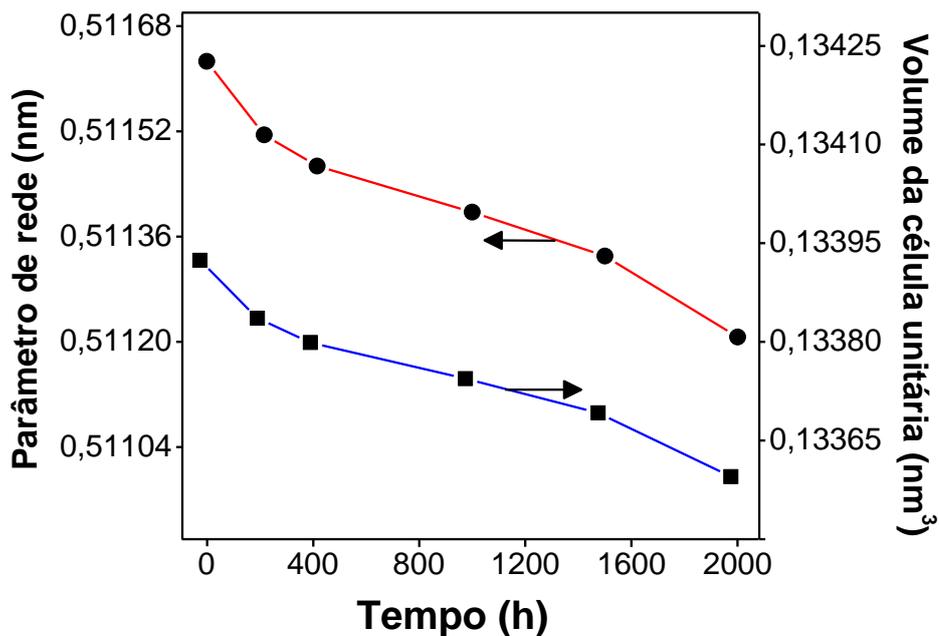


Figura 6.44 Dependência do parâmetro de rede e volume da célula unitária da fase cúbica com o tempo para a amostra 22,2InSZ tratada a 800 °C.

Outro aspecto alterado nos difratogramas de raios X após tratamentos a 800 °C foi o desaparecimento do “ombro” posicionado ao lado esquerdo do plano (111) em  $2\theta \approx 29,9^\circ$  para a fase cúbica (Figura 6.45a). Embora a origem deste “ombro” em zircônias estabilizadas ainda esteja em debate atualmente [244], o desaparecimento após tratamentos térmicos é também associado ao ordenamento de curto alcance de vacâncias de oxigênio para relaxar a anisotropia na fase cúbica [245,246]. A redução do volume da célula unitária e a extinção do “ombro” suportam o ordenamento estrutural na InSZ cúbica

durante tratamentos a 800 °C. Também, foi observado o aumento na largura dos picos com os tratamentos a 800 °C (Figura 6.45b), fenômeno também reportado na YSZ cúbica tratada termicamente [235,247,248]. No caso da InSZ cúbica estudada nesta tese, este fenômeno de alargamento de pico deve ocorrer devido ao surgimento da fase tetragonal, introduzindo reflexões (103)/(211) em  $2\theta$  de 60°, que justificam o alargamento do pico (311) da fase cúbica original (Figura 6.45b). Este caso soma-se ao alargamento exibido na Figura 6.43b para suportar difrações de planos emergentes da fase tetragonal com tetragonalidade próxima a 1.

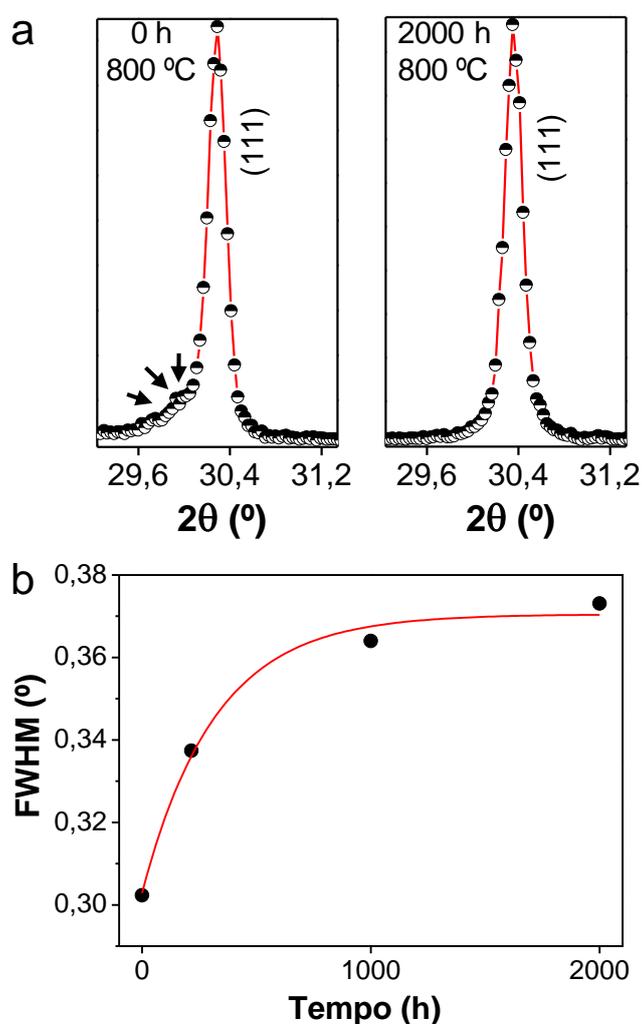


Figura 6.45 (a) Pico (111) da fase cúbica para a amostra 22,2InSZ. As setas indicam a posição o “ombro” associado ao plano (111). Em (b) é apresentada a FWHM do pico (311) para fase cúbica.

#### 6.8.4 Observações por MET antes e após tratamentos térmicos

Na maioria das vezes, alterações estruturais em zircônias após tratamentos térmicos são visíveis nos padrões SAD. Na Figura 6.46 são apresentados padrões SAD para a amostra 22,2InSZ antes e após o tratamento térmico a 800 °C por 2000 h. É importante ressaltar que transformações de fases nos cristais cúbicos *in situ* devido a incidência do feixe de elétrons podem ser negligenciados, uma vez que este fenômeno apenas é relevante para zircônias parcialmente estabilizadas [249,250]. É possível observar que o padrão SAD antes do tratamento térmico (Figura 6.46a) é formado apenas por *spots* associados a simetria cúbica [240,251]. No padrão SAD após o tratamento térmico (Figura 6.46b) ainda ocorrem *spots* associados a fase cúbica, que estão de acordo com as observações por DRX (Figura 6.43a). No entanto, o tratamento térmico por 2000 h a 800 °C gerou *spots* mais difusos. Esse aumento da intensidade das reflexões difusas também foi reportado por Kondoh et al. [235,241] em SADs para YSZ (8 %mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) após tratamento por 1000 h a 1000 °C.

Outra importante característica observada após o tratamento térmico a 800 °C foi o aparecimento de reflexões fracas proibidas para fase cúbica nos padrões SAD. Os *spots* proibidos para simetria cúbica são indicados por setas na Figura 6.46b. Embora a origem destas reflexões tenha sido algumas vezes associada a fenômenos como superestruturas na matriz cúbica [241] ou formação de fases ordenadas [235,252,253], no caso da InSZ, o surgimento de cristais da fase tetragonal na matriz cúbica durante os tratamentos térmicos é responsável por estes *spots*. A mesma associação foi feita por Butz et al. [240] para *spots* proibidos observados na YSZ cúbica após tratamentos térmicos.

Os padrões SAD reforçam os resultados de espectroscopia Raman, de que a InSZ cúbica é suscetível em certa extensão a transformação para fase tetragonal após tratamentos por longos períodos a 800 °C. No entanto, não foi possível localizar estes precipitados de fase tetragonal por TEM mesmo em

modo *dark-field* ou de alta resolução. A maior parte dos cristais analisados antes e após o tratamento, como na Figura 6.46c e d, apresentaram um espaçamento interplanar  $\sim 0,26$  nm, valor que é apenas próximo ao de 0,256 nm do plano (200) para fase cúbica. Aparentemente, grande parte dos grãos na InSZ ainda conservam sua estrutura cúbica original após 2000 h a 800 °C.

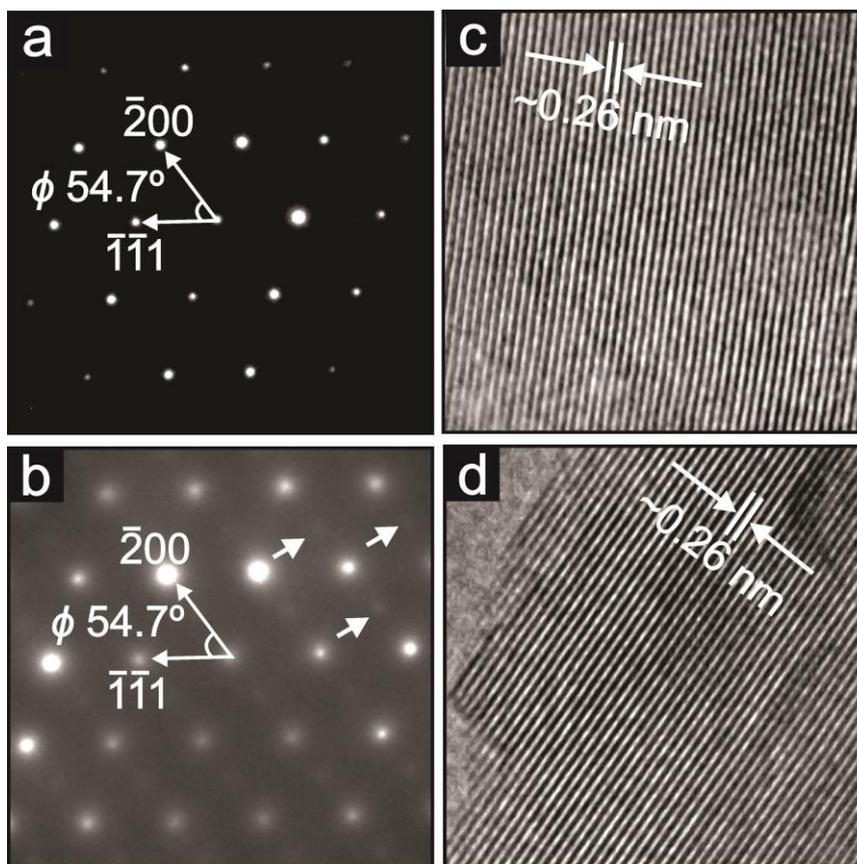


Figura 6.46 Padrões SAD no eixo de zona [011] para amostra 22InSZ (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento a 800 °C por 2000 h. Imagens de HRTEM são apresentadas para (c) antes e (d) após tratamento a 800 °C por 2000 h.

### 6.8.5 Mecanismo de desestabilização na InSZ cúbica

A transformação progressiva na InSZ entre os polimorfos  $c \rightarrow t \rightarrow m$  a 1200 °C é um modo de desestabilização completamente diferente do reportado para outras zircônias estabilizadas. Como exemplo, durante o processo de desestabilização da YSZ como TBC, a fase metaestável tetragonal ( $t'$ ) em elevadas temperaturas é transformada inicialmente nos três polimorfos: cúbico + tetragonal com baixa concentração de  $Y_2O_3$  ( $t'_1$ ) + tetragonal com alta concentração de  $Y_2O_3$  ( $t'_2$ ). Com o prosseguimento do tratamento térmico, a quantidade de fases cúbica +  $t'_1$  cresce, sendo a cúbica, estável como fase final e a fase  $t'_1$  remanescente suscetível a transformação para monoclinica durante ciclos térmicos [199,234,247,254]. Obviamente, transformações nas zircônias estabilizadas são dependentes da temperatura de tratamento [234,237]. Miller et al. [255] reportou que na YSZ, apenas 1 h de tratamento a 1400 °C é suficiente para causar as mesmas transformações observadas a 100 h a 1200 °C. Isto é verdadeiro também para a InSZ cúbica, ao passo que a mesma extensão de desestabilização observada após 15 h a 1200 °C necessita de 1000 h para ser observada em uma temperatura menor de 1000 °C (Figura 6.41).

