

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

**ELETRÓLITOS SÓLIDOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS: OBTENÇÃO
E CARACTERIZAÇÃO VISANDO APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA**

Fábio Coutinho Antunes

São Carlos
2016

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

**ELETRÓLITOS SÓLIDOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS: OBTENÇÃO
E CARACTERIZAÇÃO VISANDO APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA**

Fábio Coutinho Antunes

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

Orientadora: Dr^a. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Coorientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andretta

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2016

DEDICATÓRIA

À minha família, Deus e aos amigos do LaPCEC e em especial à minha orientadora Prof^a. Dr^a. Dulcina P. F. de Souza

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2010).

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2006).



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 Fabio Coutinho Antunes, realizada em 04/03/2016:

Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira, de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Pedro Iris Paulin Filho
UFSCar

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
USP

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

Deus, por me ajudar nos momentos difíceis para prosseguir na realização deste trabalho, iluminando meus passos.

Aos meus pais por me apoiarem ao longo dos anos. Agradeço por acreditarem em mim.

A minha orientadora Dulcina e co-orientador Marcello, por acreditarem e incentivarem o meu trabalho, pela paciência, amizade e auxílio incondicional presentes ao longo de todos esses anos que trabalhamos juntos. Muito Obrigado!

Aos amigos do LAPCEC, Lúcia, Macambira, Raphael Fortes, Daisy, Juliane, Rafael Bonacin, Élcio, Kethlinn e em especial ao Celso Goulart, Leonardo Wendler, Edson César e Huyrá. Obrigado pelos momentos de alegria e pela convivência solidária ao compartilhar todos os momentos difíceis em laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da UFSCar e aos secretários Fernando, Marcelo e Geraldo pelo apoio e colaboração e em especial ao Coordenador do PPGCEM Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr. Aos técnicos Walter, Binotto e Zé e funcionários André, Leine e Malu do DEMA. Agradecimento especial ao Vitor, Renato, Leandro, Helena, Diego, Fernando Henrique, Fernando Yoshio, Michelle, Manoel e Ana do LCE pela grande colaboração na análise estrutural e microestrutural.

Agradeço ao Prof. Dr. Conrado Afonso e ao LNNANO pelo inestimável auxílio na caracterização por TEM. Agradeço também ao Prof. Dr. Pedro Íris e à Prof^a. Dr^a. Âna Cândida pela disponibilização incondicional de seus laboratórios.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À assistente social dos DeSS Evelylyn Aparecida Espínola e ao psicólogo André Luis Masiero pelo apoio nos momentos difíceis.

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

RESUMO

A redução das emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera visando controlar o aquecimento global é uma necessidade urgente plenamente aceita pela comunidade internacional. Os materiais cerâmicos tem uma participação importante nas possíveis soluções deste problema com destaque para a zircônia estabilizada com 8%mol de ítria (8YSZ). Este material é o estado da arte no uso como eletrólito de célula a combustível de alta temperatura. Contudo, apresenta uma deficiência devido a sua condutividade iônica não ser suficientemente alta para viabilizar a operação da célula em temperatura em torno de 600°C, considerada ideal para o dispositivo ser tecnologicamente viável, isto é, ser eficiente e ter longo tempo de vida. O objetivo deste trabalho foi investigar o papel de tensões mecânicas em eletrólitos compósitos com a fase 8YSZ majoritária visando obter cerâmica com microestrutura peculiar e, por consequência, mais condutiva que a convencional. Para tanto, foram investigados: *i*) compósito homogêneo formado por uma fase monocristalina de 8YSZ dispersa e orientada em uma matriz policristalina da mesma fase 8YSZ; *ii*) compósito heterogêneo formado por uma fase monocristalina de Al₂O₃ (safira) dispersa e orientada em uma matriz policristalina de 8YSZ e *iii*) compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas de 8YSZ e Al₂O₃ policristalinos sobre substratos monocristalino e policristalino de Al₂O₃. Todos os sistemas analisados apresentaram condutividade elétrica superior àquela obtida para 8YSZ com microestrutura convencional. Destaque deve ser feito ao compósito homogêneo com fibra monocristalina 8YSZ orientada em matriz policristalina 8YSZ que apresentou condutividade elétrica 18 vezes maior que a cerâmica policristalina 8YSZ com microestrutura convencional. Este resultado pode viabilizar a redução da temperatura de operação de células a combustível de óxido sólido para 580 °C.

Palavras-chaves: YSZ eletrólito, fibra 8YSZ monocristalina, matriz YSZ policristalina, compósitos, epitaxia, safira, fibra Al₂O₃ monocristalina, sol gel, heterofilmes.

**HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS SOLID ELECTROLYTES:
OBTAINING AND CHARACTERIZATION IN ORDER TO USE IN
INTERMEDIATE TEMPERATURE FUEL CELLS**

ABSTRACT

Emission reduction of greenhouse gases to the atmosphere in order to control global warming is an urgent need fully accepted by the international community. Ceramic materials play an important role in the possible solutions for this problem, with emphasis on 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia (8YSZ). 8YSZ is the state of the art material for high temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) electrolytes, however its ionic conductivity is not high enough to enable cell operation at intermediate temperatures ($T \sim 600^\circ\text{C}$), which are considered to be optimal for technological feasibility, considering cost, efficiency and life span. The goal of this work was to investigate the role of new interfaces in electrolytes with 8YSZ as the major phase, in order to obtain ceramic materials with unique microstructures, as well as higher conductivity than conventional ones. In order to achieve this goal, the following were investigated: *i*) homogeneous composite consisting of 8YSZ single crystals dispersed and oriented in 8YSZ polycrystalline matrix; *ii*) heterogeneous composite formed by Al_2O_3 single crystals (sapphire) dispersed and oriented in 8YSZ polycrystalline matrix; *iii*) heterogeneous composite consisting of intercalated layers of 8YSZ and Al_2O_3 polycrystalline films, which were deposited on Al_2O_3 mono and polycrystalline substrates. All analyzed systems showed higher electrical conductivity than 8YSZ samples with conventional microstructure. Emphasis should be made to the homogeneous composite (8YSZ polycrystalline matrix with 8YSZ monocrystalline fiber oriented) which showed electrical conductivity 18 times higher than 8YSZ with conventional microstructure, which can enable SOFC operation at intermediate temperatures.

Keywords: YSZ electrolyte, monocrystalline 8YSZ fiber, polycrystalline YSZ matrix, composites, epitaxy, sapphire, monocrystalline Al_2O_3 fiber, sol gel, heterofilms.

PUBLICAÇÕES

- ANTUNES, F. C.; Co-geração de energia em sistemas híbridos tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) – Turbina a Gás. In: **Jornada Acadêmica da Engenharia – UNIP**. Palestra apresentada, São José do Rio Pardo-SP, 2015.
- ANTUNES, F. C.; SOUZA, D. P. F. de; Electrical conductivity enhancement by desaturation of secondaries phasis in boundaries grains in the system 12%mol Gd₂O₃ doped CeO₂ – 10%mol ZrO₂. In: **II meet in materials science and engineering of São Carlos-SP**. Trabalho oral apresentado, São Carlos-SP, 2014.
- ANTUNES, F. C.; SOUZA, D. P. F. de; Preparation and characterization of electrical ceramics. In: **IV Scientific and technological journey of UFSCar – V Workshop scientific groups meet in materials science and engineering**. Trabalho apresentado, São Carlos-SP, 2011.
- CAICHE, B. T.; ANTUNES, F. C.; SOUZA, D. P. F. de; Preparation and characterization of solid electrolytes obtained from homogeneous solid solutions (Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92})_x(Ce_{0,80}Gd_{0,20}O_{1,90})_{1-x} for application in solid oxide fuel cell. In: **19º Brazilian congress of materials science and engineering**. Trabalho apresentado, Campos do Jordão-SP, 2010.
- ANTUNES, F. C.; SOUZA, D. P. F. de; Influence of the powder calcination 12%mol ER doped CeO₂ – 10%mol ZrO₂ (ER = Y⁺³ and Gd⁺³) on electrical conductivity of electrolytes for solid oxide fuel cells. In: **Matéria symposium**. Trabalho apresentado, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

ÍNDICE GERAL

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT... ..	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE GERAL.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxix
1 INTRODUÇÃO	1
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	3
2.1 Células a combustível.....	3
2.2 Estrutura cristalina e transformação martensítica da ZrO ₂	6
2.3 Condutividade elétrica da YSZ	8
2.4 Condutividade elétrica da YSZ sob tensão mecânica	10
2.5 Espectroscopia de Impedância.....	11
2.6 Espectroscopia Raman.....	14
2.7 Crescimento de fibras monocristalinas por fusão-solidificação direcional via LHPG	17
2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons em área selecionada (SAD) usando a técnica FIB.	19
2.9 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e mapeamento de fase e orientação cristalográfica usando ASTAR®	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Compósitos homogêneos dispersos e orientados	23
3.2 Compósitos heterogêneos dispersos e orientados	25
3.3 Compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas	26
3.3.1 Epitaxia.....	27
3.3.2 Transporte elétrico.....	30

3.3.3	Defeitos e mobilidade iônica em função da distorção da estrutura cristalina.....	31
3.3.4	Filmes obtidos via sol gel por <i>spin coating</i>	33
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1	Materiais e equipamentos.....	37
4.2	Obtenção de fibras monocristalinas pela técnica LHPG (Laser-Heated Pedestal Growth)	39
4.3	Acabamento superficial das fibras monocristalinas 8YSZM.....	41
4.4	Acabamento superficial das fibras monocristalinas Al ₂ O ₃ MF (Safira)	41
4.5	Obtenção de compósitos homogêneos 8YSZP-8YSZMF e (810)YSZP-8YSZMF	44
4.6	Obtenção de compósitos heterogêneos (810)YSZP-Al ₂ O ₃ MF ((810)YSZP-SMF)	45
4.7	Obtenção de compósitos heterogêneos (810)YSZP com fibras de safira moídas ((810)YSZP-SM) e dispersas	46
4.8	Obtenção do compósito homogêneo (810)YSZP com fibras 8YSZM moídas ((810)YSZP-8YSZM-10V) e dispersas	47
4.9	Obtenção de compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas 8YSZP-Al ₂ O ₃ P	47
4.10	Caracterização dos corpos de prova sinterizados	50
4.10.1	Difração de raios X (DRX).....	50
4.10.2	Microscopia óptica (MO)	51
4.10.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.10.4	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	53
4.10.5	Difração de elétrons em área selecionada (SAD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de alta resolução (HRTEM) para o compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF	54
4.10.6	Condutividade elétrica das fibras monocristalinas em corrente contínua (CC)	57
4.10.7	Condutividade elétrica em corrente alternada (CA): espectroscopia de impedância (EI).....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63

5.1	Obtenção e caracterização dos compósitos homogêneos na forma de partículas monocristalinas dispersas e fibras orientadas monocristalina 8YSZM em matriz policristalina 8YSZP e (810)YSZP.	63
5.1.1	Obtenção e caracterização das fibras monocristalinas	63
5.1.2	Obtenção da mistura de pós 8YSZ e 10YSZ.....	68
5.1.3	Compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZM-10V.....	69
5.1.4	Compósitos homogêneos 8YSZP-8YSZMF	80
5.1.5	Compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF	87
5.1.6	Caracterização estrutural da interface entre a fase orientada 8YSZMF monocristalina, coroa e matriz (810)YSZP policristalina dos compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF	106
5.2	Obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos (810)YSZP-SM-5V, (810)YSZP-SM-10V e (810)YSZP-SMF.	118
5.2.1	Fibras monocristalinas de Al_2O_3 M (SMF)	118
5.2.2	Compósitos heterogêneos (810)YSZP-SM-5V e (810)YSZP-SM-10V	119
5.2.3	Compósitos heterogêneos (810)YSZP-SMF	135
5.3	Obtenção e caracterização de compósitos heterogêneos 8YSZP- Al_2O_3 P na forma de filmes multicamadas.	149
6	CONCLUSÕES	163
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	167
	APÊNDICE A.....	177

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1	Reagentes e materiais utilizados na preparação dos compósitos cerâmicos homogêneos e heterogêneos.	37
Tabela 4.2	Lista e localização dos equipamentos/acessórios usados para preparação e caracterização dos compósitos cerâmicos.....	38
Tabela 4.3	Composição química e a nomenclatura das fibras monocristalinas utilizadas nesse trabalho.....	41
Tabela 4.4	Composição química e nomenclatura dos compósitos heterogêneos com fibras monocristalinas tratadas termoquimicamente e funcionalizadas superficialmente com uma fina camada de sol gel depositada pela técnica <i>dip coating</i>	46
Tabela 4.5	Composição química e nomenclatura dos compósitos heterogêneos de safira moída e dispersa na matriz (810)YSZP.	47
Tabela 4.6	Substrato de deposição, número de camadas depositadas, espessura total e nomenclatura dos filmes.....	49
Tabela 5.1	Energia de ativação para a condutividade elétrica total da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V e valores da condutividade elétrica total a 800 °C (σ_{Total} (S.cm ⁻¹)).	73
Tabela 5.2	Parâmetros de rede para o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V e para a cerâmica (810)YSZP sinterizados a 1600 °C durante 2 horas comparados com os valores fornecidos pelas fichas JCPDS para as cerâmicas 8YSZP e 10YSZP.	79
Tabela 5.3	Energias de ativação para a condutividade elétrica total ($E_{at-Total}$), no grão ($E_{at-Grão}$) e no contorno de grão (E_{at-CG}) da amostra 8YSZP e do compósito 8YSZP-8YSZM20F medidas paralelamente às fibras.....	83
Tabela 5.4	Parâmetros de rede do compósito 8YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C durante duas horas	86
Tabela 5.5	Espessura média da coroa ($\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$) em função da temperatura e do tempo de sinterização.	89