A origem da rápida transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$  na InSZ cúbica pode ser compreendida se for observado o perfil de concentração de índio em seções transversais das amostras após os tratamentos a 1000 e 1200 °C (Figura 6.47). Sem tratamento, a amostra exibe um perfil aproximadamente linear com variações de índio entre 21 a 24 %p. da superfície ao centro da amostra. Com o tratamento a 1000 °C por 1000 h, a concentração de índio na superfície já reduz para 16,5 %p. No entanto, o perfil de redução na concentração de índio é bastante severo após tratamentos a 1200 °C, ao passo que após 150 h foi medida uma concentração de índio na superfície de apenas ~2 %p., com perfil de redução estendendo-se a uma profundidade na amostra de até 15  $\mu$ m. Os perfis exibidos na Figura 6.47 também demonstram que temperaturas mais elevadas e tempos maiores de tratamento resultam em menores concentrações

superficiais de índio até posições mais profundidas nas amostras. Além do mais, as imagens microestruturais apresentadas na Figura 6.48 indicam que a transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$  resulta na destruição dos grãos cúbicos para formação de uma microestrutura irregular formada por grãos monoclinicos desprendidos. Esta microestrutura rica em defeitos é originada da modificação de volume durante as transformações entre os polimorfos da zircônia, que são da ordem para  $c \rightarrow t$  de  $\sim 2,31\%$  e para  $t \rightarrow m$  de  $\sim 4,5\%$  [175]. Para aplicações como TBC, as transformações  $c \rightarrow t \rightarrow m$  certamente resultariam, durante ciclos térmicos, na formação de microtrincas e posterior desprendimento do revestimento cerâmico.

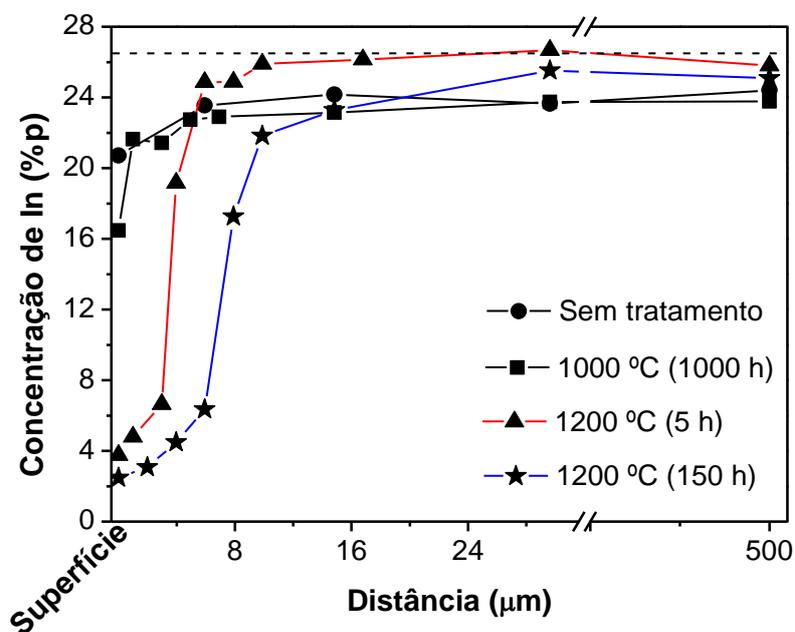


Figura 6.47 Perfil da concentração de índio em seções transversais da amostra 22,2InSZ após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. A espessura total das amostras era de 1 mm. A linha tracejada representa a concentração original sintetizada.

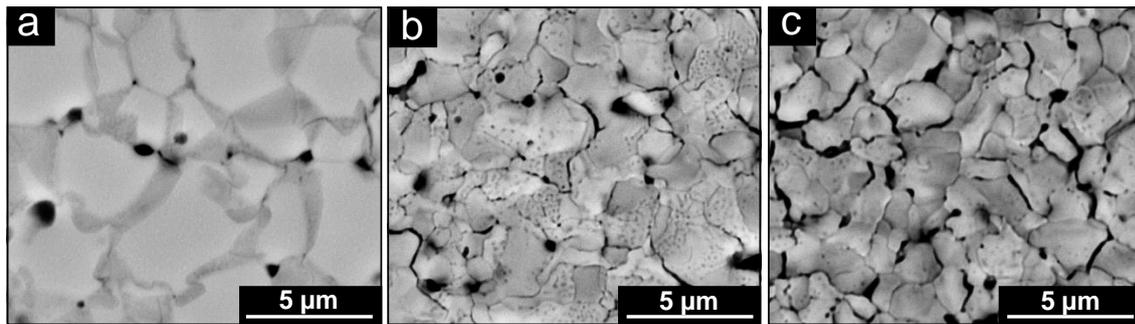


Figura 6.48 Imagens de MEV (BSE) para a amostra 17,4InSZ tratada termicamente a 1200 °C por: (a) 0 h (sem tratamento), (b) 10 h e (c) 40 h.

O fenômeno observado de perda do estabilizador é um ponto chave para o entendimento da desestabilização da fase cúbica nos sistemas InMoSZ e InSZ. Um estudo experimental sobre a estabilidade do óxido  $\text{InO}_{1,5}$  a 1000 °C [256], indicou que a formação do subóxido gasoso  $\text{In}_2\text{O}$  em elevadas temperaturas é responsável pela volatilização do óxido de índio (Reação 6.10) [193,257,258]. Em uma pesquisa recente [194], a veracidade da Reação 6.10 foi, de fato, comprovada em temperaturas próximas a 1077 °C. Esta reação suporta que a origem da transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$  na InSZ é primariamente associada a redução da concentração do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$  por volatilização após os tratamentos térmicos. Os perfis de perda de índio exibidos anteriormente na Figura 6.47 comprovam que a volatilização do estabilizador é a causa das transformações de fases observadas durante exposição a 1000 e 1200 °C. As fases secundárias monoclinica + cúbica pobre em  $\text{InO}_{1,5}$  (Figura 6.29) é, portanto, uma decomposição inicial da matriz cúbica rica em  $\text{InO}_{1,5}$  que ocorre pela volatilização do estabilizador já durante a etapa de sinterização.



Os resultados de desestabilização da InSZ cúbica a 1000 e 1200 °C são coerentes com os princípios da Reação 6.10, em que o aumento da temperatura deve acelerar as taxas de volatilização de  $\text{InO}_{1,5}$  [259] e a severidade da volatilização de  $\text{InO}_{1,5}$  é consideravelmente aumentada em torno de 1200 °C [257,260]. Cálculos termodinâmicos da pressão parcial de vapor do

$\text{In}_2\text{O}_{(g)}$  em ar indicam valores de  $10^{-10}$  bar a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $10^{-21}$  bar a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [258]. Esta pressão parcial mais de dez ordens de grandeza superior é consistente com as observações experimentais de elevada perda de  $\text{InO}_{1,5}$  a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  e nenhuma volatilização a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Pelo fato de que não há perda de estabilizador a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 6.43d), a InSZ cúbica não é suscetível a transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$  nesta temperatura. A  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , a transformação  $c \rightarrow m$  não ocorre, portanto, devido à perda de estabilizador, mas sim, ocorre para relaxar a anisotropia da estrutura cúbica dopada [245,246].

De uma maneira simplificada, sendo que a formação do subóxido gasoso  $\text{In}_2\text{O}$  é responsável pela perda do estabilizador, o mecanismo de transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$  em temperaturas  $\geq 1000\text{ }^\circ\text{C}$  em todas as zircônias cúbicas estudadas nesta tese é esquematizado na Figura 6.49. Primeiro, partindo-se de uma matriz cúbica (Figura 6.49a), a permanência por longos períodos de tempo em elevadas temperaturas faz com que a concentração  $x$  de  $\text{InO}_{1,5}$  inicial na solução sólida  $\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{2-\delta}$  cúbica reduza gradativamente para uma concentração  $y$  de  $\text{InO}_{1,5}$  na solução  $\text{Zr}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_{2-\delta}$  em que apenas a fase tetragonal é estável. O prosseguimento da volatilização do estabilizador alcança uma pequena concentração  $z$  que é abaixo do limite para estabilização de qualquer um dos polimorfos de alta temperatura da zircônia e a fase termodinamicamente estável monoclinica predomina (Figura 6.49b).

Neste mecanismo, a desestabilização da fase cúbica para monoclinica em zircônias estabilizadas nos sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-InO}_{1,5}$  não ocorre em temperaturas inferiores ao início da volatilização do  $\text{InO}_{1,5}$ , o que restringe significativamente aplicações tecnológicas deste materiais em temperaturas maiores que  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Estas condições são menos severas do que as utilizadas nesta tese nos ensaios de estabilidade das fases tetragonal e cúbica nos sistemas InMoSZ, InWSZ, InTaSZ e InNbSZ. Portanto, a ineficácia da codopagem pelo mecanismo de compensação de cargas é um simples aspecto da inabilidade deste método na restrição da volatilização do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$ .

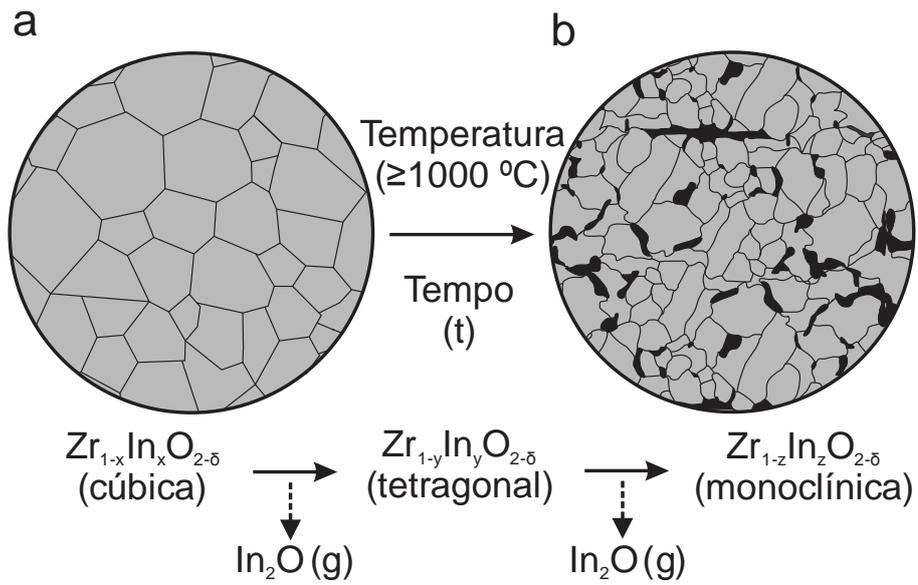


Figura 6.49 Esquema de decomposição de uma matriz inicialmente composta por (a) grãos de InSZ cúbicos que são em (b) transformados para grãos monoclinicos durante tratamentos térmicos. As regiões escuras em (b) representam defeitos microestruturais criados durante a transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$ , como microtrincas e desprendimento de grãos.

## 7 CONCLUSÕES

Zircônias estabilizadas com  $\text{InO}_{1,5}$  e co-dopadas com óxidos metálicos hexavalentes ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) ou pentavalentes ( $\text{NbO}_{2,5}$ ,  $\text{TaO}_{2,5}$ ), considerando o mecanismo de compensação de cargas, foram sintetizadas nesta tese. Uma detalhada avaliação da estabilidade de fases, propriedades e características físicas foram conduzidas com o objetivo de verificar a adequação dos sistemas propostos como candidatos à TBCs resistentes à corrosão. Os mais relevantes progressos obtidos nesta pesquisa foram:

- A lavagem com etanol seguida por destilação azeotrópica foi superior à liofilização, nas condições experimentais desta tese, para produção de pós de elevada área superficial nos sistemas  $\text{InMoSZ}$ ,  $\text{InWSZ}$ ,  $\text{InTaSZ}$  e  $\text{InNbSZ}$ . A eficácia da destilação azeotrópica é originada pela substituição do grupo superficial  $\text{OH}^-$  nos precipitados por grupos orgânicos  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  e  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ . Não obstante, os óxidos compensadores de carga  $\text{WO}_3$  e  $\text{MoO}_3$  contribuem de forma mais efetiva com modificações superficiais nos hidróxidos de  $\text{InSZ}$  se comparados aos óxidos  $\text{NbO}_{2,5}$  e  $\text{TaO}_{2,5}$ .
- Estudos de estabilidade da fase tetragonal nos sistemas  $9\text{InNbSZ}$ ,  $9\text{InTaSZ}$ ,  $9\text{In}_{4,5}\text{WSZ}$  e  $9\text{In}_{4,5}\text{MoSZ}$  demonstraram que nenhum destes sistemas exibiu estabilidade de fases após tratamentos térmicos em temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, a fase tetragonal não é estável nos sistemas de co-dopagem propostos. No caso dos co-dopantes pentavalentes, na  $9\text{InNbSZ}$  e  $9\text{InTaSZ}$  ocorre uma completa transformação  $t \rightarrow m$  com formação de trincas e destruição dos corpos de prova. Um efeito similar foi observado na amostra  $9\text{In}_{4,5}\text{WSZ}$ . Embora a transformação  $t \rightarrow m$  também foi observada na amostra  $9\text{In}_{4,5}\text{MoSZ}$ , a extensão desta transformação não foi suficiente para induzir a destruição dos corpos de prova mesmo após tratamentos a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando superioridade do sistema  $\text{InMoSZ}$ .

- Concentrações de  $\text{InO}_{1,5}\text{-MoO}_3$  dentro dos limites das composições  $16\text{In}8\text{MoSZ}$  a  $25\text{In}12,5\text{MoSZ}$  resultaram na retenção do polimorfo cúbico. Embora o interesse inicial estivesse centrado na estabilização da fase tetragonal ( $t'$ ), a fase cúbica na  $\text{InMoSZ}$  apresentou propriedades potenciais para ser aplicado como TBC, como; elevados coeficiente de expansão térmica e dureza. Estas melhorias estão relacionadas ao efeito do co-dopante  $\text{MoO}_3$  na minimização da decomposição da matriz cúbica da  $\text{InSZ}$  para as fases secundárias monoclinica + cúbica pobre em  $\text{InO}_{1,5}$ . Além do mais, o  $\text{MoO}_3$  induz uma redução da cinética de sinterização que é extremamente útil para evitar o indesejado efeito de densificação da arquitetura microestrutural porosa em TBCs. No entanto, a manutenção da estequiometria no sistema  $\text{InMoSZ}$  cúbico é prejudicada pela volatilização do co-dopante  $\text{MoO}_3$  já durante o processo de sinterização.
- Tratamentos térmicos indicaram que a  $\text{InMoSZ}$  cúbica não é estável mesmo durante curtos períodos de tempos em temperaturas de 1200 e 1400 °C. Estudos aprofundados utilizando a  $\text{InSZ}$  cúbica como padrão indicaram que nestas temperaturas ocorre uma progressiva desestabilização de fases, com mecanismo derivado da transição  $c \rightarrow t \rightarrow m$ . Esta transformação  $c \rightarrow t \rightarrow m$  induz a destruição dos grãos cúbicos para formação de uma microestrutura rica em defeitos composta por grãos monoclinicos. Considerando que a desestabilização é governada pela perda do estabilizador como subóxido gasoso  $\text{In}_2\text{O}$ , a exposição em temperaturas e tempos superiores aos avaliadas nesta tese devem agravar a instabilidade de fases da  $\text{InSZ}$  e  $\text{InMoSZ}$ . Já a 800 °C, zircônias cúbicas no sistema  $\text{ZrO}_2\text{-InO}_{1,5}$  são estáveis contra transformação  $c \rightarrow m$  por não ocorrer volatilização do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$ .

Em suma, esta tese conclui que a estabilidade de fases da  $\text{InMoSZ}$  e da  $\text{InSZ}$  é baixa em temperaturas  $\geq 1000$  °C. Levando em consideração que TBCs para turbinas a gás normalmente operam em temperaturas no qual irá ocorrer a volatilização do  $\text{InO}_{1,5}$ , a utilização dos sistemas aqui propostos é limitada pelo

fato de que modificações de volume associadas as transformações entre os polimorfos resultarão em falha da TBC durante ciclos térmicos de operação. Esta severa limitação não fundamenta futuras perspectivas de aplicação destes sistemas como TBCs resistentes à corrosão para novas gerações de turbinas a gás terrestres para produção de energia elétrica que operam em  $T \geq 1000$  °C. Por outro lado, os resultados desta tese demonstraram que a InSZ e sistemas derivados são estáveis termicamente em condições no qual não ocorra volatilização do estabilizador, suportando aplicações destas zircônias como TBCs para temperaturas  $\leq 800$  °C.



## 8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- A densificação da estrutura porosa gerada durante a deposição de TBCs baseadas em YSZ é um fenômeno indesejado por aumentar a condutividade térmica e elevar as tensões termicamente induzidas devido ao desacordo com o metal base durante a operação de turbinas. Os resultados desta tese suportam que pequenas adições de  $\text{MoO}_3$  podem ser uma possível rota para inibição da densificação pela ação do  $\text{MoO}_3$  no retardamento da sinterização de zircônias. Testes simples podem ser avaliados por impregnação de pós de YSZ (4-4,5 %mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) comerciais com sais de molibdênio e verificação do comportamento de TBCs depositadas por APS.
- A superior condutividade iônica após a co-dopagem da InSZ cúbica com  $\text{MoO}_3$  suporta futuras pesquisas similares na YSZ. A YSZ é o principal material utilizado atualmente como eletrólito sólido para células a combustível de óxido sólido (SOFC). Neste caso, a adição de  $\text{MoO}_3$  pode ser uma estratégia para aumentar a condutividade iônica da YSZ (8 %mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) e, assim, elevar seu desempenho como condutor de íons de oxigênio. Neste caso é importante um estudo conjunto sobre aspectos da sinterização que podem ser alterados na presença de  $\text{MoO}_3$ .
- Como a desestabilização da InSZ por volatilização do estabilizador  $\text{InO}_{1,5}$  não deve ocorrer em temperaturas menores que 800 °C, existe a possibilidade de direcionamento destes materiais em pesquisas futuras como TBCs resistentes à corrosão para sistemas térmicos (p. ex. motor a diesel ou tubulações no processo de refino de petróleo) que estejam em  $T < 800$  °C na presença de líquidos e gases contendo alto teor de S, P e V.



## 9 REFERÊNCIAS

- [1] JONES, R.L. Some Aspects of the Hot Corrosion of Thermal Barrier Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 6, p. 77–84, 1997.
- [2] RAGHAVAN, S., MAYO, M.J. The hot corrosion resistance of 20 mol% YTaO<sub>4</sub> stabilized tetragonal zirconia and 14 mol% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stabilized orthorhombic zirconia for thermal barrier coating applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 160, p. 187–196, 2002.
- [3] MAYORAL, M.C., ANDRÉS, J.M., BONA, M.T., HIGUERA, V., BELZUNCE, F.J. Yttria stabilized zirconia corrosion destabilization followed by Raman mapping. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 5210–5216, 2008.
- [4] MUTASIM, Z., BRETNALL, W. Thermal barrier coatings for industrial gas turbine applications: An industrial note. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 6, p. 105–108, 1997.
- [5] NAGELBERG, A.S. Destabilization of Yttria-Stabilized Zirconia Induced by Molten Sodium Vanadate-Sodium Sulfate Melts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, p. 2502–2507, 1985.
- [6] WRIGHT, I.G., LEE, W.Y., PINT, B.A. High-temperature corrosion issues in advanced gas turbines systems intended for power generation. **Corrosion**, 96. pp. 143/1–143/11, 1996.
- [7] Siemens gas turbines, Disponível em: <http://www.energy.siemens.com/hq/en/fossil-power-generation/gas-turbines/>. Acesso em 2013.
- [8] General Electric gas turbines - Heavy Duty, Disponível em: <https://powergen.gepower.com/plan-build/products/gas-turbines/index.html>. Acesso em 2013.
- [9] DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. **International Materials Reviews**, v. 58, p. 315–348, 2013.
- [10] RAI, A.K., SCHMITT, M.P., BHATTACHARYA, R.S., ZHU, D., WOLFE, D.E. Thermal conductivity and stability of multilayered thermal barrier coatings under high temperature annealing conditions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 1605–1612, 2015.
- [11] LOGHMAN-ESTARKI, M.R., NEJATI, M., EDRIS, H., SHOJA RAZAVI, R., JAMALI, H., PAKSERESHT, A.H. Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed scandia and yttria co-stabilized nanostructured thermal barrier coatings in the presence of molten sulfate and vanadate salt. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 693–702, 2015.

- [12] WANG, L., LI, D.C., YANG, J.S., SHAO, F., ZHONG, X.H., ZHAO, H.Y., YANG, K., TAO, S.Y., WANG, Y. Modeling of thermal properties and failure of thermal barrier coatings with the use of finite element methods: A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 1313–1331, 2016.
- [13] ABUBAKAR, A.A., AKHTAR, S.S., ARIF, A.F.M. Phase field modeling of  $V_2O_5$  hot corrosion kinetics in thermal barrier coatings. **Computational Materials Science**, v. 99, p. 105–116, 2015.
- [14] ABUBAKAR, A.A., AKHTAR, S.S., ARIF, A.F.M., MOSTAGHIMI, J. The effect of porosity on the hot corrosion failure of thermal barrier coatings. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 23, p. 075001, 2015.
- [15] KUMAR, V., BALASUBRAMANIAN, K. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 54–82, 2016.
- [16] LOGHMAN-ESTARKI, M.R., SHOJA RAZAVI, R., EDRIS, H., BAKHSHI, S.R., NEJATI, M., JAMALI, H. Comparison of hot corrosion behavior of nanostructured ScYSZ and YSZ thermal barrier coatings. **Ceramics International**, v. 42, p. 7432–7439, 2016.
- [17] PITEK, F.M., LEVI, C.G. Opportunities for TBCs in the  $ZrO_2$ – $YO_{1.5}$ – $TaO_{2.5}$  system. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 6044–6050, 2007.
- [18] JONES, R.L., MESS, D. India as a Hot Corrosion-Resistant Stabilizer for Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 1818–1821, 1992.
- [19] JONES, R.L., REIDY, R.F., MESS, D. Vanadate Hot Corrosion Behavior of India, Yttria-Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 2660–2662, 1993.
- [20] HILL, M.D., PHELPS, D.P., WOLFE, D.E. Corrosion resistant thermal barrier coating materials for industrial gas turbine applications. **Advanced Ceramic Coatings and Interfaces III: Ceramic Engineering and Science**, v. 29, p. 123–131, 2009.
- [21] M.-P. BACOS, J.-M. DORVAUX, O. LAVIGNE, R. MÉVREL, M. POULAIN, C. RIO, M.-H.V.-S. Performance and Degradation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings for Turbine Blades: a Review of Onera Activities. **Journal Aerospace Lab**, p. 1–11, 2011.
- [22] PADTURE, N.P., GELL, M., JORDAN, E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. **Science**, v. 296, p. 280–284, 2002.
- [23] SHIFLER, D.A. Processes to Improve Service Performance of Thermal Barrier. **Corrosion**, pp. 1–12, 2003.