Tabela 5.6	Energia de ativação para a condutividade elétrica do grão $E_{at-Grão}$, contorno de grão E_{at-CG} e total $E_{at-Total}$ da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V medido nas direções paralela às interfaces fibra-matriz.....	100
Tabela 5.7	Valores da ϕV da fase 8YSZMF orientada em matriz (810)YSZP para compósitos (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar.	101
Tabela 5.8	Parâmetros de rede da cerâmica (810)YSZ e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C durante duas horas comparados com os valores fornecidos pelas fichas JCPDS para as cerâmicas 8YSZP e 10YSZP cúbicas e Al ₂ O ₃ Alpha Corundum romboédrica.	129
Tabela 5.9	Energia de ativação para a condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, (810)YSZP do compósito (810)YSZP-8YSZM-10%V e valores da condutividade elétrica total a 800 °C (σ_{Total} (S.cm ⁻¹)).....	131
Tabela 5.10	Energia de ativação para a condutividade elétrica do G ($E_{at-Grão}$) e do CG (E_{at-CG}) da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V.	134
Tabela 5.11	Condutividade elétrica total a 350 °C e energia de ativação total para a cerâmica 8YSZP e para os compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO ₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ	148
Tabela 5.12	Parâmetros de rede do filme 8YSZP e do substrato de rubi obtido no filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C - 2h comparados com os valores fornecidos pelas fichas JCPDS 8YSZP Card 30-1468 e do α -Corundum dopada com 0,02% em peso Cr ⁺³ Card 75-787.....	159
Tabela 5.13	Condutividade elétrica total (σ_{Total}) a 800 °C das cerâmicas (810)YSZP e Tape Al ₂ O ₃ NGK® e dos filmes multicamadas 8YSZ-Al ₂ O ₃ -SC-SAl ₂ O ₃ P sinterizados a 1475 °C -2h e 8YSZ7C-Al ₂ O ₃ 6C-SG-SAl ₂ O ₃ P sinterizado a 1000 °C - 2h.	161

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Esboço de uma célula a combustível unitária constituída pelo anodo (-) e catodo (+) separados por uma membrana densa do eletrólito YSZ [adaptado de 18].....	4
Figura 2.2	Representação da célula unitária para as estruturas cristalinas polimórficas da ZrO ₂ em função da temperatura [adaptado de 35].	7
Figura 2.3	(a) microestrutura com partículas da fase Mg-TZP (fase lenticular clara) em uma matriz de MgSZ e (b) detalhe da região próximo a uma trinca mostrando a transformação da Mg-TZP tetragonal para monoclinica por absorção de energia mecânica [45, 46]......	8
Figura 2.4	Esquema de um espectro de impedância ideal (a) e o circuito equivalente associado (b) R_g = resistência do interior do grão, R_{cg} = resistência do contorno de grão, C_g = capacitância do interior do grão, C_{cg} = capacitância do contorno de grão [62]......	13
Figura 2.5	Representação esquemática do processo de crescimento de fibra monocristalina via fusão a laser usando o método LHPG [adaptado de 74].	17
Figura 3.1	Exemplo de uma microestrutura com crescimento anisotrópico de grão: um grande monocristal de Al ₂ O ₃ crescido em uma matriz policristalina de Al ₂ O ₃ com tamanho de grão menor e uniforme [adaptado de 82].	23
Figura 3.2	Configuração típica de eletrodos para medidas de espectroscopia de impedância em heterofilmes. Cinza: eletrodo de Pt; Azul Ciano: substrato isolante dielétrico; Branco: filme multicamada.....	30
Figura 3.3	Representação esquemática do processo de deposição de filmes multicamadas via <i>spin coating</i>	34
Figura 4.1	Imagens da injetora mecânica utilizada para a conformação de pedestais cerâmicos.	39
Figura 4.2	Micrografia da região da interface (a) e ampliação (b) de uma amostra do compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF obtida pela técnica FIB.	56

- Figura 4.3 Esboço da configuração dos eletrodos de Pt aderidos na superfície do monocristal para medida da resistência elétrica em função da temperatura pelo método de quatro pontos. 58
- Figura 4.4 Desenho esquemático demonstrando os tipos de configurações dos eletrodos de Pt (verde) sobre a região de interesse para a análise por EI. (a) vista ortogonal superior, medida por EI paralela à interface mono-policristal com maior (ϕV) da fase policristalina, (b) vista ortogonal superior, medida por EI paralela à interface mono-policristal com menor (ϕV) da fase policristalina, (c) vista lateral, medida por EI perpendicular à disposição da fibra monocristalina de safira..... 60
- Figura 4.5 Desenho esquemático demonstrando os tipos de configurações dos eletrodos (verde) sobre a região de interesse para a análise por EI. (a) medida de EI paralela às interfaces do heterofilme 8YSZP-Al₂O₃P, (b) medida de EI paralela à interface do filme 8YSZP e substrato, (c) medida de EI perpendicular ao maior comprimento (L) do substrato..... 61
- Figura 5.1 Curvas do deslocamento Raman para a superfície de uma amostra de fibra monocristalina 8YSZM crescida por LHPG. 64
- Figura 5.2 Micrografias óptica e Raman da superfície de uma fibra 8YSZM obtida por LHPG depois do crescimento orientado. 65
- Figura 5.3 (a) micrografia óptica da superfície e (b) micrografia de varredura da seção transversal sem acabamento superficial da fibra 8YSZM; (c) micrografia óptica da superfície e (d) micrografia de varredura da seção transversal após acabamento superficial de fibras 8YSZM sem deposição de ouro para análise..... 66
- Figura 5.4 Condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, medida por EI, comparada com a condutividade elétrica total de uma fibra 8YSZM monocristalina, medida pela técnica de quatro pontos em CC. Desvio padrão de s : $\pm 0,006$ 67

Figura 5.5	Micrografias dos pós 8YSZ e 10YSZ, recebidos do fabricante Tosoh [®] , dispersos sobre fita de carbono colada em suporte de alumínio [128].	68
Figura 5.6	Histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos pós 8YSZ e 10YSZ [128].	69
Figura 5.7	Imagens obtidas por MEV de superfície polida e atacada termicamente (a), (b) e (d), e de superfícies de fratura, (c), (e) e (f) do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.	70
Figura 5.8	Micrografias de superfícies de fratura em topografia (modo SE) e contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.	71
Figura 5.9	Espectros de impedância da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas... ..	71
Figura 5.10	Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total da cerâmica (810)YSZP e do compósito cerâmico (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Desvio padrão $s: \pm 0,006$	72
Figura 5.11	Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (G) e contorno de grão (CG) da cerâmica (810)YSZP e (810)YSZP-8YSZM-10V. Desvio padrão $s: \pm 0,006$	75
Figura 5.12	Difratogramas de raios X da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2h comparados com fichas JCPDS para as fases 10YSZP e 8YSZP.	76
Figura 5.13	Análise qualitativa entre 28 e 36° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas comparado com fichas JCPDS.	77
Figura 5.14	Análise qualitativa entre 46 e 66° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas comparado com fichas JCPDS.	77

- Figura 5.15 Micrografias ópticas do compósito 8YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Superfícies polidas e termicamente atacadas a 1500 °C por 6 minutos..... 80
- Figura 5.16 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente da cerâmica 8YSZP e do compósito 8YSZP-8YSZM20F sinterizados a 1600 °C durante 2 horas. 81
- Figura 5.17 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da cerâmica 8YSZP e do compósito 8YSZP-8YSZM20F ambos sinterizados a 1600 °C durante 2 horas: (a) condutividade total; (b) do grão e do contorno de grão. No compósito foi medido paralelamente às interfaces fibra-matriz. S: $\pm 0,006$ 82
- Figura 5.18 Difratogramas de raios X para o compósito cerâmico 8YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C por 2h comparado com a ficha JCPDS para a cerâmica 8YSZP..... 84
- Figura 5.19 Análise qualitativa entre 28 e 36° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C durante duas horas comparado com fichas JCPDS. 85
- Figura 5.20 Análise qualitativa entre 46 e 66° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C durante duas horas comparado com fichas JCPDS. 85
- Figura 5.21 Desenho esquemático mostrando a seção transversal do crescimento da coroa sobre a superfície da fibra monocristalina 8YSZM e formação das interfaces α e ω 87
- Figura 5.22 (a) e (b) micrografias ópticas e (c), (d), (e) e (f) obtidas por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1450 °C durante 6 minutos do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1500 °C durante 2 horas. 88
- Figura 5.23 Micrografias de MEV de superfícies de fratura (a) e polida (b) e atacada a 1450 °C durante 6 minutos do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1500 °C - 2 h..... 90

- Figura 5.24 Micrografias de MEV de superfícies de fratura (a) e polida (b) e atacada a 1500 °C durante 6 minutos do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C - 2 h..... 91
- Figura 5.25 Micrografias de MEV de superfícies de fratura (a) e polida (b) e atacada a 1500 °C - 6 min do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C - 8 h..... 92
- Figura 5.26 Micrografia em topografia (SE) da superfície de fratura do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C - 2h. 93
- Figura 5.27 Micrografia obtida por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1500°C - 6 min do compósito (810)YSZP-8YSZM sinterizado a 1600 °C - 2h..... 95
- Figura 5.28 Comparação do espectro de impedância do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V com os do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V e da cerâmica (810)YSZP. 98
- Figura 5.29 Comparação dos Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V com os da amostra (810)YSZP: (a) total; (b) grão e contorno de grão. Ambas as amostras sinterizadas a 1600 °C - 2h. Desvio padrão $s: \pm 0,006...$ 98
- Figura 5.30 Esquema de eletrodo de Pt sobre a fibra e parte da matriz policristalina (810)YSZP de acordo com a Figura 4.4 (b)..... 99
- Figura 5.31 Módulo da reatância capacitiva em função do logaritmo da frequência para a cerâmica 8YSZP e para os compósitos (810)YSZP-8YSZM-10V e (810)YSZP-8YSZMF-10V. 100
- Figura 5.32 Espectros de impedância para a cerâmica de referência 8YSZP, para os compósitos (810)YSZP-8YSZMF-10V, (810)YSZP-8YSZMF-58V, (810)YSZP-8YSZMF-76V e (810)YSZP-8YSZMF-82V coletados a 350 °C. 102
- Figura 5.33 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total do compósito (810)YSZP-8YSZMF com o aumento da contribuição da fibra monocristalina e interface ($\phi V = 10, 58, 76, 82$) comparada com a da cerâmica 8YSZP. Desvio padrão de $s: \pm 0,006.....$ 103

- Figura 5.34 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total da cerâmica (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-8YSZM-10V e (810)YSZP-8YSZMF-82%V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Desvio padrão de $s: \pm 0,006$ 104
- Figura 5.35 Condutividade elétrica do compósito (810)YSZP-8YSZMF em função da contribuição volumétrica da fibra monocristalina e coroa... 105
- Figura 5.36 Micrografias de EBSD de superfícies polidas e atacadas a 1450 °C do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1550 °C durante 2 horas de patamar. 107
- Figura 5.37 Micrografias de EBSD de superfícies polidas e atacadas a 1500 °C do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar. 108
- Figura 5.38 (a) figura de pólo e (b) projeção estereográfica do monocristal 8YSZMF (c) e do policristal (810)YSZP obtidas pela análise de textura da micrografia de EBSD da superfície polida e atacada a 1500 °C do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar e projeção estereográfica (d) na direção de crescimento de um monocristal 8YSZM. 109
- Figura 5.39 Micrografia em baixa magnificação em (a) campo claro e (b) escuro obtida por TEM e (c) HRTEM da matriz (810)YSZP próxima da interface ω de uma amostra do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas. 111
- Figura 5.40 Micrografias TEM de baixa magnificação (campo claro) da interface entre a coroa ($\Delta\alpha \rightarrow \omega$) 8YSZM monocristalina e matriz (810)YSZP policristalina do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas preparada por FIB. 111
- Figura 5.41 Difração de elétrons de áreas selecionadas (SAD), usando um feixe de 7 nm de diâmetro, do monocristal 8YSZM, da coroa $\Delta\alpha \rightarrow \omega$ e da matriz (810)YSZP para o compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas. 112

- Figura 5.42 (a) micrografias de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons da interface do: (b) monocristal 8YSZM e da (c) coroa $\Delta\alpha \rightarrow \omega$ monocristalina do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas. 114
- Figura 5.43 Micrografias *STEM* em campo claro (a) e escuro (b) da interface entre coroa $\Delta\alpha \rightarrow \omega$ monocristalina e matriz (810)YSZP policristalina em baixa magnificação e da coroa $\Delta\alpha \rightarrow \omega$ monocristalina (c) e (d) em campo claro em média magnificação para o compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas. 115
- Figura 5.44 (b) mapeamento cristalográfico da (a) micrografia obtida por TEM em baixa magnificação (campo claro) da interface ω entre a coroa ($\Delta\alpha \rightarrow \omega$) 8YSZM monocristalina e matriz (810)YSZP policristalina do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas. 117
- Figura 5.45 Células unitárias obtidas via simulação dos padrões de difração de elétrons para as fichas (a) YSZ ICSD_75-316.cif cúbica, (b) 0,02Y-TZP ICSD_86-603.cif tetragonal e (c) Y_2O_3 ICSD_15-5173.cif cúbica. Legenda: Cinza $\rightarrow O^{2-}$, Azul $\rightarrow Y^{3+}$, Dourado $\rightarrow Zr^4$ 117
- Figura 5.46 Micrografias óptica de fibras de safira obtida por LHPG. 119
- Figura 5.47 Micrografias de superfícies de fratura e polida em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C durante duas horas de patamar. Fraturas e superfícies polidas atacadas termicamente a 1500 °C por 6 minutos. 120
- Figura 5.48 Micrografias de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1500 °C - 6min em topografia (SE) e por contraste químico (BSE) do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C - 2h. 121
- Figura 5.49 Mapeamento químico da micrografia (a) da superfície de fratura do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C - 2h. Imagens com 500 vezes de aumento. 122
- Figura 5.50 Ampliação da micrografia da Figura 5.49. 123

- Figura 5.51 Micrografias de fraturas em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-10%V sinterizado a 1600 °C – 2h. 124
- Figura 5.52 Micrografias de superfícies polidas obtidas por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-10V sinterizado a 1600 °C - 2h. Superfícies polidas e atacadas termicamente a 1500 °C - 6 min..... 125
- Figura 5.53 Difrátogramas de raios X para a cerâmica (810)YSZP, para os compósitos (810)YSZP-SM-5V e (810)YSZP-SM-10V, sinterizados a 1600 °C - 2h comparado com fichas JCPDS para as cerâmicas 10YSZP e 8YSZP e Al₂O₃ Alpha Corundum. 126
- Figura 5.54 Análise qualitativa entre 28 e 36° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-SM-5%V sinterizado a 1600 °C durante duas horas comparado com fichas JCPDS. 127
- Figura 5.55 Análise qualitativa entre 25 e 45° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-SM-10%V sinterizado a 1600 °C - 2h comparado com fichas JCPDS..... 128
- Figura 5.56 Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, (810)YSZP e dos compósitos cerâmicos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C - 2h. Desvio padrão $s: \pm 0,006$ 130
- Figura 5.57 Espectros de impedância das cerâmicas 8YSZP, (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C - 2h. 132
- Figura 5.58 Reatância capacitiva vs logaritmo da frequência da 8YSZP, (810)YSZP e dos compósito (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C – 2h. 132
- Figura 5.59 Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica no grão (G) e no contorno de grão (CG) e da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C – 2h. Desvio padrão $s: \pm 0,006$ 133

- Figura 5.60 Micrografias do compósito (810)YSZP-SMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas logo após resfriamento e fratura dentro do forno. 136
- Figura 5.61 Micrografias do compósito (810)YSZP-SMF sinterizado a 1400 °C – 2h após resfriamento e fratura durante manuseio. 138
- Figura 5.62 Micrografias do compósito (810)YSZP-SMF sinterizado a 1300 °C – 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado ultrafino. 139
- Figura 5.63 Micrografias de superfícies polidas do compósito (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ sinterizado a 1300 °C - 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado. 141
- Figura 5.64 Micrografias de superfícies polidas do compósito (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sinterizado a 1300 °C - 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado. 142
- Figura 5.65 Micrografias de superfícies polidas do compósito (810)YSZP-SMF-SEut sinterizado a 1300 °C - 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado. 143
- Figura 5.66 Mapeamento químico da emissão de raios X para a micrografia 4.65 (d) da superfície polida da fratura do compósito (810)YSZP-SMF-SGEut sinterizado a 1300 °C – 2h de patamar. 145
- Figura 5.67 (a) espectros de impedância das cerâmicas 8YSZP e (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sinterizados a 1300 °C durante 2 horas de patamar; (b) apenas os espectros dos compósitos. 146
- Figura 5.68 Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, (810)YSZP e dos compósitos cerâmicos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ. Todos sinterizados a 1300 °C – 2h. Desvio padrão de s : $\pm 0,006$ 147
- Figura 5.69 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (G) e contorno de grão (CG) da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sinterizados a 1300°C - 2h. S : $\pm 0,006$ 148

- Figura 5.70 Comportamento reológico das suspensões cerâmicas de partículas de Al_2O_3 e de 8YSZ na temperatura ambiente..... 150
- Figura 5.71 Comportamento reológico das soluções sol gel Al_2O_3 e de 8YSZ na temperatura ambiente. 151
- Figura 5.72 Micrografias de filmes multicamada obtidos com suspensões cerâmicas depositadas sobre substratos policristalinos de Al_2O_3 : (a), (c) e (e) para 8YSZ-SC-S Al_2O_3 P e (b), (d) e (f) para 8YSZ- Al_2O_3 -SC-S Al_2O_3 P. (a) e (b): superfície de fratura; (c) e (d): superfície polida e atacada..... 152
- Figura 5.73 Micrografias de superfícies polidas de filmes multicamada 8YSZ3C- Al_2O_3 2C-SG-SRubiM (a) e (b) e 8YSZ7C- Al_2O_3 6C-SG-SRubiM (c) e (d) tratados termicamente a 1000 °C durante duas horas..... 153
- Figura 5.74 Micrografias de superfícies polidas dos filmes multicamada 8YSZ3C- Al_2O_3 2C-SG-S Al_2O_3 P (a) e 8YSZ7C- Al_2O_3 6C-SG-S Al_2O_3 P (b) tratados termicamente a 1000 °C durante duas horas. 154
- Figura 5.75 Micrografias de superfícies polidas e de fratura do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas..... 155
- Figura 5.76 Micrografias de superfícies polidas e de fratura do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas..... 156
- Figura 5.77 Micrografias do mapeamento químico da emissão de raios X do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas..... 157
- Figura 5.78 Difractogramas de raios X do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C -2h comparado com as fichas JCPDS da cerâmica 8YSZP Card 30-1468 e do rubi α -Corundum (dopada com 0,02% em peso Cr^{+3}) Card 75-787..... 158
- Figura 5.79 Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total das cerâmicas 8YSZP, (810)YSZP, dos filmes multicamada 8YSZ-

	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SC-SAl}_2\text{O}_3\text{P}$ sinterizados a 1475 °C - 2h durante e 8YSZ7C- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{6C-SG-SAl}_2\text{O}_3\text{P}$ tratado termicamente a 1000 °C - 2h.	160
Figura 5.80	Micrografia da superfície polida de uma seção transversal próxima da lateral do filme multicamada 8YSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SC-SAl}_2\text{O}_3\text{P}$ sinterizado a 1475 °C - 2h. Superfície polida e atacada termicamente	162
Figura A.1	Fluxograma resumindo as etapas de obtenção e caracterização dos compósitos homogêneos.....	177
Figura A.2	Fluxograma resumindo as etapas de obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos.....	178
Figura A.3	Fluxograma resumindo as etapas de obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas.....	179
Figura A.4	Desenho esquemático da micrografia da Figura 5.47 mostrando o corpo de prova final do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C por 2 horas para aquisição simultânea de imagens de MEV da superfície polida (SP) e de fratura (F).....	180

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

8YSZ: zircônia estabilizada com 8%mol de ítria

A : área do eletrodo

A_{esp} : área específica

CA : corrente alternada

CaC : células a combustível

$CaCA$: célula a combustível alcalina

$CaCAF$: célula a combustível com ácido fosfórico

$CaCMD$: célula a combustível com metanol

$CaCMP$: célula a combustível com membrana polimérica

$CaCOS - TG$: híbrido célula a combustível de óxido sólido e turbina à gás

$CC4P$: condutividade medida em 4 pontos

CC : corrente contínua

CaF_2 : fluorita

C_{cg} : capacitância do contorno de grão

CeO_2 : céria

C_g : capacitância do grão

CFC : estrutura cristalina cúbica de face centrada

CH_3CH_2OH : etanol

CH_4 : gás metano

CO : monóxido de carbono

CO_2 : dióxido de carbono

d_g : tamanho do grão

DLP : deposição por laser pulsado

$DQVMO$: deposição química de vapor metalorgânico

DRX : difração de raios-X

e : carga elementar

E_{AIV} : espectroscopia por absorção por infravermelho

E_{at-CG} : energia de ativação do contorno de grão

$E_{at-Grão}$: energia de ativação do grão

$E_{at-Total}$: energia de ativação

EBS: *electron backscatter diffraction*/difração de elétrons retroespalhados
EI: espectroscopia de impedância
EMF: epitaxia molecular em feixe
ER: espectroscopia Raman
F: constante de Faraday
FIB: *focused ion beam*/feixe de íons focalizados
 H_2 : gás hidrogênio
HRTEM: *high resolution transmission electron microscopy*/microscopia eletrônica de alta resolução
I: corrente elétrica
L: espessura da amostra
LHPG: *laser-heated pedestal growth*/crescimento de pedestais por fusão a laser
LSM: catodo de manganita de lantânia e estrôncio
MEV: microscopia eletrônica de varredura
MgSZ: zircônia estabilizada com magnésia
Mg – TZP: zircônia tetragonal dopada com magnésia
Ni – YSZ: anodo cermeto de níquel metálico e zircônia estabilizada com ítria
 O_2 : gás oxigênio
PEAD: polietileno de alta densidade
 pO_2 : pressão parcial de oxigênio
q: carga do portador
R: constante dos gases perfeitos
 R_{4P} : resistência medida em 4 pontos
 R_{cg} : resistência do contorno de grão
 R_g : resistência do grão
 R_t : resistência total
SAD: *selected area diffraction*/difração de área selecionada
stack: unidade de uma célula a combustível (anodo/eletrólito/catodo)
T: temperatura
TEM: *transmission electron microscopy*/microscopia eletrônica de transmissão
V: tensão

Y_2O_3 : ítria

YSZ: zircônia estabilizada com ítria

$Y - TZP$: zircônia tetragonal dopada com ítria

z : valência do íon

ZrO_2 : zircônia

ΔG : energia livre de Gibbs

k : constante de Boltzmann

μ : mobilidade dos portadores de carga

n : concentração de portadores de carga

ρ : densidade

σ : condutividade elétrica

σ_T : condutividade elétrica total

σ_{cg} : condutividade elétrica total

σ_e : condutividade eletrônica

σ_g : condutividade elétrica do grão

σ_i : condutividade iônica

$\sigma_{l,g}$: tensão líquido/gás

$\sigma_{s,g}$: tensão sólido/gás

$\sigma_{s,l}$: tensão sólido/líquido

τ_o : constantes de tempo associadas

ω_o : frequência de medida

1 INTRODUÇÃO

Na Conferência do Clima da ONU, COP-21, realizada em Paris em dezembro de 2015, foi estabelecido um acordo histórico entre os 195 países membros e a União Europeia para reduzir as emissões de carbono e conter os efeitos do aquecimento global. Sistemas mais eficientes que produzam energia com menor agressividade ao meio ambiente devem ser desenvolvidos urgentemente iniciando a transição da economia baseada em combustíveis fósseis a um novo paradigma sustentável, como exemplo, a utilização da energia do H₂. Células a combustível são uma alternativa às tecnologias tradicionais de geração de energia, pois oferecem alta eficiência elétrica e baixa emissão de gases poluentes [1].

Células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são dispositivos que convertem diretamente a energia da ligação química de um combustível em energia elétrica fornecendo elevada eficiência de conversão de energia quando comparada a sistemas termodinâmicos convencionais. O princípio de operação de CaCOS são semelhantes às baterias, ou seja, combinação eletroquímica dos reagentes para gerar eletricidade. Essa combinação ocorre entre um combustível gasoso e um gás oxidante, por exemplo, o H₂ e o O₂ do ar para produzir energia elétrica e vapor de H₂O [2]. Comparada aos outros tipos de células a combustível, a tecnologia de CaCOS apresenta vantagens do ponto de vista de materiais e competitividade de mercado, pois apresentam elevada eficiência, são flexíveis na escolha dos combustíveis e a alta temperatura de operação permite, além da reforma interna do combustível, o reaproveitamento do vapor de H₂O pressurizado para co-geração de energia em sistemas híbridos CaCOS e turbina a gás atingindo eficiências entre 65 e 80 % [3-5].

O estado da arte em eletrólito de CaCOS é a zircônia (ZrO₂) estabilizada com 8%mol ítria (Y₂O₃), denominado 8YSZ. O anodo geralmente é um compósito de níquel metálico (Ni) e 8YSZ e o catodo é um condutor misto (eletrônico e iônico) do tipo manganita de lantânio (LaMnO₃) dopada com estrôncio (Sr) [6, 7]. Nesta configuração a CaCOS opera entre 800 e 1000 °C, para atingir bom desempenho e elevada eficiência devido à baixa condutividade iônica da 8YSZ.

Na última década, muitas pesquisas tiveram como foco a diminuição da temperatura de operação para uma faixa de temperatura entre 600 e 800 °C [8]. Uma maneira de minimizar a temperatura de operação é reduzir a resistência elétrica do eletrólito através da utilização de novos materiais com condutividade iônica maior que a 8YSZ e/ou reduzir a espessura do eletrólito [9]. Muitos materiais eletrólitos atendem ao requisito de maior condutividade elétrica que a 8YSZ, mas nenhum apresenta a completa funcionalidade da 8YSZ que é garantida pela estabilidade em atmosfera redutora e oxidante, condução puramente iônica e baixa reatividade química com os materiais dos eletrodos. Portanto, uma solução ideal seria, através de engenharia de microestruturas, desenvolver eletrólitos baseados em 8YSZ com condutividade superior ao atual com microestrutura convencional.

Neste contexto, recentes pesquisas, indicam o uso de materiais compósitos para a criação de interfaces sob tensão mecânica. Essas novas interfaces, sob tensão, são responsáveis por gerar um conjunto de defeitos pontuais e/ou melhorar a mobilidade iônica permitindo o aumento da condutividade elétrica do compósito [10].

Este trabalho tem como objetivo a obtenção, caracterização estrutural e elétrica de compósitos homogêneos e heterogêneos com três tipos de microestruturas não convencionais: *i)* compósitos homogêneos com fase monocristalina 8YSZ dispersa e orientada em matriz policristalina 8YSZ; *ii)* compósitos heterogêneos com fase monocristalina Al₂O₃ (safira) dispersa e orientada em matriz policristalina 8YSZ e *iii)* compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas de 8YSZ e Al₂O₃ policristalinos sobre substratos monocristalino e policristalino de Al₂O₃. Os compósitos foram obtidos por técnicas de processamento não convencionais. Fibras monocristalinas de 8YSZ e Al₂O₃ foram crescidas por fusão a laser via LHPG e usadas na conformação de compósitos homogêneos e heterogêneos, respectivamente. Compósitos heterogêneos na forma de filmes foram obtidos via *spin coating* de suspensões cerâmicas e sol gel sobre substratos cerâmicos.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 Células a combustível

O consumo de energia sempre foi um indicativo do desenvolvimento tecnológico de uma civilização. Segundo a ONU, estima-se que a população mundial em 2030 alcance 8,5 bilhões de habitantes [11]. A matriz energética mundial é constituída pela energia hidráulica (hidrelétricas), fóssil (derivados de petróleo), solar, biomassa, eólica, nuclear, geotérmica e gravitacional (movimento das marés). Dentre essas, nem todas são consideradas limpas e causam dano à biosfera durante a instalação ou geração de energia. Como exemplos, podemos citar os resíduos das usinas nucleares e as emissões de CO₂ produzidas principalmente pela queima de carvão mineral. É conhecido que 40% do CO₂ emitido na atmosfera provêm da geração de energia e calor dos quais 26% são gerados pela China, que é o primeiro da lista dos seis países mais poluidores de 2012, seguido dos Estados Unidos (16%), União Europeia (11%), Índia (6%), Federação Russa (5%) e Japão (4%) [12].

Para atender a demanda energética preservando o meio ambiente formas alternativas de produção de energia vêm sendo pesquisadas e desenvolvidas rapidamente [13-15]. Uma tecnologia promissora são as células a combustível, que apresentam elevada eficiência na conversão de energia química diretamente em energia elétrica, podendo atingir até 80% em sistemas híbridos tipo CaCOS-TG [5]. Para comparação, os motores a diesel apresentam eficiência de apenas 35% [16].