- [24] HABIBI, H., GUO, S. Evolution of Hot Corrosion Behavior of YSZ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composites with Different YSZ/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ratios. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, p. 542–550, 2015.
- [25] DEMASI-MARCIN, J.T., GUPTA, D.K. Protective coatings in the gas turbine engine. **Surface and Coatings Technology**, v. 68-69, p. 1–9, 1994.
- [26] HUANG, X., ZAKURDAEV, A., WANG, D. Microstructure and phase transformation of zirconia-based ternary oxides for thermal barrier coating applications. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2631–2641, 2008.
- [27] STRANGMAN, T.E. Thermal barrier coatings for turbine airfoils. **Thin Solid Films**, v. 127, p. 93–106, 1985.
- [28] GURRAPPA, I., SAMBASIVA RAO, A. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 3016–3029, 2006.
- [29] EVANS, A.G., CLARKE, D.R., LEVI, C.G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1405–1419, 2008.
- [30] WRIGHT, P. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, p. 255–265, 1999.
- [31] CLARKE, D.R., OECHSNER, M., PADTURE, N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. **MRS Bulletin**, v. 37, p. 891–898, 2012.
- [32] CAO, X.Q., VASSEN, R., STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1–10, 2004.
- [33] SHIFLER, D.A.: Factors that influence the performance of high-temperature coatings. **Corrosion**, Paper No. 06475 NACE International, 2006.
- [34] LEVI, C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 77–91, 2004.
- [35] SHEU, T.-S., TIEN, T.-Y., CHEN, I.-W. Cubic-to-Tetragonal (t') Transformation in Zirconia-Containing Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 1108–1116, 1992.
- [36] KROGSTAD, J.A., KRÄMER, S., LIPKIN, D.M., JOHNSON, C.A., MITCHELL, D.R.G., CAIRNEY, J.M., LEVI, C.G. Phase Stability of t'-Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings: Mechanistic Insights. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. s168–s177, 2011.

- [37] LEVI, C.G., HUTCHINSON, J.W., VIDAL-SÉTIF, M.-H., JOHNSON, C.A. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. **MRS Bulletin**, v. 37, p. 932–941, 2012.
- [38] KROGSTAD, J.A., GAO, Y., BAI, J., WANG, J., LIPKIN, D.M., LEVI, C.G. In Situ Diffraction Study of the High-Temperature Decomposition of t' -Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 247–254, 2015.
- [39] HAMILTON, J.C., NAGELBERG, A.S. In Situ Raman Spectroscopic Study of Yttria-Stabilized Zirconia Attack by Molten Sodium Vanadate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. 686–690, 1984.
- [40] JONES, R.L. Low Quality Fuel Problems with Advanced Engine Materials, **USA Naval Research Laboratory**, report, 1988.
- [41] HERTL, W. Vanadia reactions with yttria stabilized zirconia. **Journal of Applied Physics**, v. 63, p. 5514, 1988.
- [42] MOHAN, P., YUAN, B., PATTERSON, T., DESAI, V.H., SOHN, Y.H. Degradation of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings by Vanadium Pentoxide, Phosphorous Pentoxide, and Sodium Sulfate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p. 3601–3607, 2007.
- [43] ELIAZ, N., SHEMESH, G., LATANISION, R.M. Hot corrosion in gas turbine components. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, p. 31–43, 2002.
- [44] AJAY, A., RAJA, V.S., SIVAKUMAR, G., JOSHI, S.V. Hot corrosion behavior of solution precursor and atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings. **Corrosion Science**, v. 98, p. 271–279, 2015.
- [45] PARK, S.Y., KIM, J.H., KIM, M.C., SONG, H.S., PARK, C.G. Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion. **Surface and Coatings Technology**, v. 190, p. 357–365, 2005.
- [46] REIDY, R., SIMKOVICH, G. Point defect effects on hot corrosion of zirconia-based coatings. **Annual technical report office of naval research**. pp. 1–17, 1992.
- [47] SUSNITZKY, D.W., HERTL, W., CARTER, C.B. Destabilization of Zirconia Thermal Barriers in the Presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, p. 992–1004, 1988.
- [48] TSAI, P.C., LEE, J.H., HSU, C.S. Hot corrosion behavior of laser-glazed plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 5143–5147, 2007.
- [49] JONES, R.L., WILLIAMS, C.E., JONES, S.R. Reaction of Vanadium Compounds with Ceramic Oxides. **Journal of The Electrochemical**

- Society**, v. 133, p. 227-230, 1986.
- [50] RAPP, R.A. Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals. **Materials Science and Engineering**, v. 87, p. 319–327, 1987.
- [51] SREEDHAR, G., RAJA, V.S. Role of Magnesia Stabilized Zirconia Dispersion on the Hot Corrosion Behaviour of NiCrAlY Plasma-Sprayed Coatings in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 50 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 wt% NaCl Melts at 800 °C. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 69, p. 869–879, 2016.
- [52] ZHONG, X.H., WANG, Y.M., XU, Z.H., ZHANG, Y.F., ZHANG, J.F., CAO, X.Q. Hot-corrosion behaviors of overlay-clad yttria-stabilized zirconia coatings in contact with vanadate–sulfate salts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 1401–1408, 2010.
- [53] QURESHI, I.N., SHAHID, M., NUSAIR KHAN, A. Hot Corrosion of Yttria-Stabilized Zirconia Coating, in a Mixture of Sodium Sulfate and Vanadium Oxide at 950 °C. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25, p. 567–579, 2016.
- [54] LI, S., LIU, Z.-G., OUYANG, J.-H. Hot Corrosion of (Sm<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x=0, 0.5, 1.0) Ceramics Against V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Molten Salt in Air at 800°C. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 9, p. 149–158, 2012.
- [55] JONES, R.L., WILLIAMS, C.E. Hot corrosion studies of zirconia ceramics. **Surface and Coatings Technology**, v. 32, p. 349–358, 1987.
- [56] LOGHMAN-ESTARKI, M.R., SHOJA RAZAVI, R., JAMALI, H. Effect of molten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salt on the corrosion behavior of micro- and nano-structured thermal sprayed SYSZ and YSZ coatings. **Ceramics International**, v. 42, p. 12825–12837, 2016.
- [57] SASAKI, K., BOHAC, P., GAUCKLER, L.J. Phase Equilibria in the System ZrO<sub>2</sub>-InO<sub>1.5</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 689–698, 1993.
- [58] SHEU, T.-S., XU, J., TIEN, T. Phase Relationships in the ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 2027–2032, 1993.
- [59] BERSANI, D., LOTTICI, P.P., RANGEL, G., RAMOS, E., PECCHI, G., GÓMEZ, R., LÓPEZ, T. Micro-Raman study of indium doped zirconia obtained by sol–gel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345-346, p. 116–119, 2004.
- [60] VAN SLUYTMAN, J.S., KRÄMER, S., TOLPYGO, V.K., LEVI, C.G. Microstructure evolution of ZrO<sub>2</sub>-YbTaO<sub>4</sub> thermal barrier coatings. **Acta Materialia**, v. 96, p. 133–142, 2015.
- [61] LI, P., CHEN, I.-W., PENNER-HAHN, J.E. Effect of Dopants on Zirconia

- Stabilization-An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 1289–1295, 1994.
- [62] RAGHAVAN, S., WANG, H., DINWIDDIE, R.B., PORTER, W.D., VABEN, R., STÖVER, D., MAYO, M.J. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, p. 431–437, 2004.
- [63] HUANG, X., WANG, D., LAMONTAGNE, M., MOREAU, C. Experimental study of the thermal conductivity of metal oxides co-doped yttria stabilized zirconia. **Materials Science and Engineering: B**, v. 149, p. 63–72, 2008.
- [64] RAGHAVAN, S., WANG, H., PORTER, W.D., DINWIDDIE, R.B., MAYO, M.J. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides. **Acta Materialia**, v. 49, p. 169–179, 2001.
- [65] SHEN, Y., LECKIE, R.M., LEVI, C.G., CLARKE, D.R. Low thermal conductivity without oxygen vacancies in equimolar YO<sub>1.5</sub>+TaO<sub>2.5</sub> and YbO<sub>1.5</sub>+TaO<sub>2.5</sub> stabilized tetragonal zirconia ceramics. **Acta Materialia**, v. 58, p. 4424–4431, 2010.
- [66] SHEN, Y., CLARKE, D.R. Resistance to Low-Temperature Degradation of Equimolar YO<sub>1.5</sub>-TaO<sub>2.5</sub> Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Ceramics in Air. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 2027, p. 2024–2027, 2010.
- [67] GUO, X. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the space-charge conduction of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, v. 99, p. 137–142, 1997.
- [68] KIM, D.-J., JUNG, H.-J., JANG, J.-W., LEE, H.-L. Fracture Toughness, Ionic Conductivity, and Low-Temperature Phase Stability of Tetragonal Zirconia Codoped with Yttria and Niobium Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 2309–2314, 1998.
- [69] BHATTACHAYA, A., SHKLOVER, V., KUNZE, K., STEURER, W. Effect of 7YSZ on the long-term stability of YTaO<sub>4</sub> doped ZrO<sub>2</sub> system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2897–2901, 2011.
- [70] BHATTACHARYA, A.K., SHKLOVER, V., STEURER, W., WITZ, G., BOSSMANN, H., FABRICHNAYA, O. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system: Experimental study and preliminary thermodynamic description. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 249–257, 2011.
- [71] KIM, D., TIEN, T.-Y. Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO<sub>2</sub> in the system ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 3061–3065, 1991.
- [72] KRÖGER, F.A., VINK, H.J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics**, v. 3, p. 307–

435, 1956.

- [73] FABRIS, S. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. **Acta Materialia**, v. 50, p. 5171–5178, 2002.
- [74] HO, S.-M. On the structural chemistry of zirconium oxide. **Materials Science and Engineering**, v. 54, p. 23–29, 1982.
- [75] LI, P., CHEN, I.-W., PENNER-HAHN, J.E. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 118–128, 1994.
- [76] SASAKI, K., SEIFERT, H.P., GAUCKLER, L.J. Electronic Conductivity of  $\text{In}_2\text{O}_3$  Solid Solutions with  $\text{ZrO}_2$ . **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, p. 2759–2768, 1994.
- [77] LU, H.-Y., CHEN, S.-Y. Sintering and compensation effect of donor- and acceptor-codoped 3mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ . **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 4791–4796, 1992.
- [78] KIM, D.-J. Effect of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{HfO}_2$  Alloying on the Transformability of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized Tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 115–120, 1990.
- [79] HILLERT, M. Thermodynamic Model of the Cubic Tetragonal Transition in Nonstoichiometric Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 2005–2006, 1991.
- [80] LI, P., CHEN, I.-W., PENNER-HAHN, J.E. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 118–128, 1994.
- [81] FOSCHINI, C.R., FILHO, O.T., JUIZ, S.A., SOUZA, A.G., OLIVEIRA, J.B.L., LONGO, E., LEITE, E.R., PASKOCIMAS, C.A., VARELA, J.A. On the stabilizing behavior of zirconia: A Combined experimental and theoretical study. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 1935–1941, 2004.
- [82] CHENG, Y.-B., THOMPSON, D.P. Role of Anion Vacancies in Nitrogen-Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 683–688, 1993.
- [83] LERCH, M., RAHAUSER, O. Subsolidus phase relationships in the  $\text{ZrO}_2$ -rich part of the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Zr}_3\text{N}_4$  system. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 1357–1363, 1997.
- [84] MOMMER, N., LEE, T., GARDNER, J. A. Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure. **Journal of Materials Research**, v. 15, p. 377–381, 2011.
- [85] ROY, S., GHOSE, J. Synthesis of stable nanocrystalline cubic zirconia.

- Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 1195–1203, 2000.
- [86] GARVIE, R.C. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, p. 1238–1243, 1965.
- [87] GARVIE, R.C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 218–224, 1978.
- [88] SRINIVASAN, R., WATKINS, T., HUBBARD, C., DAVIS, B.H. Sulfated Zirconia Catalysts. The Crystal Phases and Their Transformations. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 725–730, 1995.
- [89] MAHMOOD, Q., AFZAL, A., SIDDIQI, H.M., HABIB, A. Sol–gel synthesis of tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized by crystallite size and oxygen vacancies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 67, p. 670–674, 2013.
- [90] KESHMIRI, M., KESLER, O. Colloidal formation of monodisperse YSZ spheres: Kinetics of nucleation and growth. **Acta Materialia**, v. 54, p. 4149–4157, 2006.
- [91] MAYO, M.J. Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics. **Materials & Design**, v. 14, p. 323–329, 1993.
- [92] HSU, Y.-W., YANG, K.-H., CHANG, K.-M., YEH, S.-W., WANG, M.-C. Synthesis and crystallization behavior of 3mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) nanosized powders prepared using a simple co-precipitation process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 6864–6870, 2011.
- [93] MAMOTT, G.T., BARNES, P., TARLING, S.E., JONES, S.L., NORMAN, C.J. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 4054–4061, 1991.
- [94] SRINIVASAN, R., DE ANGELIS, R., DAVIS, B.H. Factors influencing the stability of the tetragonal form of zirconia. **Journal of Materials Research**, v. 1, p. 583–588, 1986.
- [95] HABERKO, K., CIESLA, A., PRON, A. Sintering behaviour of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels. **Ceramurgia International**, v. 1, p. 111–116, 1975.
- [96] CHANG, Y.-C., LEE, M.-C., KAO, W.-X., LIN, T.-N. Preparation of a Nanoscale/SOFC-Grade Yttria-Stabilized Zirconia Material: A Quasi-Optimization of the Hydrothermal Coprecipitation Process. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 5, p. 557–567, 2008.
- [97] CHUAH, G., JAENICKE, S., CHEONG, S., CHAN, K. The influence of

- preparation conditions on the surface area of zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, p. 267–284, 1996.
- [98] JAKUBUS, P., ADAMSKI, A., KURZAWA, M., SOJKA, Z. Texture of zirconia obtained by forced hydrolysis of  $ZrOCl_2$  solutions Influence of aging on thermal behavior. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 299–310, 2003.
- [99] SRINIVASAN, R., HARRIS, M.B., SIMPSON, S.F., DE ANGELIS, R.J., DAVIS, B.H. Zirconium oxide crystal phase: The role of the pH and time to attain the final pH for precipitation of the hydrous oxide. **Journal of Materials Research**, v. 3, p. 787–797, 1988.
- [100] SRINIVASAN, R., HUBBARD, C.R., CAVIN, O.B., DAVIS, B.H. Factors determining the crystal phases of zirconia powders: a new outlook. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 27–31, 1993.
- [101] NOH, H.-J., SEO, D.-S., KIM, H., LEE, J.-K.: Synthesis and crystallization of anisotropic shaped  $ZrO_2$  nanocrystalline powders by hydrothermal process. **Materials Letters**, v. 57, p. 2425–2431, 2003.
- [102] BOUTZ, M.M.R., OLDE SCHOLTENHUIS, R.J.M., WINNUBST, A.J.A., BURGGRAAF, A.J. A hydrothermal route for production of dense, nanostructured Y-TZP. **Materials Research Bulletin**, v. 29, p. 31–40, 1994.
- [103] CHUAH, G.K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Today**, v. 49, p. 131–139, 1999.
- [104] YIN, S.-F., XU, B.-Q. On the preparation of high-surface-area nano-zirconia by reflux-digestion of hydrous zirconia gel in basic solution. **Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 4, p. 277–81, 2003.
- [105] CHUAH, G.K., JAENICKE, S.: The preparation of high surface area zirconia - Influence of precipitating agent and digestion. **Applied Catalysis A: General**, v. 163, p. 261–273, 1997.
- [106] CHUAH, G. The Preparation of High-Surface-Area Zirconia II. Influence of Precipitating Agent and Digestion on the Morphology and Microstructure of Hydrous Zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 80–92, 1998.
- [107] SAGEL-RANSIJN, C.D., WINNUBST, A.J.A., KERKWIJK, B., BURGGRAAF, A.J., VERWEIJ, H. Production of defect-poor nanostructured ceramics of yttria-zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 831–841, 1997.
- [108] CLEARFIELD, A. The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconyl solutions. **Journal of Materials Research**, v. 5, p. 161–162, 1990.

- [109] DENKEWICZ, R.P., TENHUISEN, K.S., ADAIR, J.H. Hydrothermal crystallization kinetics of m-ZrO<sub>2</sub> and t-ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Research**, v. 5, p. 2698–2705, 1990.
- [110] HENRY, M., JOLIVET, J.P., LIVAGE, J. Aqueous Chemistry of Metal Cations : Hydrolysis , Condensation and Complexation. **Structure and Bonding**, v. 77, p. 153–206, 1992.
- [111] PETRUNIN, V.F., POPOV, V. V, TIMOFEEV, A.A. Synthesis of Nanocrystalline High-Temperature Zirconia Phases. **Inorganic Materials**, v. 40, p. 251–258, 2004.
- [112] LIN, J., DUH, J. Crystallite Size and Microstrain of Thermally Aged Low-Ceria- and Low-Yttria-Doped Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 853–860, 2005.
- [113] REZAEI, M., ALAVI, S.M., SAHEBDELFAAR, S., YAN, Z.-F., TEUNISSEN, H., JACOBSEN, J.H., SEHESTED, J. Synthesis of pure tetragonal zirconium oxide with high surface area. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 1228–1237, 2007.
- [114] TADOKORO, S.K., MUCCILLO, E.N.S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: síntese e caracterização. **Cerâmica**, v. 46, p. 230–237, 2000.
- [115] WOUDEBERG, F.C.M., SAGER, W.F.C., SIBELT, N.G.M., VERWEIJ, H. Dense nanostructured t-ZrO<sub>2</sub> coatings at low temperatures via modified emulsion precipitation. **Advanced Materials**, v. 13, p. 514–516, 2001.
- [116] KALISZEWSKI, M.S., HEUER, A.H. Alcohol interaction with zirconia powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 1504–1509, 1990.
- [117] MERCERA, P.D.L., VAN OMMEN, J.G., DOESBURG, E.B.M., BURGGRAAF, A.J., ROSS, J.R.H. Influence of ethanol washing of the hydrous precursor on the textural and structural properties of zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 4890–4898, 1992.
- [118] LLEWELLYN, P., MONTANARO, L., ROUQUÉROL, F. Investigation of the dehydration of Y-TZP gels by controlled transformation rate thermal analysis. **Solid State Ionics**, v. 95, p. 23–28, 1997.
- [119] VASYLKIV, O., SAKKA, Y. Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 2489–2494, 2001.
- [120] QIU, H., GAO, L., FENG, C., GUO, J., YAN, D. Preparation and characterization of nanoscale Y-TZP powder by heterogeneous azeotropic distillation. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 5508–5513, 1995.
- [121] READEY, M.J., LEE, R., HALLORAN, J.W., HEUER, A.H. Processing and

- sintering of ultrafine MgO-ZrO<sub>2</sub> and (MgO,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-ZrO<sub>2</sub> powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 1499–1503, 1990.
- [122] NAIR, J., NAIR, P., OMMEN, J.G., ROSS, J.R.H., BURGGRAAF, A.J. Effect of post-precipitation treatment on the pore-structure stability of sol-gel-derived lanthanum zirconate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 1487–1492, 1998.
- [123] DUH, J.G., WAN, J.U. Developments in highly toughened CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramic system. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 6197–6203, 1992.
- [124] PATIL, S.B., JENA, A.K., BHARGAVA, P. Influence of ethanol amount during washing on deagglomeration of Co-precipitated calcined nanocrystalline 3YSZ powders. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, p. E247–E257, 2013.
- [125] SHAN, H., ZHANG, Z. Preparation of nanometre-sized ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by heterogeneous azeotropic distillation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 713–717, 1997.
- [126] LUAN, W., GAO, L., GUO, J. Study on drying stage of nanoscale powder preparation. **Nanostructured Materials**, v. 10, p. 1119–1125, 1998.
- [127] CHANG-WEI, L., HAI-BO, Q., CHU-DE, F., TONG-GENG, X., XUE-HUA, Y., YUN-XIAN, C., JING-KUN, G. Investigation on the mechanism of n-butanol interaction with zirconia powder. **Thermochimica Acta**, v. 246, p. 99–105, 1994.
- [128] YAO, H.-C., WANG, X.-W., DONG, H., PEI, R.-R., WANG, J.-S., LI, Z.-J. Synthesis and characteristics of nanocrystalline YSZ powder by polyethylene glycol assisted coprecipitation combined with azeotropic-distillation process and its electrical conductivity. **Ceramics International**, v. 37, p. 3153–3160, 2011.
- [129] PANDEY, A.K., BISWAS, K.: Effect of agglomeration and calcination temperature on the mechanical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ). **Ceramics International**, v. 40, p. 14111–14117, 2014.
- [130] WANG, Z.L., FINLAY, W.H., PEPPLER, M.S., SWEENEY, L.G.: Powder formation by atmospheric spray-freeze-drying. **Powder Technology**, v. 170, p. 45–52, 2006.
- [131] KURAPOVA, O.Y., KONAKOV, V.G., GOLUBEV, S.N., USHAKOV, V.M., ARCHAKOV, I.Y. Cryochemical methods for manufacturing nanosized ceramics and ceramic precursor powders with low agglomeration degree : A review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 32, p. 112–132, 2012.
- [132] QIAN, L., ZHANG, H. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route

- for porous and micro-/nano-structured materials. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, p. 172–184, 2011.
- [133] DEVILLE, S., SAIZ, E., TOMSIA, A.P. Ice-templated porous alumina structures. **Acta Materialia**, v. 55, p. 1965–1974, 2007.
- [134] ZHENG, J., WINNUBST, L., FANG, S., SALAMON, D. Manipulation of Sintering Behavior by Initial Freeze Pressing an Aqueous Alumina Suspension. **Advanced Engineering Materials**, v. 13, p. 77–81, 2011.
- [135] MOUZON, J., ODÉN, M., TILLEMENT, O., JORAND, Y. Effect of Drying and Dewatering on Yttria Precursors with Transient Morphology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 3094–3100, 2006.
- [136] WANG, C.-L., HWANG, W.-S., CHU, H.-L., YEN, F.-L., HWANG, C.-Y., HSI, C.-S., LEE, H.-E., WANG, M.-C. Phase transformation and crystalline growth of 4 mol% yttria partially stabilized zirconia. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, p. 428–440, 2014.
- [137] TALLÓN, C., MORENO, R., NIETO, M.I. Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles by freeze drying. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, p. 324–334, 2009.
- [138] JITTARPORN, P., SIKONG, L., KOOPTARNOND, K., TAWEEPRED, W. Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO<sub>3</sub>. **Ceramics International**, v. 40, p. 13487–13495, 2014.
- [139] SUPOTHINA, S., SEEHARAJ, P., YORIYA, S., SRIYUDTHSAK, M. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. **Ceramics International**, v. 33, p. 931–936, 2007.
- [140] TORAYA, H., YOSHIMURA, M., SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by X-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. C–119–C–121, 1984.
- [141] TORAYA, H., YOSHIMURA, M., SŌMIYA, S. Quantitative Analysis of Monoclinic-Stabilized Cubic ZrO<sub>2</sub> Systems by X-Ray Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. C–183–C–184, 1984.
- [142] CHANG, Y., WANG, H., ZHU, Q., LUO, P., DONG, S. Theoretical calculation and analysis of ZrO<sub>2</sub> spherical nanometer powders. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 2, p. 21–25, 2013.
- [143] MORI, Y., KITANO, Y., MASAKI, T. X-ray Determination of Transformation Zone Size in Toughened Zirconia Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, p. C–322–C–324, 1988.
- [144] WILLIAMSON, G.K., HALL, W.H. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22–31, 1953.