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos cuja função é produzir eletricidade mediante a combinação eletroquímica de um combustível com um agente oxidante. Na Figura 2.1 é apresentado um esboço de uma célula a combustível unitária constituída por três camadas, um eletrólito denso de YSZ entre dois eletrodos porosos, ou seja, o anodo (cermeto Ni-YSZ) e o catodo (LSM). Um gás combustível, H₂, por exemplo, é injetado na superfície do anodo enquanto que na superfície do catodo injeta-se ar. O oxigênio molecular, presente no ar, sofre redução tornando-se ânion O²⁻, que difunde

através do eletrólito, reagindo com o gás H_2 no anodo formando H_2O e elétrons livres que são direcionados para um circuito externo [17].

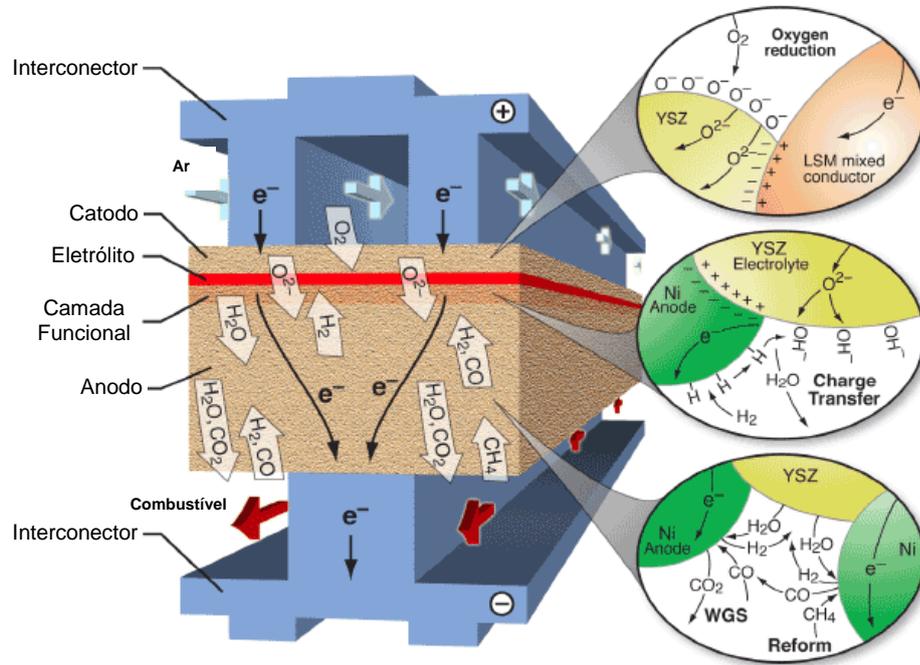


Figura 2.1 Esboço de uma célula a combustível unitária constituída pelo anodo (-) e catodo (+) separados por uma membrana densa do eletrólito YSZ [adaptado de 18].

Células a combustível podem ser classificadas em função da temperatura de operação da seguinte maneira [17, 19-22].

- baixa temperatura (<250 °C): célula a combustível com metanol (CaCMD), células a combustível de ácido fosfórico (CaCAF), células a combustível de membrana polimérica (CaCMP), células a combustível alcalinas (CaCA).
- temperatura intermediária (500-800 °C): células a combustível de carbonato fundido (CaCCF).
- alta temperatura (800-1000 °C): células a combustível de óxido sólido (CaCOS).

Os combustíveis H_2 , CO , CH_4 , CH_3CH_2OH e hidrocarbonetos com ou sem reforma podem ser utilizados nas células de temperatura intermediária e de alta temperatura [23].

Dentre todas as células a combustível, a CaCOS apresenta vantagens estratégicas sobre as demais possibilitando competitividade no mercado mundial pois apresentam maior eficiência de conversão, são flexíveis na escolha dos combustíveis, temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ permitem reforma interna de combustíveis de maior massa molar, tolerância a impurezas presentes no combustível e ao CO_2 , não sofrem envenenamento por CO , não ocorre corrosão pois todos os reagentes e produtos são gasosos, são versáteis na montagem, acoplamento e desmontagem, apresentam possibilidade de incríveis *designs*, como exemplo, o empilhamento de várias células (*stacks*) em série, aumentando a sua capacidade de geração de energia [17, 19, 24].

ZrO_2 estabilizada com 8% mol de Y_2O_3 (8YSZ) é o estado da arte em eletrólitos para CaCOS. Essa concentração de ítria é a ideal para estabilizar a zircônia na estrutura cúbica do tipo fluorita na temperatura ambiente [17]. O eletrólito 8YSZ apresenta condutividade elétrica adequada para que o rendimento máximo da célula seja atingido apenas em temperaturas entre 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Um corpo de prova cerâmico 8YSZ conformado e sinterizado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas apresenta condutividade elétrica de $0,038\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [25]. Elevada temperatura de operação da célula restringe os materiais utilizados em sua fabricação, elevando os custos dos outros componentes [17, 21]. O eletrólito 8YSZ deve ser denso o suficiente para evitar a mistura entre combustível e o gás oxidante. Densidades acima de 95% da teórica é um pré-requisito, deve apresentar elevada condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica sendo que o número de transferência iônico deve ser superior a 0,99 sobre ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio. É importante ressaltar a compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre os componentes do *stack*, ou seja, eletrodos e eletrólito [21].

Diversas pesquisas vêm sendo conduzidas buscando melhorias do dispositivo. O principal desafio é a redução da temperatura de operação da CaCOS substituindo o eletrólito 8YSZ por eletrólitos mais condutivos tais como

CeO₂ [26, 27], galatos de lantânio [28, 29] e ceratos de bário dopados [30, 31]. Mas nenhum desses eletrólitos apresentam estabilidade funcional como os eletrólitos 8YSZ, já disponíveis no mercado externo. Neste contexto, muitas pesquisas vêm sendo direcionadas para a área de engenharia de microestruturas de compósitos cerâmicos buscando soluções criativas para melhorar o desempenho de CaCOS [32].

2.2 Estrutura cristalina e transformação martensítica da ZrO₂

Materiais cerâmicos com estrutura cristalina CFC do tipo da CaF₂ são excelentes candidatos no emprego de eletrólitos sólidos [33]. Sua estrutura aberta permite maior condutividade elétrica, pois facilita a mobilidade dos portadores de cargas. O uso da dopagem com elementos químicos de menor número de oxidação possibilita a formação de soluções sólidas com concentração controlada de defeitos, do tipo vacâncias, na estrutura cristalina [24].

O eletrólito 8YSZ é o material mais usado atualmente como eletrólito de óxido sólido, entretanto as pesquisas encontram desafios no sentido de conciliar o aumento da condutividade elétrica e a redução da temperatura de operação de 800 e 1000 °C, para temperaturas intermediárias entre 500 e 800 °C. Uma das possibilidades de obter eletrólitos mais condutivos que a 8YSZ é através da investigação de materiais compósitos que são formados pela dispersão de um ou mais componentes com características distintas formando um composto com propriedades impossíveis de se obter com cada constituinte separadamente [34].

Na Figura 2.2 é apresentada as estruturas cristalinas monoclinica, tetragonal e cúbica do tipo CaF₂ para a ZrO₂ pura, na qual os cátions Zr⁴⁺ formam uma rede cristalina CFC com os íons O²⁻ ocupando todas as posições tetraedrais intersticiais.

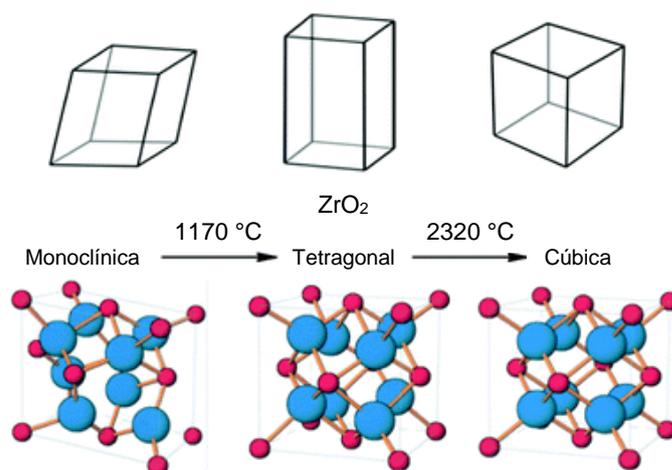


Figura 2.2 Representação da célula unitária para as estruturas cristalinas polimórficas da ZrO₂ em função da temperatura [adaptado de 35].

Peças cerâmicas de ZrO₂ puro são instáveis na temperatura ambiente uma vez que durante o resfriamento, em temperaturas de aproximadamente 1170 °C ocorre a transição da fase tetragonal para monoclinica acompanhada de expansão volumétrica de 3 a 4% da célula unitária provocando trincas e fratura da peça cerâmica [36].

Dopagem com íons aliovalente, tal como Y⁺³, estabilizam a estrutura tetragonal (Y-TZP) ou cúbica (8YSZ) na temperatura ambiente, dependendo do teor de dopante, deslocando a transição da fase tetragonal para monoclinica em temperaturas abaixo da temperatura ambiente.

Sobre tensões mecânicas de cisalhamento a fase Y-TZP e 8YSZ são capazes de sofrer transformação de fase martensítica de tetragonal para monoclinica e cúbica para tetragonal, respectivamente [37-44].

Na Figura 2.3 é apresentada uma microestrutura com partículas da fase tetragonal Mg-TZP (fase lenticular clara) em uma matriz cúbica de MgSZ e a região onde ocorre a transformação da estrutura fina tetragonal (fase lenticular clara) para monoclinica (fase lenticular mais clara) quando ocorre absorção de energia próximo a uma trinca na cerâmica MgSZ [45, 46].

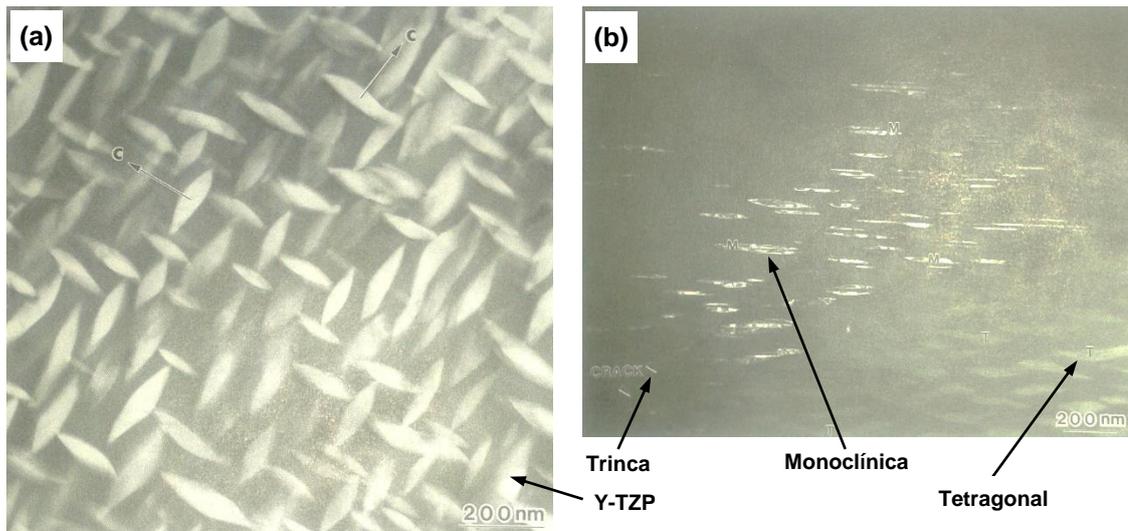


Figura 2.3 (a) microestrutura com partículas da fase Mg-TZP (fase lenticular clara) em uma matriz de MgSZ e (b) detalhe da região próxima a uma trinca mostrando a transformação da Mg-TZP tetragonal para monoclínica por absorção de energia mecânica [45, 46].

2.3 Condutividade elétrica da YSZ

Em óxidos cerâmicos a condutividade elétrica é a resposta da movimentação de íons sob a ação de um campo elétrico. Íons se difundem pela rede cristalina, e para que isso ocorra, é necessário um gradiente de potencial químico ou um gradiente de potencial elétrico [47]. A condutividade elétrica em óxidos cerâmicos é termicamente ativada e dependente da pressão parcial de oxigênio da atmosfera, da concentração de dopantes e da microestrutura [48]. A condutividade elétrica (σ) pode ser expressa pela equação (2.1), na qual n é o número de portadores de carga, q a carga elétrica e μ a mobilidade dos portadores de carga.

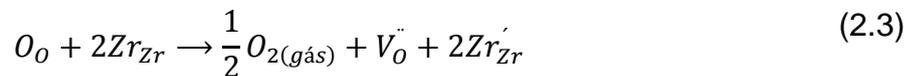
$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (2.1)$$

O transporte dos portadores de cargas é responsável pela condutividade elétrica. Portadores de cargas do tipo vacâncias de oxigênio são gerados por meio da dopagem com elementos com valência diferente do zircônio. Para um íon se mover, é necessário energia térmica suficiente para vencer a energia de ativação entre duas posições cristalinas da rede. A condutividade iônica (σ_i) é

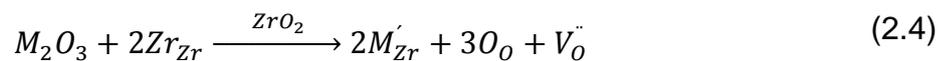
dada pela equação (2.2), na qual σ_0 , E_a , k e T são, respectivamente, o fator pré-exponencial da condutividade, a energia de ativação, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta.

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.2)$$

As vacâncias ocorrem intrinsecamente na zircônia pura em altas temperaturas segundo a equação (2.3), conforme a notação de Kröger-Vink [49]:



Onde O_O representa o oxigênio na sua posição normal de rede, Zr_{Zr} representa o íon zircônio na sua posição normal de rede, $V_O^{\bullet\bullet}$ representa uma vacância de oxigênio e Zr'_{Zr} representa um átomo com carga negativa em relação ao átomo que está na rede. A reação de formação de vacâncias pela introdução de dopantes trivalentes (M), usando a notação de Kröger-Vink [48], é descrita pela equação (2.4), em que M'_{Zr} é cátion de valência +3 em sítio de valência +4.



$$[M'_{Zr}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (2.5)$$

Para a concentração de vacâncias é respeitada a reação de neutralidade elétrica mostrada na equação (2.5), que indica uma linearidade na dependência da concentração de dopantes. Se todas as vacâncias são livres para se mover, a concentração de vacâncias móveis é igual à fração estequiométrica de vacâncias. Interações entre defeitos podem ocorrer, por meio da formação de defeitos como $\{M'_{Zr}V_O^{\bullet\bullet}\}$ e estes em grande quantidade podem prejudicar a condutividade elétrica [24, 49].

2.4 Condutividade elétrica da YSZ sob tensão mecânica

M'Peko e colaboradores publicaram uma descoberta pioneira [50] sobre a condutividade elétrica do compósito alumina-zircônia que, em determinadas condições de processamento cerâmico, a retração de queima das partículas de alumina colocou os grãos de YSZ sob tensão alterando a condutividade elétrica desses grãos. Na época os autores destacaram que *“tal efeito envolvendo interações mecânicas entre grãos distintos pode se tornar um problema prático e, portanto deveria ser cuidadosamente considerado durante a preparação e sinterização de corpos cerâmicos, particularmente no caso de compósitos condutores e materiais com gradiente composicional”*.

Com o avanço das pesquisas em CaCOS de alta temperatura a situação prática alertada por M'Peko e colaboradores [50] se configurou de forma clara. O fato da CaCOS operar em temperatura elevada, entre 800 e 1000 °C, coloca o sanduíche anodo-eletrólito-catodo sob tensão mecânica, tanto durante a sinterização do sanduíche como durante a operação da célula. A tensão mecânica é estabelecida pelos diferentes coeficientes de expansão dos materiais envolvidos. A tensão interna durante a operação da célula pode chegar a centenas de MPa [51, 52]. Esta tensão pode, em caso extremo, fraturar o sanduíche, mas também pode influenciar no desempenho da célula, como por exemplo, alterando a condutividade iônica do eletrólito [52]. Uma vez estabelecida esta situação real várias publicações foram realizadas abordando a condutividade da YSZ sob tensão mecânica.

A condutividade elétrica da YSZ ocorre através da migração do íon oxigênio via vacâncias, introduzidas pela dopagem com íons aliovalentes, quando a cerâmica é submetida a um potencial elétrico ou químico. A migração do íon pode ser favorecida quando a cerâmica está sob tração e prejudicada em caso de compressão [53, 54].

Um estudo detalhado com o eletrólito 8YSZ mostrou que a condutividade elétrica, medida por espectroscopia de impedância (EI), aumenta com a aplicação da tensão de tração, mas atinge uma saturação que é de 18% como incremento máximo a 700 °C. Para tensões maiores que a tensão de saturação a difusão do íon diminui [53, 54]. Susuki e colaboradores encontraram por

simulação que o máximo incremento que poderia ser atingido é de 40% a 700 °C [55].

Através de simulação dinâmica molecular foi mostrado que sob tração uniaxial os íons oxigênio migram preferencialmente na direção da tensão e sob tensão uniaxial compressiva a difusão é deteriorada na direção da compressão a qual possui maior energia de ativação. Esses efeitos foram claramente observados para tensões acima de 1 GPa e foram atribuídos à energia de deformação elástica [56]. Resultados semelhantes foram obtidos para tensão hidrostática sendo que a condutividade aumenta na tração e diminui na compressão como um resultado do efeito acumulativo em cada direção [57].

Kushima e Yildis [58] demonstraram teoricamente que a difusividade do íon oxigênio apresenta aumento exponencial até um valor crítico de tensão de tração e para valores maiores a difusividade diminui. O aumento da difusividade depende da temperatura e é mais significativo em temperaturas mais baixas. Para a 9YSZ a maior difusividade foi obtida a 130 °C e correspondeu a $6,8 \times 10^3$ vezes para 4% de deformação em relação ao estado sem tração. Kushima e Yildis mencionaram que *“induzindo um estado de deformação otimizado por aplicação direta da tensão, ou criando uma hetero interface coerente, incremento na condutividade da YSZ são obtidos em temperatura reduzida.”* [58].

O mecanismo que promove a melhora da condutividade sob tração ainda não é bem entendido, mas resultados da literatura mostram que a melhoria está relacionada com o deslocamento elástico do íon oxigênio na rede tipo fluorita [58].

2.5 Espectroscopia de Impedância

Segundo Macdonald [59], o conceito de impedância elétrica foi introduzido por Oliver Heaviside, em 1880, e foi rapidamente desenvolvido em termos de diagramas de vetores e representação complexa por A. E. Kennelly e por C. P. Steinmetz. Trata-se de um método de caracterização das propriedades elétricas de materiais e suas interfaces. Pode ser utilizado para analisar a dinâmica da união ou perda de mobilidade dos portadores no grão

ou das regiões interfaciais de materiais sólidos ou líquidos. As propriedades físico-químicas (cristalografia, composição) de uma interface, particularmente, as propriedades elétricas, variam bruscamente com heterogeneidades e geram polarizações, reduzindo a condutividade elétrica geral do sistema.

EI é o método usado para a caracterização elétrica de eletrólitos sólidos, pois é capaz de separar mecanismos de condução por meio do tempo de relaxação, quando uma tensão que depende da frequência é aplicada. A impedância é representada em um plano complexo no qual a parte real corresponde à reatância resistiva e a parte imaginária refere-se à reatância capacitiva. Cada um deles está associado com um elemento resistivo e um elemento capacitivo [60]. Na equação (2.6) é mostrada a expressão matemática da impedância em função da frequência, na qual $Z^*(\omega)$ é a impedância complexa do óxido cerâmico e ω é a frequência da tensão aplicada. Nas equações (2.7) e (2.8) são apresentadas a dependência da parte real e da parte imaginária da impedância, respectivamente, em função da resistência elétrica e capacitância do interior do grão e do contorno de grão.

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.6)$$

$$Z' = \frac{R_{gr\tilde{a}o}}{1 + (\omega R_{gr\tilde{a}o} C_{gr\tilde{a}o})^2} + \frac{R_{contorno}}{1 + (\omega R_{contorno} C_{contorno})^2} \quad (2.7)$$

$$Z'' = \frac{R_{gr\tilde{a}o}(C_{gr\tilde{a}o} R_{gr\tilde{a}o} \omega)}{1 + (\omega R_{gr\tilde{a}o} C_{gr\tilde{a}o})^2} + \frac{R_{gr\tilde{a}o}(C_{contorno} R_{contorno} \omega)}{1 + (\omega R_{contorno} C_{contorno})^2} \quad (2.8)$$

Para a análise do espectro de impedância podemos considerar que a resposta do material pode ser representada por circuitos elétricos relativamente simples, os quais são chamados de circuitos equivalentes. Na Figura 2.4 é apresentado um circuito equivalente onde o interior do grão (R_g e C_g) e o seu contorno (R_{cg} e C_{cg}) são representados por simples circuitos RC em paralelo ligados em série [61]. Na prática, a maioria das amostras não exibe um comportamento ideal. Pelo contrário, os arcos são achatados e os centros

deslocados abaixo do eixo real, o que geralmente está associado a uma distribuição de frequências de medida (ω_o) o qual representa heterogeneidades microestrutural. A separação dos arcos depende da diferença entre as suas constantes de tempo associadas (τ_o), onde $\tau_o = \omega_o^{-1} = RC$ para cada elemento RC paralelo.

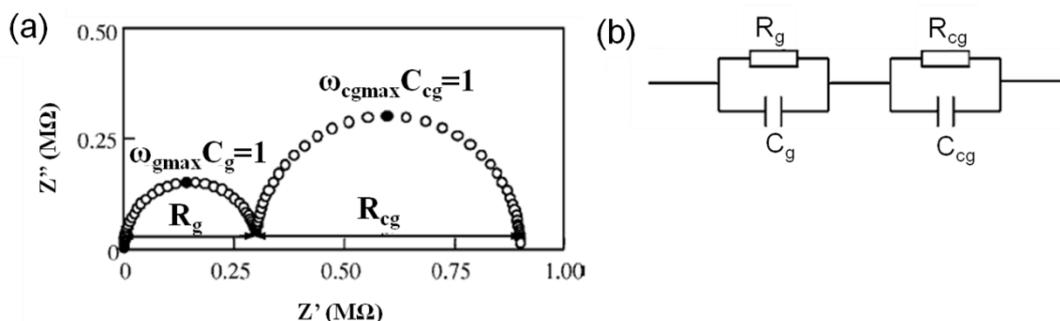


Figura 2.4 Esquema de um espectro de impedância ideal (a) e o circuito equivalente associado (b) R_g = resistência do interior do grão, R_{cg} = resistência do contorno de grão, C_g = capacitância do interior do grão, C_{cg} = capacitância do contorno de grão [62].

O processo de separação entre diferentes contribuições de cada fase e interface só é possível quando as frequências de medida também são distintas para cada processo. A resistência elétrica total é calculada pela soma em série das resistências iônicas do grão e do contorno de grão.

O cálculo da condutividade de cada contribuição, considerando uma amostra de microestrutura homogênea, num circuito equivalente como mostrado na Figura 2.4 acima se torna possível. O cálculo da condutividade do grão (σ_g) é obtido pela equação (2.9):

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (2.9)$$

onde L é a espessura da amostra, R_g a resistência do grão e A é a área do eletrodo.

Da mesma forma, a condutividade do contorno de grão (σ_{cg}) macroscópica é calculada, de acordo com a equação (2.10):

$$\sigma_{cg}^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (2.10)$$

Os compósitos homogêneos e heterogêneos são formados por duas ou mais fases e a análise das propriedades elétricas desses materiais necessita de um entendimento melhor para que sejam desenvolvidos modelos que expliquem a contribuição de cada fase ou interface [63].

2.6 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman (ER) é uma técnica analítica que fornece informações sobre a estrutura molecular de materiais inferida na observação do espalhamento do espectro eletromagnético. Esta técnica, bem como o fenômeno na qual é baseada, deve-se ao físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. Em 1928, depois de sete anos de estudo sobre espalhamento de luz, Raman publicou a descoberta do deslocamento de linhas de frequência durante o espalhamento da luz visível por substâncias transparentes (mudança de cor) [64]. O deslocamento das linhas independe da radiação excitante e das características da amostra. Outras pesquisas constataram a universalidade do fenômeno e a dependência do espectro Raman de uma molécula com suas frequências vibracional e rotacional. Entretanto, a contribuição da ER em aplicações modernas, incluindo à ciência dos materiais, deve-se muito ao desenvolvimento da instrumentação, sobretudo ao desenvolvimento de *lasers* e dispositivos fotoelétricos capazes de fornecer intensa luz monocromática e sensível detecção de sinais, respectivamente [65].

Luz é um tipo de radiação eletromagnética e pode interagir com a matéria. Um tipo de interação é a transferência de energia entre fótons e moléculas. Desde que diferenças em energia eletromagnética podem ser observadas por diferenças de comprimentos de onda, o resultado de uma transferência de energia pode ser medido por métodos espectroscópicos. A interação da luz de um dado comprimento de onda com um objeto particular depende da estrutura molecular do objeto. Luz incidente pode ser transmitida, refletida, absorvida ou espalhada por moléculas. Reflexão ou transmissão ocorre com pouca ou nenhuma variação na energia radiante, então a luz é

refletida ou transmitida no mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Luz é absorvida em comprimentos de onda iguais às diferenças de energia entre dois estados eletrônicos da molécula. O espalhamento de luz ocorre sem ganho ou perda de energia e está relacionado ao espalhamento Rayleigh. Entretanto, como Raman havia descoberto, uma pequena fração da luz espalhada por uma molécula exibe um deslocamento de frequência constante a partir da luz incidente, indicando transferência de energia para ou a partir da molécula. Este deslocamento de frequência, que representa a diferença em energia entre um fóton incidente e espalhado, é equivalente à diferença entre dois estados de energia vibracional da molécula. Esta é a diferença de energia que é medida na ER [66].

O deslocamento Raman pode ser positivo ou negativo, depende se a energia que interage com a molécula é perdida ou ganha. Linhas do espectro Raman que são deslocadas para maiores comprimentos de onda, representam perda de energia e são chamadas de linhas de Stokes. Linhas anti-Stokes são aquelas deslocadas para menores comprimentos de onda, indicando ganho de energia. Como o resultado da transição molecular frequentemente ocorre do estado em equilíbrio para um estado excitado, as linhas de Stokes são de maior intensidade e mais estudadas do que as linhas anti-Stokes [67].

Diferenças de energia, para linhas Stokes, representadas pelo deslocamento Raman são relacionadas à frequência do estado vibracional pela equação (2.11).

$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu_{nm}) \quad (2.11)$$

onde h é a constante de Planck's, ν_0 é a frequência da radiação incidente e ν_{nm} é a frequência da banda Raman, ou seja, a frequência de vibração que resulta a partir da transição entre os níveis de energia n e m . A intensidade de uma dada vibração é proporcional à quarta potência da frequência absoluta de vibração, ou seja, a intensidade do sinal aumenta geometricamente com a diferença entre as frequências vibracional e incidente. Também está

diretamente relacionada com a polarizabilidade ou indução dipolar da molécula [68].

ER pode fornecer informação qualitativa, quantitativa e estrutural sobre vários materiais. A intensidade das bandas em um espectro Raman pode ser utilizada para determinar a concentração de um composto de interesse mesmo na presença de outros compostos. Uma ampla gama de informações estruturais sobre um composto pode ser fornecida por espectroscopia Raman. Por exemplo, esta técnica pode ser usada para diferenciar várias formas geométricas de um composto, definir a conformação e simetria de um polímero e determinar o grau de cristalinidade de uma substância. O número de vibrações Raman esperada para uma dada geometria pode ser prevista por métodos teóricos. Comparando o espectro Raman com valores teóricos, é possível diferenciar formas geométricas tais como coordenações tetraedrais e quadrado planar. Em muitos casos a espectroscopia Raman fornece a primeira evidência de que um composto inorgânico existe em uma geometria ou estrutura cristalina ao invés de outra. O afinamento e a posição das bandas Raman estão relacionadas à cristalinidade do meio de espalhamento: quanto mais cristalino um material mais fina são as bandas. O elemento silício, usado amplamente na indústria de semicondutores, tem uma forte e fina banda entre 520 e 525 Δcm^{-1} em seu estado cristalino. Na forma amorfa esta banda é movida para menores deslocamentos Raman, tão baixo quanto 480 Δcm^{-1} e muito mais ampla e fraca [69].