- [145] MITTEMEIJER, E.J., WELZEL, U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 223, p. 552–560, 2008.
- [146] DELHEZ, R., KEIJSER, T.H., MITTEMEIJER, E.J. Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. **Fresenius Z Anal Chem**, v. 312, p. 1–16, 1982.
- [147] DE KEIJSER, T., MITTEMEIJER, E.J., ROZENDAAL, H.C.F. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 16, p. 309–316, 1983.
- [148] LUTTEROTTI, L., SCARDI, P. Simultaneous structure and size–strain refinement by the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 23, p. 246–252, 1990.
- [149] MONSHI, A. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 02, p. 154–160, 2012.
- [150] LARSON, A.C., VON DREELE, R.B. General Structure Analysis System (GSAS), 2004.
- [151] TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210–213, 2001.
- [152] THOMAS, G., GORINGE, M.J. Transmission electron microscopy of materials. John Wiley & Sons, United States of America (1979).
- [153] STADELMANN, P.A. EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. **Ultramicroscopy**, v. 21, p. 131–145, 1987.
- [154] STADELMANN, P. Image analysis and simulation software in transmission electron microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 9, p. 60–61, 2003.
- [155] ANDREWS, K.W., DYSON, D.J., KEOWN, S.R. Indexing polycrystalline and single-crystal patterns. In: Interpretation of Electron Diffraction Patterns. pp. 14–40 Springer US, Boston, MA, 1967.
- [156] KONTOYANNIS, C.G., ORKOULA, M. Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 5316–5320, 1994.
- [157] GHOSH, A., SURI, A.K., PANDEY, M., THOMAS, S., RAMA MOHAN, T.R., RAO, B.T. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. **Materials Letters**, v. 60, p. 1170–1173, 2006.

- [158] LI, C., LI, M. UV Raman spectroscopic study on the phase transformation of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 301–308, 2002.
- [159] KONTOYANNIS, C.G., CAROUNTZOS, G. Quantitative Determination of the Cubic-to-Monoclinic Phase Transformation in Fully Stabilized Zirconias by Raman Spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 2191–2194, 1994.
- [160] PERRY, C.H., LIU, D.-W., INGEL, R.P. Phase Characterization of Partially Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, p. C–184–C–187, 1985.
- [161] ŠTEFANIĆ, G., MUSIĆ, S., POPOVIĆ, S., SEKULIĆ, A. FT-IR and laser Raman spectroscopic investigation of the formation and stability of low temperature t- $\text{ZrO}_2$ . **Journal of Molecular Structure**, v. 408-409, p. 391–394, 1997.
- [162] ANASTASSAKIS, E., PAPANICOLAOU, B., ASHER, I.M. Lattice dynamics and light scattering in Hafnia and Zirconia. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 36, p. 667–676, 1975.
- [163] FEINBERG, A., PERRY, C.H. Structural disorder and phase transitions in  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 42, p. 513–518, 1981.
- [164] REDDY, B.M., CHOWDHURY, B. Dispersion and Thermal Stability of  $\text{MoO}_3$  on  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  Mixed Oxide Support. **Journal of Catalysis**, v. 179, p. 413–419, 1998.
- [165] REDDY, B.M., REDDY, V.R. Influence of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , and  $\text{WO}_3$  on the stability of  $\text{ZrO}_2$ -tetragonal phase. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 763–765, 2000.
- [166] SCHEITHAUER, M., GRASSELLI, R.K., KNÖZINGER, H. Genesis and Structure of  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  Solid Acid Catalysts. **Langmuir**, v. 14, p. 3019–3029, 1998.
- [167] WANG, H., LI, G., XUE, Y., LI, L. Hydrated surface structure and its impacts on the stabilization of t- $\text{ZrO}_2$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 2790–2797, 2007.
- [168] RYU, J.-H., KIL, H.-S., SONG, J.-H., LIM, D.-Y., CHO, S.-B. Glycothermal synthesis of 3mol% yttria stabilized tetragonal  $\text{ZrO}_2$  nano powders at low temperature without mineralizers. **Powder Technology**, v. 221, p. 228–235, 2012.
- [169] SHUKLA, S., SEAL, S., VIJ, R., BANDYOPADHYAY, S., RAHMAN, Z. Effect of Nanocrystallite Morphology on the Metastable Tetragonal Phase Stabilization in Zirconia. **Nano Letters**, v. 2, p. 989–993, 2002.

- [170] SARKAR, D., MOHAPATRA, D., RAY, S., BHATTACHARYYA, S., ADAK, S., MITRA, N. Synthesis and characterization of sol–gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder. **Ceramics International**, v. 33, p. 1275–1282, 2007.
- [171] ZOU, Z., YE, J., ARAKAWA, H.: Structural properties of InNbO<sub>4</sub> and InTaO<sub>4</sub> correlation with photocatalytic and photophysical properties. **Chemical Physics Letters**, v. 332, p. 271–277, 2000.
- [172] WONGSAENMAI, S., YIMNIRUN, R., ANANTA, S. Influence of calcination conditions on phase formation and particle size of indium niobate powders synthesized by the solid-state reaction. **Journal of Materials Science**, v. 61, p. 2426–2429, 2007.
- [173] HANNINK, R.H.J., KELLY, P.M., MUDDLE, B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 461–487, 2004.
- [174] JIN, X.-J. Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, p. 313–318, 2005.
- [175] KELLY, J.R., DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials**, v. 24, p. 289–98, 2008.
- [176] ZOU, Z., YE, J., SAYAMA, K., ARAKAWA, H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. **Nature**, v. 414, p. 625–7, 2001.
- [177] STUBICAN, V.S. High-Temperature Transitions in Rare-Earth Niobates and Tantalates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, p. 55–58, 1964.
- [178] ROOKSBY, H.P., WHITE, E.A.D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxides with niobia and tantalum. **Acta Crystallographica**, v. 16, p. 888–890, 1963.
- [179] KIM, D. Phase transformations of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped tetragonal zirconia during low temperature aging in air. **Solid State Ionics**, v. 80, p. 67–73, 1995.
- [180] KIM, D., BECHER, P.F., HUBBARD, C.R. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Alloying on Thermal Expansion Anisotropy of 2 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 2904–2908, 1993.
- [181] YAMANA, T., ARIMA, T., YOSHIHARA, T., INAGAKI, Y., IDEMITSU, K. Oxygen diffusion in niobia-doped zirconia as surrogate for oxide film on Zr–Nb alloy: AC impedance analysis. **Journal of Nuclear Materials**, v. 443, p. 608–613, 2013.

- [182] YANG, S. Sintering behavior of Y-doped ZrO<sub>2</sub> ceramics: the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition. **Solid State Ionics**, v. 172, p. 413–416, 2004.
- [183] PETITJEAN, J.E., KEARSEY, R.M., HUANG, X. On the thermodynamics and microstructure of variably cooled and co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for application to thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 1843–1849, 2010.
- [184] PETITJEAN, J.E., HUANG, X., KEARSEY, R.M. Fracture toughness K<sub>IC</sub> analysis of Co-doped 7YSZ. **Materials Science and Technology**, v. 27, p. 1606–1609, 2011.
- [185] LERCH, M., LERCH, J. Nitrogen incorporation into Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-containing zirconia ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 1454–1456, 1997.
- [186] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751–767, 1976.
- [187] CHANG, L.L.Y., SCROGER, M.G., PHILLIPS, B. Condensed Phase Relations in the Systems ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>-WO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, p. 211–215, 1967.
- [188] GALLARDO-AMORES, J.M., AMADOR, U., MORÁN, E., ALARIO-FRANCO, M.Á. XRD study of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> versus temperature and pressure. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, p. 123–129, 2000.
- [189] SIVASUBRAMANIAN, V., RAVINDRAN, T.R., NITHYA, R., ARORA, A.K. Structural phase transition in indium tungstate. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 387, 2004.
- [190] BAIZ, T.I., HEINRICH, C.P., BANEK, N.A., VIVEKENS, B.L., LIND, C. In-situ non-ambient X-ray diffraction studies of indium tungstate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 187, p. 195–199, 2012.
- [191] RICHARD, A.P., EDWARDS, D.D. Subsolidus phase relations and crystal structures of the mixed-oxide phases in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 2740–2748, 2004.
- [192] DABNEY, W.S., ANTOLINO, N.E., LUISI, B.S., RICHARD, A.P., EDWARDS, D.D. Sol-gel deposition and characterization of In<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> thin films. **Thin Solid Films**, v. 411, p. 192–197, 2002.
- [193] BURNS, R.P., DEMARIA, G., DROWART, J., INGRAM, M.G. Mass Spectrometric Investigation of the Vaporization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, p. 1035–1036, 1963.
- [194] LOPATIN, S.I., PANIN, A.I., SHUGUROV, S.M. Stability and structures of gaseous In<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, In<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and In<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. **Dalton transactions**, v. 42, p.

8339–46, 2013.

- [195] SPOLITI, M., BENCIVENNI, L., CESARO, S.N., TEGHIL, R., MALTESE, M. Infrared spectra of matrix-isolated gaseous ternary oxides. **Journal of Molecular Structure**, v. 74, p. 297–299, 1981.
- [196] SCHULZ, U. Phase Transformation in EB-PVD Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings during Annealing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 904–910, 2000.
- [197] BENEDETTI, A., FAGHERAZZI, G., PINNA, F. Preparation and Structural Characterization of Ultrafine Zirconia Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 467–469, 1989.
- [198] JIANG, X., LIU, C., LIU, M., ZHU, H. Influence of heat treatment on nanocrystalline zirconia powder and plasma-sprayed thermal barrier coatings. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. 2272–2280, 2010.
- [199] LIANG, B., DING, C., LIAO, H., CODDET, C. Phase composition and stability of nanostructured 4.7 wt.% yttria-stabilized zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4549–4556, 2006.
- [200] FREVEL, L.K., NORTH, P.P. Single Wave-Length X-Rays for Powder Diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 21, p. 1038, 1950.
- [201] HOHNKE, D.K. Ionic conductivity of  $Zr_{1-x}In_xO_{2-x}$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 41, p. 777–784, 1980.
- [202] RINGUEDÉ, A., MOUROT, P., LUGANO, C.A., BADOT, J, C., CASSIR, M. Elaboration, Characterisation and Electrical Properties of  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  Compounds with Different Compositions for Intermediate Temperature SOFC. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 9, p. 201–208, 2006.
- [203] ZHOU, Y., LEI, T.-C., SAKUMA, T. Diffusionless Cubic-to-Tetragonal Phase Transition and Microstructural Evolution in Sintered Zirconia-Yttria Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 633–640, 1991.
- [204] HWANG, S., CHEN, I. Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 3269–3277, 1990.
- [205] ZHAO, B.Y., XU, X.P., MA, H.R., SUN, D.H., GAO, J.M. Monolayer dispersion of oxides and salts on surface of  $ZrO_2$  and its application in preparation of  $ZrO_2$ -supported catalysts with high surface areas. **Catalysis Letters**, v. 45, p. 237–244, 1997.