ER e espectroscopia por absorção de infravermelho (EAIV) são técnicas analíticas complementares. Ambas providenciam informações vibracionais sobre a molécula, mas diferentes dados são transmitidos e analisados pelos espectros Raman e por absorção de infravermelho, ou seja, espalhamento e absorção, respectivamente. Uma das principais vantagens da ER sobre EAIV é a análise na região visível do espectro eletromagnético, onde as fontes (*lasers*) são mais intensas e os detectores muito mais sensíveis do que no infravermelho. Em termos de instrumentação a incorporação de um microscópio permite a investigação em amostras microscópicas com resolução de 1 μm [70].

ER e espectroscopia micro-Raman vêm sendo utilizados na literatura como técnicas para determinar as transformações de fases em cerâmicas YSZ policristalinas com diferentes quantidades de Y_2O_3 [71].

2.7 Crescimento de fibras monocristalinas por fusão-solidificação direcional via LHPG

Nesta técnica, um feixe de laser é focado por meio de um sistema óptico para fundir um pedestal cilíndrico cerâmico. Para iniciar o processo de solidificação direcional da fibra, uma semente é imersa na zona fundida, iniciando-se lentamente o puxamento da fibra permitindo a cristalização contínua a partir da interface de contato entre as fases sólida e líquida [72]. O processo de solidificação é apresentado esquematicamente na Figura 2.5.

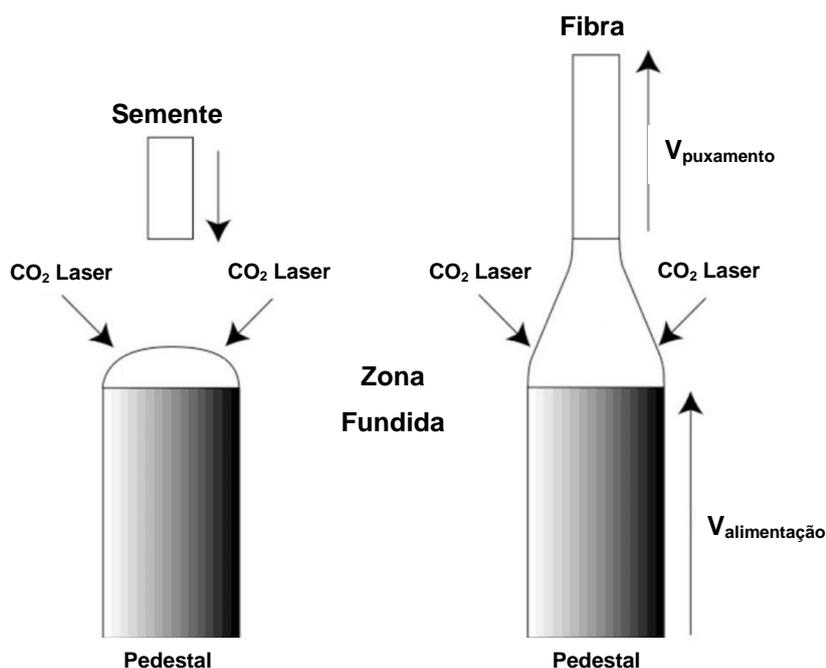


Figura 2.5 Representação esquemática do processo de crescimento de fibra monocristalina via fusão a laser usando o método LHPG [adaptado de 73].

O formato da zona fundida influencia a qualidade do crescimento do pedestal. O ângulo do menisco é o principal parâmetro de controle para garantir que não ocorra flutuação no diâmetro das fibras produzidas.

Considerando como condições de contorno que as únicas tensões que atuam no líquido são derivadas das tensões superficiais e a da força da gravidade e que a tensão superficial é isotrópica e o fluido mantém-se em contato com o cilindro é possível desenvolver uma expressão analítica para o ângulo de contato. Quando este ângulo de molhamento (φ) atinge um valor no qual as tensões superficiais se equilibram (φ_0), o crescimento ocorre de maneira estável. Este ângulo é dado pela equação (2.12):

$$\cos \varphi_0 = \frac{\sigma_{l,g}^2 + \sigma_{s,g}^2 + \sigma_{s,l}^2}{2\sigma_{l,g} \cdot \sigma_{s,g}} \quad (2.12)$$

onde $\sigma_{l,g}$, $\sigma_{s,g}$ e $\sigma_{s,l}$ são as tensões líquido/gás, sólido/gás, e sólido/líquido, respectivamente. Considerando-se que todo o material fundido a partir do pedestal é recristalizado posteriormente na forma de fibra monocristalina, podemos relacionar as áreas das seções transversais dos pedestais e fibras com suas respectivas velocidades. A equação (2.13) ilustra a dependência do raio da fibra (r_{fib}) com o raio do pedestal (r_{ped}), a velocidade de puxamento do pedestal (v_{ped}) e a velocidade de puxamento da fibra (v_{fib}).

$$r_{fib} = r_{ped} \sqrt{\frac{v_{ped}}{v_{fib}}} \quad (2.13)$$

No crescimento do pedestal, a potência do laser, diâmetro da fibra e as velocidades de elevação do pedestal e da fibra, são os parâmetros experimentais que podemos alterar durante o processo de crescimento. O diâmetro da fibra será constante, se os parâmetros físicos envolvidos permanecerem inalterados. Em sistemas reais podem ocorrer pequenas variações nas dimensões do pedestal devido a pequenas imperfeições na sua fabricação. É possível observar que, se uma alteração no diâmetro do pedestal ocorre, para que se mantenha o diâmetro da fibra constante, é necessário uma alteração na velocidade de puxamento da mesma, assumindo que a velocidade do pedestal permaneça constante. O controle do formato da zona fundida é

realizado através de um sistema eletromecânico automatizado desenvolvido por Andreetta e colaboradores [72]. Associando esse sistema a um software de controle, também desenvolvido pelo mesmo grupo de pesquisadores, é possível um controle integrado entre as velocidades de puxamento da fibra e do pedestal e da potência do laser, de modo a minimizar as flutuações no gradiente de temperatura na interface sólido/líquido proporcionando a estabilização do formato da zona fundida e, portanto do diâmetro da fibra [72].

2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons em área selecionada (SAD) usando a técnica FIB.

O estudo de materiais por transmissão eletrônica requer amostras transparentes a elétrons. O método de preparo de uma seção transversal fina consiste na retirada de um corpo de prova com auxílio de um disco diamantado ultrafino. Uma amostra é embutida em uma resina termofixa, geralmente poliéster, que além de sustentar, amortece a vibração mecânica gerada pelo atrito durante o corte. O corpo de prova é polido mecanicamente até a espessura desejada. Este polimento produz tensões mecânicas, amorfização, camadas reativas, imperfeições cristalinas e contaminação sobre a superfície da amostra prejudicando a qualidade, pois altera as características naturais do material cerâmico. O polimento iônico (*ion beam*) reduz a introdução desses defeitos. Esta técnica é usada para remover átomos a partir da superfície do corpo de prova até uma pequena cavidade em cone formar-se ao mesmo tempo em que o polimento iônico afina a amostra até obter uma área fina o suficiente e livre de danos para a análise por TEM. A única desvantagem desse tipo de área em formato cônico são as inclinações que atrapalham a análise por mapeamento atômico [74].

O sistema FIB (*focused ion beam*) produz um feixe focado de partículas carregadas em direção ao corpo de prova. No sistema MEV as partículas são elétrons carregados negativamente e não danificam significativamente a superfície de amostras cerâmicas. O FIB utiliza íons para produzir feixes eletrostaticamente carregados. Íons de gálio, usados em FIB's, possuem massa 128.000 vezes maior que a de um elétron. O impacto destes íons

podem remover átomos da superfície do material cerâmico em regiões muito localizadas tais como as interfaces entre cristais sem prejudicar, por exemplo, a difração de elétrons em áreas muito pequenas (SAD) e mapeamento atômico devido à planicidade da amostra [74].

2.9 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e mapeamento de fase e orientação cristalográfica usando ASTAR®

Uma recente técnica baseada em TEM usa um feixe de elétrons precedido pelo reconhecimento de padrões de spots de difração de elétrons, e oferece a possibilidade de adquirir mapeamentos confiáveis de fase/orientação cristalográfica com uma resolução tão baixa quanto 2 nm desde que o TEM seja equipado com um filamento do tipo FEG (*field emission gun* de LaB₆). Esta técnica pode ser descrita como um mapeamento de orientação cristalina assistida por precessão de difração de elétrons, conhecida comercialmente como ASTAR, e consiste na varredura de um feixe de elétrons em modo nanosonda sobre a amostra produzindo uma coleção de spots de padrões de difração de elétrons que são indexadas automaticamente com auxílio de um software [75, 76].

Outras técnicas existentes para o mapeamento de orientações cristalográficas em TEM incluem a análise de padrões de linhas de Kikuchi e imagens de varredura cônicas em campo escuro, porém ambas possuem especificações de operação que dificultam a técnica. O reconhecimento das linhas de Kikuchi transmitidas é muito sensível à densidade de defeitos do cristal e à pequena espessura em escala nanométrica para o mapeamento cristalográfico, considerando que imagens de varredura cônica em campo escuro requerem tempos de aquisição e processamento muito longos [77, 78]. Mapas de orientação e fase em escala micrométrica podem ser obtidos em microscópios eletrônicos de varredura (MEV) acoplado a um módulo de difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Esta é uma eficiente técnica para caracterizar uma ampla variedade de *bulks* de materiais cristalinos com resolução espacial de tipicamente 50 nm quando se usa (FEG)-MEV.

O objetivo para o desenvolvimento da técnica ASTAR[®], desde sua primeira contribuição no campo de pesquisa em materiais [79], é estender a ampla aplicabilidade do mapeamento de orientação cristalográfica por EBSD-MEV para a escala nanométrica usando o grande poder de magnificação do TEM. Usando modo de difração de feixes em escala nanométrica e uma pequena abertura da lente condensadora (10 ou 20 μm), uma alta resolução espacial pode ser obtida sobre a amostra preservando suficientemente o brilho do feixe quando se usa um FEG para revelar o padrão de rede de *spots*.

O preparo da amostra é o mesmo tipo de preparo padrão para observações em TEM. Para melhores resoluções espaciais, aconselha-se um compromisso entre o tamanho de grão e a espessura da amostra ao longo da direção do feixe. Esta técnica não é capaz de distinguir facilmente *spots* de difração superpostos originados a partir do empilhamento de cristais na mesma direção do feixe. Durante a aquisição dos dados, os *spots* de difração de elétrons são coletados sequencialmente com auxílio de uma câmera externa CCD (anexada à tela de visualização do TEM) enquanto a área da amostra (tipicamente fração de uma dezena de micrômetros quadrados) é varrida por um nanofeixe quase paralelo (<2 mrad). No modo de precessão de difração de elétrons (PDE), o feixe incidente rotaciona descrevendo um cone, o pivô do cone fica focalizado sobre a amostra produzindo um vetor circular holográfico dos *spots* de difração no plano de saída da amostra, porém quando um sinal de contraprecessão é aplicado e ajustado de volta ao nível do plano focal da lente objetiva, uma imagem de difração pseudoestática é obtida. Simultâneos varredura do feixe (translação) e PDE são gerados por um hardware externo, que permite também o controle do ponto pivô [80].

O mapeamento de orientação e/ou fase, obtido com auxílio do ASTAR[®], dependerá do tamanho do feixe focalizado sobre uma fina amostra e o passo de varredura escolhido para rastrear o feixe. Depois da aquisição automática de centenas de padrões PED, a identificação de fase e orientação é realizada para cada padrão individual comparando com modelos gerados previamente.

Dentre as principais vantagens do sistema ASTAR[®] as mais importantes são: *i*) mesmo em pequenas magnificações o tamanho máximo do mapa obtido

é de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$, considerando que o EBSD pode atingir áreas de mm^2 ; *ii*) permite fácil reconhecimento de fase para cristais que exibem mesma simetria, pois o parâmetro de rede do cristal é considerado. Entretanto, estima-se que uma diferença maior que 5% é necessária entre dois cristais de mesma simetria para garantir resultados confiáveis [81]. Beche e colaboradores conseguiram resolução do parâmetro de rede de $6 \cdot 10^{-4}$ usando difração de nanofeixe em TEM [82]; *iii*) não há necessidade de recobrimento com camadas condutoras; *iv*) funciona bem com amostras finas e relativamente espessas (poucos nanômetros a centenas de nanômetros).

Esta técnica foi inicialmente desenvolvida para investigar materiais sujeitos a severas deformações plásticas. Problemas surgem quando técnicas do tipo EBSD são utilizadas, pois as linhas de Kikuchi são muito sensíveis a orientação do cristal e desaparecem rapidamente se o volume de difração sofre distorções devido a elevada densidade de discordâncias.

Mapeamento de orientação cristalográfica, usando TEM (ASTAR[®]), em combinação com PDE permite o mapeamento de orientações e fases com resolução espacial de até 1 nm, abrindo novas possibilidades no campo de estudos com microscópios de transmissão eletrônica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compósitos homogêneos dispersos e orientados

Na literatura não há nenhum estudo utilizando compósitos homogêneos para aplicação em CaCOS tampouco referência sobre materiais compósitos que possuam uma fase dispersa/orientada de mesma estrutura cristalina e composição química da matriz.

Microestruturas de materiais cerâmicos policristalinos sinterizados em temperaturas suficientemente altas podem apresentar crescimento anormal de grãos em uma matriz de grãos pequenos. Uma microestrutura bem conhecida e estudada na literatura envolve o crescimento de um grande monocristal de Al_2O_3 em uma matriz composta por grãos de menor tamanho de Al_2O_3 . Essa microestrutura é apresentada na Figura 3.1.

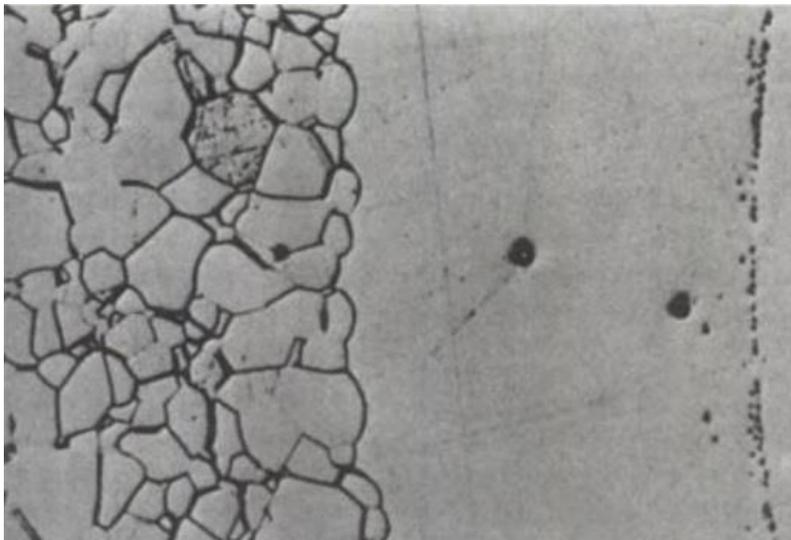


Figura 3.1 Exemplo de uma microestrutura com crescimento anisotrópico de grão: um grande monocristal de Al_2O_3 crescido em uma matriz policristalina de Al_2O_3 com tamanho de grão menor e uniforme [adaptado de 82].

O crescimento desse monocristal ocorre em elevadas taxas. O motivo pelo qual esse fenômeno ocorre pode ser explicado considerando que a distribuição do tamanho de grão do material inicial é o fator que mais contribui

para o crescimento anormal de grão. Segundo Hillert qualquer grão com um tamanho maior do que duas vezes o tamanho de grão médio tem potencialidade a crescer diferentemente dos demais grãos da matriz [83]. Heterogeneidades na composição química, fase líquida e o estado do empacotamento de partículas têm sido sugeridos como possíveis causas de crescimento anormal de grãos.

Simulação computacional seguida de análises teóricas indicam que de fato, o rápido crescimento de grão pode ocorrer se o contorno do grão anormal tem maior mobilidade ou energia menor do que os grãos da matriz policristalina [84-86]. A orientação do grão e a estrutura do contorno de grão são dois fatores que conduzem a variações em mobilidade e energia dos contornos de grãos. Contorno de grandes grãos na maioria das vezes demonstram faces com orientações cristalográficas de baixos índices de Miller. Normalmente, os planos de crescimento são aqueles de baixa energia superficial. Contornos de baixa energia têm uma menor mobilidade e, portanto o crescimento é lento perpendicularmente e rápido paralelamente às superfícies de baixa energia. Esse fenômeno induz o crescimento anormal de grãos e é um processo conveniente quando se deseja o crescimento anisotrópico de grão.

O crescimento anormal de grãos em cerâmicas de Al_2O_3 tem sido discutido na literatura na tentativa de compreender o papel do MgO na inibição do crescimento anisotrópico de grão da Al_2O_3 policristalina [87;88-90].

Embora a inibição do crescimento anisotrópico de grão seja importante na sinterização, a exploração controlada dessa anisotropia pode providenciar propriedades interessantes em alguns materiais cerâmicos. O crescimento de grãos anisotrópicos orientados em uma matriz policristalina tem sido usado para melhorar a tenacidade a fratura de Si_3N_4 [91], SiC [92] e mulita [93].

O crescimento alinhado de grãos vem sendo usado para otimizar as propriedades dielétricas em ferroelétricos multicamadas tais como o titanato de bismuto [94, 95], na produção de monocristais de ferritas de BaTiO_3 [96] e niobato de magnésio e chumbo [97] pela nucleação e crescimento de grandes monocristais em matrizes policristalinas.

Nenhuma referência até o momento havia apresentado microestruturas de compósitos homogêneos com fase dispersa e orientada sob tensão para aplicação em eletrólitos de CaCO₃.

3.2 Compósitos heterogêneos dispersos e orientados

Lee e colaboradores obtiveram compósitos com a intenção de investigar a distribuição de fase vítrea intergranular em ZrO₂ estabilizada com 15 % em mol de CaO, contendo inclusões de alumina de 0,3 ou 10 µm. Frações de fase vítrea intergranular foram estimadas utilizando uma série de espectros de impedância através de sucessivas remoções de camadas exteriores da amostra e subseqüentes medidas. No caso da adição de partículas finas de Al₂O₃, o contorno de grão próximo da região da superfície torna-se mais resistivo do que o do centro quando sinterizado em temperaturas maiores que 1550 °C, pois esta fase bloqueante surge quando a fase intergranular é expelida durante o crescimento de grão. Em comparação, a adição de partículas mais grossas de Al₂O₃ demonstra uma distribuição da resistividade do grão de forma homogênea. A resistividade do contorno de grão em função da profundidade da amostra pode ser uma técnica efetiva e sensível na determinação da distribuição da fase intergranular [98]. Esse sistema é considerado um compósito heterogêneo, pois mesmo 1% em mol de Al₂O₃ é suficiente para modificar as propriedades de transporte interfacial. Os pesquisadores sugeriram que a medida de resistividade é uma técnica sensível para pré determinação da quantidade de fase vítrea intergranular, ou seja, EI pode ser usada na análise da contribuição à resistividade total da fase dispersa/orientada e da matriz em compósitos heterogêneos [98].

Varanasi e colaboradores conformaram compósitos contendo ZrO₂ estabilizada com 6 % em mol de Sc₂O₃ (ZE6Sc) e nanopó de Al₂O₃ (0-30 % em peso). Esses compósitos foram preparados e caracterizados eletricamente por EI entre 300 e 950 °C. Todos os compósitos demonstraram aumento em condutividade elétrica em elevadas temperaturas de medida comparado às amostras de ZE6Sc. Condutividade elétrica de 0,12 S.cm⁻¹ foi medida a 850 °C para ZE6Sc + 30 % em peso de Al₂O₃. Essa condutividade é cerca de 20 %

maior quando comparada com ZE6Sc na mesma temperatura. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou que o tamanho de grão da fase ZE6Sc praticamente não mudou até 3% em peso de Al_2O_3 . Entretanto, o tamanho de grão foi reduzido drasticamente em amostras contendo entre 20 e 30 % em peso de Al_2O_3 . Embora, a presença de Al_2O_3 possa atuar como uma fase bloqueante suprimindo a condutividade, ela também pode criar regiões de cargas espaciais na vizinhança de interfaces ZE6Sc/ Al_2O_3 aumentando o transporte de oxigênio e desta maneira a condutividade iônica ou atuando como uma fase geradora de tensão mecânica durante a retração de queima da mesma maneira como foi explicado para o compósito alumina-zircônia obtido por M'Peko e colaboradores discutido no item 2.4 [99].

Poucos estudos foram publicados sobre o efeito da percolação da interface entre fase dispersa/orientada e a matriz policristalina em compósitos heterogêneos. Na maioria dos casos, a literatura traz uma ampla investigação acerca de compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas.

3.3 Compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas

Com a redução da temperatura de operação da CaCOS ocorre a diminuição da degradação e a interdifusão entre diferentes materiais do dispositivo. Contudo, há uma implicação direta na diminuição da cinética química sobre diferentes processos termicamente ativados, principalmente a troca de oxigênio superficial nos eletrodos e o transporte de íons oxigênio através do eletrólito. Por esta razão, é necessário explorar novos materiais com maior desempenho ou desenvolver novas estratégias entre os materiais existentes para aumentar a condutividade elétrica, como exemplo, a redução da espessura do eletrodo/eletrólito ou modificar a microestrutura dos materiais para criar caminhos de rápido transporte ao longo de interfaces não bloqueantes.

Nas últimas décadas, houve uma tendência na tentativa de usar eletrólitos menos espessos em CaCOS, particularmente no caso do eletrólito, que é o principal limitante no transporte de íons oxigênio. Para alcançar alta densidade de potência da ordem de 0,1-1 W/cm^2 em temperatura de operação

intermediária, a implementação de métodos para depositar filmes espessos de até 1 μm e tecnologias mais sofisticadas para filmes mais finos com espessura menor que 1 μm vêm sendo desenvolvidos [100].

Para o entendimento das propriedades físico-químicas dos materiais que compõem as CaCOS é essencial separar aqueles que são intrínsecos aos materiais daqueles que são causados pela sua microestrutura ou pela presença de interfaces. Esta é uma tarefa difícil de atingir quando se trata de cerâmicas policristalinas e particularmente se os filmes são preparados a partir de métodos que usam aditivos e alta temperatura de cristalização e/ou sinterização. Portanto, é recomendável o uso de amostras com composição e microestrutura mais controlada. Geralmente, este é o caso de monocristais ou filmes finos depositados a partir de fases em estado vapor ou por métodos físico-químicos. Na maioria das vezes, é extremamente difícil crescer monocristais de óxidos complexos e a melhor aproximação para obter um material com propriedades semelhantes ao monocristal é crescendo filmes epitaxiais.

3.3.1 Epitaxia

O termo epitaxia deriva do grego *epi* que significa *sobre* e *taxis* que significa *arranjo ordenado*. O crescimento epitaxial refere-se à continuação do alinhamento das posições atômicas cristalográficas do substrato monocristalino dentro da estrutura do filme monocristalino. Mais precisamente, a interface entre cristais do filme e do substrato é epitaxial se na interface os átomos da estrutura cristalina do filme ocupam posições regulares da rede da estrutura cristalina do substrato e vice versa [101]. Filmes epitaxiais são ideais para estudos das propriedades intrínsecas de transporte oferecendo, no caso de materiais anisotrópicos, a possibilidade de medir independentemente as propriedades em distintas orientações cristalinas. Também podem ser utilizados como modelos para o estudo de variações de propriedades pelo uso de substratos que induzem tensões.

Técnicas comumente utilizadas para a deposição de filmes finos epitaxiais incluem: epitaxia molecular em feixe (EMF) [102], deposição por laser

pulsado (DLP) [103], *RF magnetron sputtering* [104] e deposição química de vapor metalo-orgânico (DQVMO) [105]. Durante o processo de deposição, usualmente, o material necessário (ou uma combinação de materiais) é suprido a partir de uma fonte (ou diferentes fontes) e transportado em fase vapor em direção à superfície do substrato, onde ocorre a deposição e crescimento do filme. Existem duas exigências especiais a fim de se obter um crescimento epitaxial. Primeiramente, o material tem que ser fornecido à superfície do substrato na forma atômica, iônica ou molecular em entidades ou *clusters* formados por poucos átomos para garantir homogeneidade apropriada em escala nanométrica. Então, as espécies são transportadas, misturadas se necessário e adsorvidas na superfície por um processo físico ou químico. Em seguida, as espécies adsorvidas têm que apresentar energia suficiente para se difundir ao longo da superfície a fim de atingir os locais de equilíbrio para formar o monocristal. Normalmente, a energia necessária é suprida termicamente ou pelo aquecimento do substrato em temperaturas entre 400 e 1000 °C.

Uma das mais interessantes características de filmes depositados por vapor é que o crescimento do filme geralmente ocorre em condições fora de equilíbrio termodinâmico permitindo o crescimento de materiais metaestáveis com microestrutura particular que apresentam propriedades diferentes daquelas do interior de grãos.

Para crescer um filme epitaxial de certo material com os átomos do filme perfeitamente alinhados sobre os átomos do substrato, a primeira exigência é que os parâmetros de rede cristalográficos do substrato e do filme sejam o mais próximo possível, a fim de atingir a orientação desejada (geralmente abaixo de 1 % de diferença) [106]. Se os parâmetros de rede do filme e do substrato são iguais ou suficientemente próximos, espera-se que o filme cresça sem tensões residuais. Neste caso, as propriedades do filme poderiam ser equivalentes àsquelas do monocristal de mesma composição. Se os parâmetros de rede do substrato forem maiores ou menores que o do filme, o mesmo crescerá sob tensão ou compressão, respectivamente. Se os parâmetros de rede do filme e do substrato diferem muito em todas as orientações

crystalográficas, não será possível crescer um filme epitaxial e o resultado será um filme preferencialmente ou aleatoriamente orientado.

Substrato e filme devem apresentar coeficientes de expansão térmica semelhantes. Caso contrário, quando houver variação de temperatura trincas poderão surgir sobre a superfície do filme assim como delaminações nas interfaces.

Para uma boa estabilidade química entre o filme e o substrato, os mesmos devem ser quimicamente inertes sobre condições experimentais específicas. Se isto não for satisfeito ou se a diferença entre os parâmetros de rede for muito grande, é possível usar intercamadas de materiais quimicamente inertes para compatibilização.

Quando certa diferença de valores dos parâmetros de rede entre filme/substrato não puder ser evitada, diferentes mecanismos, tais como, variações elásticas estruturais ou deformações plásticas, oriundas do movimento de um conjunto de discordâncias, permitem acomodação parcial ou total da tensão residual. Estas variações estruturais ou mesmo composicionais podem induzir, por exemplo, variações nos transportes eletrônico e iônico do filme. Filmes epitaxiais da perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ (LSC) depositada sobre monocristais de YSZ por DLP demonstraram diferentes propriedades de eletrodo dependendo das orientações dos substratos [107]. Ou seja, pode-se modificar as propriedades de eletrodo ou do eletrólito utilizando substratos com diferentes parâmetros de rede e orientações cristalina a fim de aperfeiçoar o desempenho de CaCOS. Quando se estuda efeitos de tensões induzidas em temperaturas de operação intermediária, deve-se sempre levar em conta que os coeficientes de expansão térmica de ambos filme/substrato juntamente com as tensões residuais pode conseqüentemente reduzir ou aumentar este efeito. Existem algumas limitações para a deposição de filmes tensionados as quais são relacionadas às propriedades elásticas do material que compõe o filme. Quanto mais espesso o filme, maior é a energia elástica acumulada, proporcionalmente ao volume de material. Acima de certo limiar de espessura, os átomos não são capazes de manter a estrutura metaestável e tendem a liberar energia ou pela geração de defeitos (discordâncias, microdomínios com

diferentes orientações e segregações de fases) ou por modificação da morfologia da superfície (texturização da superfície e formação de ilhas). Estes efeitos podem ser importantes na melhoria do desempenho dos materiais, tais como o transporte iônico.