- [206] VALIGI, M., CIMINO, A., CORDISCHI, D., DEROSI, S., FERRARI, C., FERRARIS, G., GAZZOLI, D., INDOVINA, V., OCCHIUZZI, M. Molybdenum (VI) interaction with zirconia surface and its influence on the crystallization and sintering. **Solid State Ionics**, v. 63-65, p. 136–142, 1993.
- [207] VALIGI, M., CIMINO, A., GAZZOLI, D., MINELLI, G. The influence of additives ( $C^{1-}$ ,  $ReO_4^-$ ,  $Ti^{(IV)}$ ) on some properties of  $ZrO_2$ . **Solid State Ionics**, v. 32-33, p. 698–705, 1989.
- [208] CURRY, N., JANIKOWSKI, W., PALA, Z., VILÉMOVÁ, M., MARKOCSAN, N. Impact of Impurity Content on the Sintering Resistance and Phase Stability of Dysprosia- and Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 23, p. 160–169, 2014.
- [209] LI, S., ZHOU, H., JIN, C., FENG, N., LIU, F., DENG, F., WANG, J.-Q., HUANG, W., XIAO, L., FAN, J. Formation of Subnanometer Zr- $WO_x$  Clusters within Mesoporous W–Zr Mixed Oxides as Strong Solid Acid Catalysts for Friedel–Crafts Alkylation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 6283–6290, 2014.
- [210] SMOLIK, G.R., PETTI, D.A., SCHUETZ, S.T. Oxidation and volatilization of TZM alloy in air. **Journal of Nuclear Materials**, v. 283-287, p. 1458–1462, 2000.
- [211] SOLAK, N., USTEL, F., URGEN, M., AYDIN, S., ÇAKIR, A.F. Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, p. 713–719, 2003.
- [212] TOLMACHEV, S.M., RAMBIDI, N.G. Electron-diffraction investigation of the structure of indium molybdate molecules in the gas phase. **Journal of Structural Chemistry**, v. 12, p. 185–189, 1971.
- [213] KHARTON, V.V., MARQUES, F.M.B., ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 135–149, 2004.
- [214] JONES, R.L. Scandia-stabilized zirconia for resistance to molten vanadate-sulfate corrosion. **Surface and Coatings Technology**, v. 39-40, p. 89–96, 1989.
- [215] JONES, R.L., MESS, D. Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 94–101, 1996.
- [216] JONES, R.L., REIDY, R.F., MESS, D. Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 70–76, 1996.
- [217] ANEZIRIS, C.G., PFAFF, E.M., MAIER, H.R. Fine grained Mg–PSZ ceramics with titania and alumina or spinel additions for near net shape steel

- processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1729–1737, 2000.
- [218] BAJPAI, P., DAS, A., BHATTACHARYA, P., MADAYI, S., KULKARNI, K., OMAR, S. Hot Corrosion of Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings and the Role of Mg Inhibitor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 2655–2661, 2015.
- [219] MATSUZAWA, M., ABE, M., HORIBE, S., SAKAI, J. The effect of reduction on the mechanical properties of CeO<sub>2</sub> doped tetragonal zirconia ceramics. **Acta Materialia**, v. 52, p. 1675–1682, 2004.
- [220] CUTLER, R.A., MAYHEW, R.J., PRETTYMAN, K.M., VIRKAR, A. V. High-Toughness Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Improved Hardness and Strength. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 179–186, 1991.
- [221] LIN, J.-D., DUH, J.-G.: Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 253–261, 2003.
- [222] MURATORE, C., VOEVODIN, A.A., HU, J.J., JONES, J.G., ZABINSKI, J.S. Growth and characterization of nanocomposite yttria-stabilized zirconia with Ag and Mo. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 1549–1554, 2005.
- [223] LIU, Z.-G., GAO, S., OUYANG, J.-H., XIA, X.-L. Influence of MoO<sub>3</sub> doping on structure and electrical conductivity of defect fluorite-type Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, p. 868–871, 2010.
- [224] BRAHIM, C., CHAUVEAU, F., RINGUEDÉ, A., CASSIR, M., PUTKONEN, M., NIINISTÖ, L. ZrO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layers with gradual ionic to electronic composition synthesized by atomic layer deposition for SOFC applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 760, 2009.
- [225] TURRILLAS, X., SELLARS, A., STEELE, B. Oxygen ion conductivity in selected ceramic oxide materials. **Solid State Ionics**, v. 28-30, p. 465–469, 1988.
- [226] WANG, Z., CHEN, Z.Q., WANG, S.J. Effect of defect associate on the electrical properties of Nb-doped yttrium-stabilized zirconium. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 1275–1278, 2000.
- [227] LEE, J. Phase relationship and electrical conductivity in the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>0.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>O<sub>1.75</sub> system. **Solid State Ionics**, v. 139, p. 197–203, 2001.
- [228] GUO, X., WANG, Z. Effect of niobia on the defect structure of yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 237–240, 1998.
- [229] IRVINE, J.T.S., SINCLAIR, D.C., WEST, A.R. Electroceramics:

- Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, p. 132–138, 1990.
- [230] LEONI, M., JONES, R.L., SCARDI, P. Phase stability of scandia–yttria-stabilized zirconia TBCs. **Surface and Coatings Technology**, v. 108–109, p. 107–113, 1998.
- [231] LI, Q.-L., CUI, X.-Z., LI, S.-Q., YANG, W.-H., WANG, C., CAO, Q. Synthesis and Phase Stability of Scandia, Gadolinia, and Ytterbia Co-doped Zirconia for Thermal Barrier Coating Application. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 24, p. 136–143, 2015.
- [232] GUO, L., LI, M., YE, F. Phase stability and thermal conductivity of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=La, Nd, Gd, Yb) and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramics. **Ceramics International**, v. 42, p. 7360–7365, 2016.
- [233] SUN, L., GUO, H., PENG, H., GONG, S., XU, H. Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, p. 440–445, 2013.
- [234] BRANDON, J.R., TAYLOR, R. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 46, p. 75–90, 1991.
- [235] KONDOH, J., KIKUCHI, S., TOMII, Y., ITO, Y. Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia. II. A Study of the Effect of the Microstructure on Conductivity. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, p. 1536–1550, 1998.
- [236] BRANDON, J.R., TAYLOR, R. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings Part II . Zirconia - ceria alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 46, p. 91–101, 1991.
- [237] BALLARD, J.D., DAVENPORT, J., LEWIS, C., NELSON, W., DOREMUS, R.H., SCHADLER, L.S. Phase Stability of Thermal Barrier Coatings Made From 8 wt.% Yttria Stabilized Zirconia: A Technical Note. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 12, p. 34–37, 2003.
- [238] REBOLLO, N.R., FABRICHNAYA, O., LEVI, C.G. Phase stability of Y + Gd Co-Doped Zirconia. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 94, p. 163–170, 2003.
- [239] ECHIGOYA, J., SUTO, H.: Microstructure of ZrO<sub>2</sub>-2.5mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8.5mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in directionally solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectic. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, p. 949–950, 1986.
- [240] BUTZ, B., KRUSE, P., STÖRMER, H., GERTHSEN, D., MÜLLER, A., WEBER, A., IVERS-TIFFÉE, E.: Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 3275–3284, 2006.

- [241] KONDOH, J., KIKUCHI, S., TOMII, Y., ITO, Y. Aging and composition dependence of electron diffraction patterns in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$ : Relationship between crystal structure and conductivity. **Physica B: Condensed Matter**, v. 262, p. 177–189, 1999.
- [242] GARCÍA-MARTÍN, S., FAGG, D.P., IRVINE, J.T.S. Characterization of Diffuse Scattering in Yttria-Stabilized Zirconia by Electron Diffraction and High-Resolution Transmission Electron Microscopy. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 5933–5938, 2008.
- [243] CIACCHI, F.T., BADWAL, S.P.S., DRENNAN, J. The system  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ : Phase characterisation by XRD, TEM and optical microscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 7, p. 185–195, 1991.
- [244] TERNER, M.R., SCHULER, J.A., MAI, A., PENNER, D. On the conductivity degradation and phase stability of solid oxide fuel cell (SOFC) zirconia electrolytes analysed via XRD. **Solid State Ionics**, v. 263, p. 180–189, 2014.
- [245] KONDOH, J. Origin of the hump on the left shoulder of the X-ray diffraction peaks observed in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -fully and partially stabilized  $\text{ZrO}_2$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, p. 270–282, 2004.
- [246] BAQUE, L.C., JORGENSEN, P.S., ZHANG, W., HANSEN, K. V., SOGAARD, M. Effect of Aging on the Electrochemical Performance of LSM-YSZ Cathodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, p. F971–F981, 2015.
- [247] TSIPAS, S. A. Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 61–72, 2010.
- [248] BALAKRISHNAN, N., TAKEUCHI, T., NOMURA, K., KAGEYAMA, H., TAKEDA, Y. Aging Effect of 8 mol% YSZ Ceramics with Different Microstructures. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, p. A1286–A1291, 2004.
- [249] RUHLE, M., MA, L.T., WUNDERLICH, W., EVANS, A.G. TEM Studies on Phases and Phase Stabilities of Zirconia Ceramics. **Physica B**, v. 150, p. 86–98, 1988.
- [250] GE, Q.L., LEI, T.C., MAO, J.F., ZHOU, Y. In situ transmission electron microscopy observations of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of zirconia in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (2 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) composite. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, p. 819–822, 1993.
- [251] SUZUKI, S., TANAKA, M., ISHIGAME, M. Structural Studies on  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  System by Electron Diffraction and Electron Microscopy I. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 24, p. 401–410, 1985.

- [252] ALLPRESS, J.G., ROSSELL, H.J. A microdomain description of defective fluorite-type phases  $\text{Ca}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-x}$  (M =Zr, Hf;  $x = 0.1-0.2$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 15, p. 68–78, 1975.
- [253] HUDSON, B., MOSELEY, P.T.: On the extent of ordering in stabilized zirconia. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 19, p. 383–389, 1976.
- [254] YASHIMA, M., SASAKI, S., KAKIHANA, M., YAMAGUCHI, Y., ARASHI, H., YOSHIMURA, M.: Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal–cubic phase boundary in  $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$  solid solutions. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 50, p. 663–672, 1994.
- [255] MILLER, R.A., SMIALEK, J.L., GARLICK, R.G. Phase Stability in Plasma-Sprayed, Partially Stabilized Zirconia-Yttria. In: *Advances in Ceramics, Vol. 3: Science and Technology of Zirconia*. pp. 241–253 The American Ceramics Society, Columbus, OH, 1982.
- [256] SVERDRUP, E.F., ARCHER, D.H., GLASSER, A.D. Stannic Oxide and Indium Oxide Films as Air Electrodes for High Temperature Coal Reacting Fuel Cells. In: Baker, B.S. (ed.) *Fuel Cell Systems-II*. pp. 301–314 American Chemical Society, Washington, D. C., 1969.
- [257] DE WIT, J.H.W. The High Temperature Behavior of  $\text{In}_2\text{O}_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 13, p. 192–200, 1975.
- [258] SUNDE, T.O.L., EINARSRUD, M.-A., GRANDE, T. Solid state sintering of nanocrystalline indium tin oxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 565–574, 2013.
- [259] LAMOREAUX, R.H., HILDENBRAND, D.L., BREWER, L. High-Temperature Vaporization Behavior of Oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 16, p. 419–443, 1987.
- [260] NADAUD, N., NANOT, M., BOCH, P. Sintering and Electrical Properties of Titania- and Zirconia-Containing  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO) Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 843–846, 1994.
- [261] BOYSEN, H., FREY, F., VOGT, T. Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 47, p. 881–886, 1991.
- [262] GARVIE, R.C., GOSS, M.F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 1253–1257, 1986.
- [263] MITSUHASHI, T., ICHIHARA, M., TATSUKE, U. Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . **Journal of the American**

**Ceramic Society**, v. 57, p. 97–101, 1974.

- [264] MURASE, Y., KATO, E. Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of  $ZrO_2$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, p. 196–200, 1983.
- [265] CHRASKA, T., KING, A.H., BERNDT, C.C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. **Materials Science and Engineering: A**, v. 286, p. 169–178, 2000.
- [266] JI, Z., RIGSBEE, J.M. Growth of Tetragonal Zirconia Coatings by Reactive Sputter Deposition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 2841–2844, 2001.



## APÊNDICE A

A estabilização da fase metaestável tetragonal na zircônia não dopada é muitas vezes considerada como um fenômeno unicamente relacionado ao tamanho dos cristalitos. Este efeito do tamanho de cristalitos foi proposto por Garvie [86,87], que reportou como o tamanho dos cristalitos afetam a estabilização dos polimorfos de alta temperatura na zircônia. A sua teoria propõe que cristais de zircônia – em temperaturas menores que 1017 °C onde ocorre habitualmente a transição  $t \leftrightarrow m$  [261] – apresentam simetria tetragonal apenas se existirem em tamanhos inferiores a um certo tamanho crítico. Por cálculos termodinâmicos, a estabilização da fase tetragonal a temperatura ambiente foi atribuída ao excesso de energia superficial no polimorfo tetragonal, sendo que, quanto menor o tamanho dos cristalitos, maior será a tensão superficial que reflete em um aumento na pressão interna no cristal. Esta pressão é responsável pela estabilização dos polimorfos da zircônia, sem qualquer dependência de cátions estabilizadores.

Para determinar o tamanho crítico que estabiliza a zircônia tetragonal, Garvie [86,87] aplicou formalismos termodinâmicos na modelagem da energia livre para cristais de zircônia isolados, esféricos, com energia superficial constante e nenhuma força externa aplicada [262], sendo que para estas restrições, a energia livre total (G) da partícula pode ser expressa por:

$$G = \frac{4}{3} \pi r^3 \psi + 4 \pi r^2 \gamma \quad (\text{A.1})$$

Onde (r) é o raio da partícula, ( $\psi$ ) a energia livre por unidade de volume de um cristal de raio infinito e ( $\gamma$ ) a energia livre superficial da partícula. Para a transformação  $t \rightarrow m$ , a diferença de energia livre relacionada a mudança entre os dois polimorfos é:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (\psi' - \psi) + 4 \pi r^2 (\gamma' - \gamma) \quad (\text{A.2})$$

Onde os símbolos com apóstrofo se referem as propriedades da fase tetragonal. Se o tamanho de partículas é reduzido para algum tamanho crítico ( $r_c$ ) em que ( $\Delta G$ ) é igual a zero, o polimorfo tetragonal existirá, se:

$$r_c = -3 \frac{(\gamma' - \gamma)}{(\psi' - \psi)} \quad (\text{A.3})$$

Desenvolvendo uma expansão em série da energia livre por unidade de volume sobre a temperatura de transformação em um cristal infinito chega-se:

$$r_c = -3 \frac{(\gamma' - \gamma)}{q \left( 1 - \frac{T}{T_b} \right)} \quad (\text{A.4})$$

Onde ( $q$ ) é o calor da transformação  $t \rightarrow m$ , ( $T_b$ ) é a temperatura de transformação em um cristal infinito e ( $T$ ) é uma temperatura abaixo da temperatura de transformação observada em um cristal infinito. De acordo com a Equação A.4, a estabilização da fase tetragonal pode ser atribuída apenas a um efeito negativo na diferença de energia superficial entre as duas fases [263]. Aplicando dados termodinâmicos recentes, Rezaei et al. [113] encontraram um tamanho crítico igual a 9,6 nm para a transformação  $t \rightarrow m$  a temperatura ambiente em casos de partículas isoladas. Porém, para nanopartículas de zircônia em um sistema real, os autores propõem que devem ser consideradas as modificações nas propriedades termodinâmicas devido a aglomeração entre os nanocristais, devendo, neste caso, ser considerado um tamanho crítico de 33,2 nm.

Um número significativo de pesquisas têm reportado resultados em concordância com a teoria de Garvie [86,87] quanto à existência de um tamanho crítico de cristalito para estabilização da fase tetragonal da zircônia. Murase e Kato [264] investigaram a relação entre crescimento dos cristalitos e a transformação  $t \rightarrow m$  e concluíram que a transformação  $t \rightarrow m$  está relacionada ao crescimento dos cristalitos acima do tamanho crítico e conseqüente diminuição da diferença entre a energia superficial dos cristais de zircônia nas fases tetragonal e monoclinica. Chraska et al. [265] também desenvolveram

estudos experimentais para observação da teoria de Garvie [86,87]. Os autores sintetizaram pós nanocristalinos de zircônia não dopada, e observaram inicialmente apenas a existência de simetria tetragonal após a síntese com tamanhos de partículas < 14 nm, em concordância com o estabelecido pela teoria do tamanho crítico [113]. Nesta pesquisa, o tratamento térmico nos pós de zircônia tetragonal a 500 °C levou a formação de 5 %vol. de fase monoclinica e aumento do tamanho dos cristalitos para até 18 nm. Com posterior tratamento a 900 °C, foi observado a formação de aproximadamente 70 %vol. de fase monoclinica (Figura A.1). Os autores sugerem que o aquecimento resultou na coalescência dos cristalitos levando a extensiva formação de fase monoclinica, sendo que qualquer coalescência dos cristalitos acima de certo valor crítico – por volta de 18 nm neste trabalho – foi responsável pela transformação  $t \rightarrow m$ . Os autores concluíram que a estabilidade da fase tetragonal é derivada majoritariamente de aspectos relativos à energia superficial dos cristalitos de zircônia menores que o tamanho crítico.

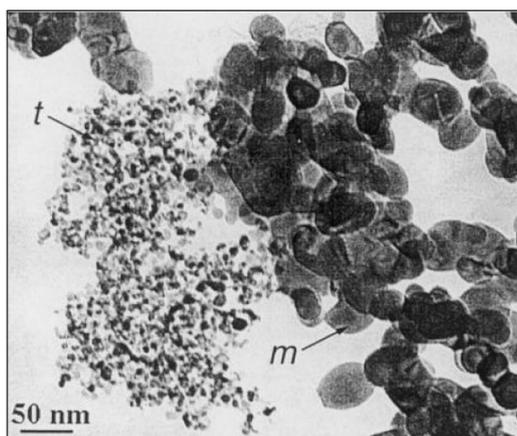


Figura A.1 Imagens obtidas por MET de partículas de zircônia calcinadas a 900 °C por 1 h, onde a existência dos polimorfos com um efeito do tamanho dos cristalitos pode ser observada. Publicado por Chraska et al. [265].

Mais evidências sobre a existência de um limite de tamanho de cristalitos abaixo da qual a fase tetragonal é estável foram reportadas por Ji e Rigsbee [266]. Os autores sintetizaram nanocristais de zircônia por meio de deposição

reativa por *bias-sputtering*. Foi detectado apenas fase tetragonal em partículas com tamanho de 20 nm, enquanto cristaltos com tamanho de 84 nm apresentaram simetria monoclinica. A existência de simetria monoclinica nos filmes depositados foi atribuída ao tamanho de cristalito superior ao determinado pela teoria do tamanho crítico. Noh et al. [101] prepararam pós nanocristalinos de zircônia por processos hidrotermais, e relataram que durante o tratamento hidrotermal dos géis, os pós derivados do tratamento a 150 °C eram formados apenas por cristaltos de 15 nm de fase tetragonal. No entanto, os pós preparados a 250 °C eram monoclinicos com alguns cristais chegando a até 1 µm de comprimento. Os autores interpretaram estes resultados sugerindo que o aumento da temperatura de reação resultou no aumento no tamanho dos cristaltos acima do tamanho crítico.

## ANEXO A

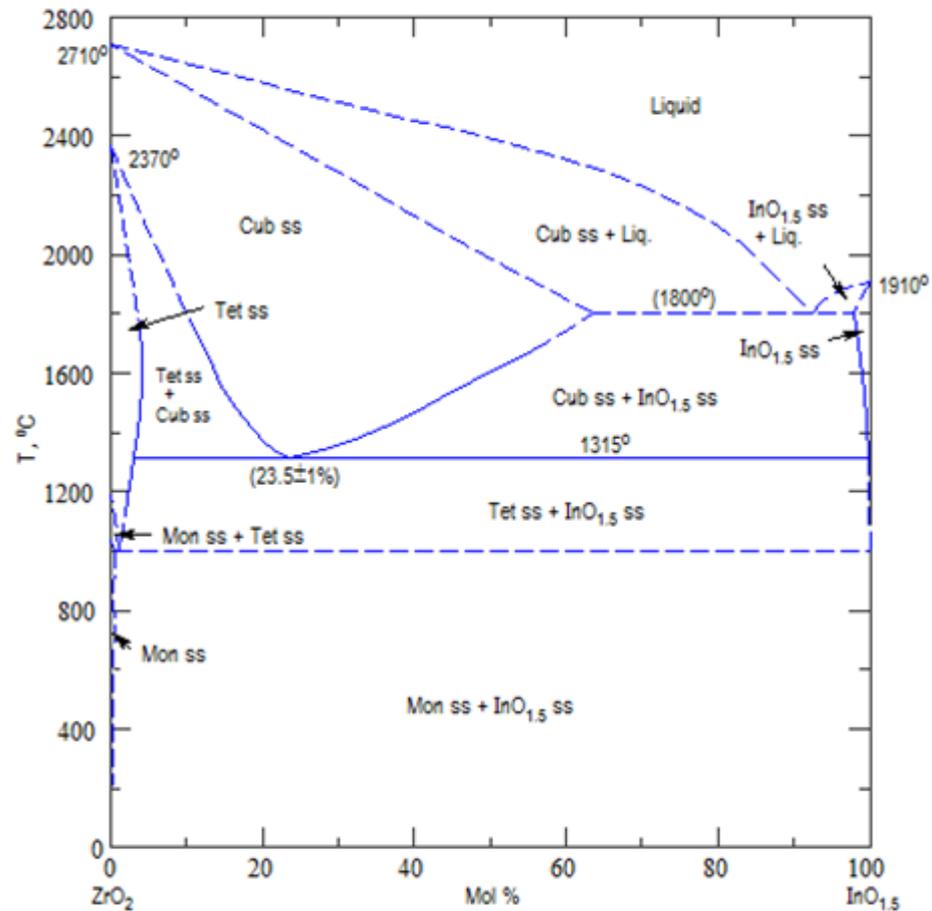


Figura A.2 Diagrama de fases do sistema ZrO<sub>2</sub>-InO<sub>1.5</sub>. Este diagrama foi construído experimentalmente com análises entre 800 a 1700 °C. Mon ss = solução sólida de ZrO<sub>2</sub> monoclinica; Tet ss = solução sólida de ZrO<sub>2</sub> tetragonal; Cub ss = solução sólida de ZrO<sub>2</sub> cúbica; InO<sub>1.5</sub> ss = solução sólida de InO<sub>1.5</sub> cúbica. Publicado por Sasaki et al. [57].