3.3.2 Transporte Elétrico

Medidas de condutividade elétrica em filmes podem ser realizados usando corrente contínua (CC) ou alternada (CA). Em CC informações sobre o processo de transporte de carga total inclui uma combinação de diferentes mecanismos. Em CA, é possível a separação de cada mecanismo, ou seja, processos de difusão no interior de cristais e pelas interfaces. Medidas paralelas as interfaces podem ser realizadas em uma configuração muito simples de dois pontos utilizando contatos metálicos de Ag ou Pt diretamente pintados com tinta coloidal sobre a superfície do filme, forçando a corrente fluir ao longo do plano do filme conforme pode ser visto na Figura 3.2. Na prática as dimensões laterais e a distância entre os eletrodos são muito maiores que a espessura do filme.

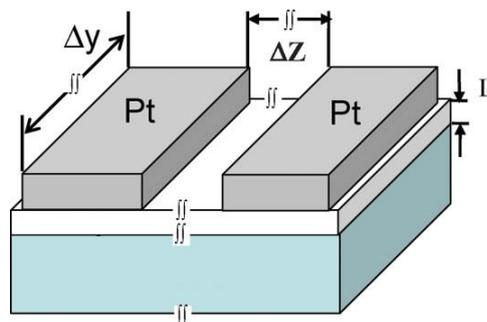


Figura 3.2 Configuração típica de eletrodos para medidas de espectroscopia de impedância em heterofilmes. Cinza: eletrodo de Pt; Azul Ciano: substrato isolante dielétrico; Branco: filme multicamada.

Existem duas restrições importantes em medidas de CC e CA em filmes multicamadas:

1) Não deve haver excessivo acúmulo de cargas nas interfaces dentro do sistema ou na superfície dos contatos prevenindo desta maneira efeitos capacitivos. Em uma configuração paralela às interfaces do tipo dois pontos, a espessura do filme (L) é muito menor do que a distância (Δz) e a largura dos contatos (Δy). Esse fator geométrico faz com que esse efeito capacitivo não contribua para a resistência do filme muito mais que outros efeitos capacitivos isolados na configuração experimental.

2) A condutividade elétrica do filme deve ser grande suficiente quando comparada à qualquer outra condutividade na direção do fluxo da corrente elétrica. Em materiais altamente resisitivos e para heterofilmes finos a resistência do filme compara-se à resistência do substrato. Deve-se escolher o substrato (isolante dielétrico) e condições de coleta de dados adequados para garantir um fluxo de corrente elétrica homogênea através do filme. Neste caso o uso de um equipamento com uma interface dielétrica embutida paralelamente é indispensável para evitar erros na coleta dos espectros de impedância em CA no caso de materiais altamente resisitivos e/ou dielétricos.

3.3.3 Defeitos e mobilidade iônica em função da distorção da estrutura cristalina

Uma das primeiras evidências de efeitos interfaciais entre dois óxidos diferentes que apresentaram aumento em condutividade de íons oxigênio foi observado por Azad [108], em multicamadas de zircônia e CDG depositadas por EMF sobre substratos de Al_2O_3 (0001). Nestas multicamadas, a condutividade do íon oxigênio aumentou cerca de uma ordem de magnitude a $350\text{ }^\circ\text{C}$ comparada à condutividade do grão. O aumento em condutividade foi proporcional ao número de interfaces evidenciando o efeito de interfaces. Entretanto, o pequeno comprimento de Debye nestes óxidos comprova a inexistência de efeitos de cargas espaciais e os autores sugeriram tensões

residuais ou a presença da amplificação de defeitos como possível esclarecimento para o aumento em condutividade elétrica.

Em condutores de íons oxigênio o aumento da concentração de portadores de cargas pode ser limitado pela formação de fases secundárias ou mesmo pela associação de defeitos de baixa mobilidade do tipo *clusters*. Porém, a baixa mobilidade dos portadores de carga pode ser aumentada com algumas modificações estruturais, as quais podem provocar variações nas distâncias interatômicas reduzindo a barreira de energia para a difusão de íons oxigênio. Este aumento já foi demonstrado pela modificação do raio iônico de cátions substitucionais homovalentes [109]. De um modo semelhante, tem sido demonstrado que, em filmes submetidos sob elevadas tensões biaxiais (centenas de GPa) gerado pelo crescimento epitaxial em substratos monocristalinos com diferentes parâmetros de rede, a estrutura tensionada pode influenciar a mobilidade iônica. Todavia, dependendo dos parâmetros de elasticidade do material, uma tensão maior que algumas unidades de porcentagem não pode ser mantida. Geralmente, a energia elástica acumulada é aliviada pela formação de discordâncias (ou outro tipo de defeitos) e a estrutura metaestável reestabelece o equilíbrio. Fluoritas tipo 8YSZ ou CeO_2 dopadas com Lu_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 ou MgO obtidas na forma de filmes multicamadas epitaxiais crescidas por DLP exibiram a formação de uma interface entre estruturas de diferentes parâmetros de rede provocando alteração na mobilidade iônica. Tensões biaxiais de natureza trativa (+3% de diferença no parâmetro de rede em 8YSZ/ Y_2O_3) ou compressiva (-4% de diferença no parâmetro de rede em 8YSZ/ Sc_2O_3), poderia aumentar ou reduzir a condutividade elétrica da interface, respectivamente, quando comparadas com outras estruturas de parâmetros de rede semelhantes ($\pm 1\%$ de diferença no parâmetro de rede em 8YSZ/ Lu_2O_3) com condutividade elétrica semelhante ao grão do mesmo eletrólito policristalino. Outros pesquisadores [110-112] propuseram um modelo considerando as propriedades elásticas da 8YSZ onde a razão entre o volume de material sobre tensão em relação ao volume sem tensão parece estar de acordo com a redução da energia de ativação para a

migração de vacâncias de oxigênio com os efeitos que foram observados experimentalmente.

Entretanto, alguns autores apontam a possibilidade da criação de uma grande densidade de defeitos como discordâncias, contornos entre grãos dendríticos ou deformações plásticas do tipo maclas que podem ser responsáveis por rápidos caminhos de condução iônica. Peters e colaboradores [113] mediram em filmes multicamadas de ZrO_2 estabilizada com CaO e Al_2O_3 um aumento na condutividade de duas ordens de magnitude quando a espessura das camadas variou de 0,78 μm para 40 nm. Sillassen e colaboradores [114] obtiveram monocamadas epitaxiais de 8YSZ depositada por *sputtering* sobre substratos de (110) MgO com 18% de diferença em parâmetro de rede demonstrando um aumento na condutividade elétrica de três ordens de magnitude. Esta elevada condutividade iônica foi associada pelos autores com a presença de discordâncias já que não havia contornos de grãos.

Resultados mais surpreendentes foram publicados por Garcia-Barriocanal e colaboradores [10] para compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas epitaxiais (100)SrTiO₃/(100)8YSZ depositadas por *magnetron sputtering* as quais mostraram um aumento em condutividade iônica de oito ordens de magnitude. Este aumento foi atribuído à uma estrutura particular e mais aberta da fluorita provocada pela grande tensão residual nas interfaces da 8YSZ. Embora existam alguns estudos teóricos que suportem esta hipótese, estes resultados têm gerado controvérsias na literatura em relação se esta condutividade elétrica seja puramente iônica [115, 116] ou esteja relacionada à condutividade eletrônica tipo p do SrTiO₃ dopado com impurezas doadoras.

3.3.4 Filmes obtidos via sol gel por *spin coating*

O método sol gel é uma técnica conhecida há mais de um século e vem sendo utilizada com muita frequência nos últimos anos. Basicamente a síntese via sol gel de materiais óxidos corresponde na conversão de uma solução sol em um gel pelo rápido aumento da viscosidade do sistema. Este método é uma síntese de uma rede polimérica inorgânica via solução química a uma baixa

temperatura que proporciona a obtenção de misturas homogêneas de íons em escala atômica.

Filmes multicamadas obtidos via *spin* e *dip coating* usando sol gel de alcóxidos metálicos ou metalorgânicos vêm sendo usados em CaCOS [117]. A síntese de materiais cerâmicos a partir do método sol gel baseado na hidrólise de metalorgânicos consiste em promover com relativa facilidade a hidrólise do metal de interesse através da adição de quantidades previamente determinadas de água aos alcóxidos e em seguida promover a polimerização-condensação pela desidratação ou dealcolização para se obter ligações do tipo M-O-M formando, desta maneira, redes poliméricas inorgânicas em toda sua extensão [118].

O processo de hidrólise, condensação e reações de polimerização são governadas pela razão molar de água e metalorgânicos, natureza química dos metais presentes na solução, tipo de solvente utilizado, temperatura, pH e a concentração de catalisadores ácidos ou básicos.

No processo de *spin coating* a hidrólise é controlada pela taxa de evaporação do solvente durante a rotação e um gel é obtido na forma de um filme sobre um substrato. Para o processo de *dip coating* a gelificação ocorre durante a evaporação do solvente no processo de secagem.

Cerâmicas nanocristalinas podem ser preparadas a partir da deposição de sol gel sobre substratos pelo método *spin coating* [119].

Na Figura 3.3 é apresentada uma representação esquemática do processo de *spin coating* de um filme obtido via sol gel.

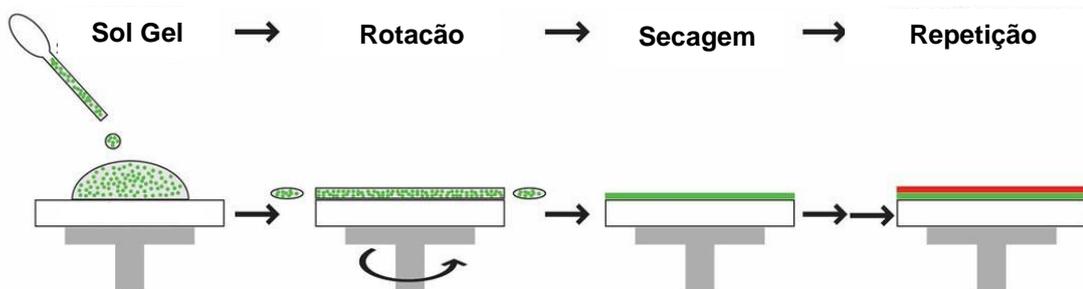


Figura 3.3 Representação esquemática do processo de deposição de filmes multicamadas via *spin coating*.

Pan e colaboradores [120] preparam filmes de 8YSZ com uma razão molar Zr/Y de 0,84:0,16 foram sintetizados em substratos denso de Si e anodo poroso de Ni-8YSZ usando *spin coating*. Dois precursores poliméricos foram utilizados para processar filmes de YSZ sobre Si. O primeiro precursor era comercial com butanol adicionado como solvente. Controlando a quantidade de butanol na solução, filmes densos com espessura de 500 nm, livres de trincas, foram obtidos depois de oito deposições e tratamento térmico a 700 °C durante 4 horas. DRX indicou que os filmes iniciam o processo de cristalização entre 300 e 400 °C e tornam-se completamente cristalinos com estrutura cúbica em temperaturas acima de 600 °C. No segundo caso, foi utilizada uma solução precursora preparada pelos autores. O controle da viscosidade desta solução foi muito importante para atingir uma boa qualidade do filme. Filmes densos de 8YSZ foram depositados e sintetizados em anodos de Ni-8YSZ utilizando método combinado de adição de uma suspensão coloidal de 8YSZ e em seguida o precursor polimérico [120].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

Os reagentes e matérias primas utilizados para a obtenção dos compósitos cerâmicos homogêneos e heterogêneos estão listados Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Reagentes e materiais utilizados na preparação dos compósitos cerâmicos homogêneos e heterogêneos.

Reagentes/Matéria Prima	Sigla/Fórmula	Pureza (%)	Fornecedor
ZrO ₂ – 8%mol Y ₂ O ₃ (Cúbica)	8YSZ	99,99	Tosoh
ZrO ₂ – 10%mol Y ₂ O ₃ (Cúbica)	10YSZ	99,99	Tosoh
Ítria	Y ₂ O ₃	99,99	Alfa Aesar
Alumina	Al ₂ O ₃	99,99	Sumitomo
Poli Álcool Vinílico (PVAL)	(C ₂ H ₄ O) _n	99,6	Vetec
Butóxido de Zircônio	Zr(OC ₄ H ₉) ₄	80 % em 1-butanol	Sigma Aldrich
Isopropóxido de Alumínio	Al(OC ₃ H ₇) ₃	≥ 98	Sigma Aldrich
Nitrato de Ítrio Hexaidratado	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,8	Sigma Aldrich
K ₂ Cr ₂ O ₇ e H ₂ SO ₄ Concentrado	Sulfocromica	-	Synth
Ácido Nítrico	HNO ₃	65% em H ₂ O	Synth
Ácido Clorídrico	HCl	37% em H ₂ O	Synth
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	35% em H ₂ O	Synth
Ácido Acético	H ₃ CCOOH	80% em H ₂ O	Synth
Poli Vinil Butiral	PVB-98	-	BUTVAR 98
Copolímero Surfactante	Pluronic F127	-	Sigma Aldrich
Ácido Oleico	C ₁₇ H ₃₃ COOH	-	Nuclear
Rubi	Al ₂ O ₃ – 0,02%Cr ₂ O ₃	≥ 98	-
Tape Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	NGK
Acetona	C ₃ H ₆ O	P.A.	Synth
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	P.A.	Synth
Emulsão de Etil Celulose/Terpineol	Vehicle Ink	-	Fuel Cell Materials

Os equipamentos utilizados na preparação e caracterização das fibras monocristalinas e dos compósitos cerâmicos homogêneos e heterogêneos são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Lista e localização dos equipamentos/acessórios usados para preparação e caracterização dos compósitos cerâmicos.

Equipamentos/Acessórios	Localização
Balança de precisão Mettler Toledo (AX204)	LaPCEC-UFSCar
Frasco HDPE Nalgene®	LaPCEC-UFSCar
Elemento moagem 3YSZ $\phi = 4,5$ mm Tosoh®	LaPCEC-UFSCar
Almofariz/Pistilo de Ágata	LaPCEC-UFSCar
Injetora em Aço Inox	LaPCEC-UFSCar
Estufa Soc. Fabbe LTda	LaPCEC-UFSCar
Forno CM, Inc - Temp. Máxima de 1700 °C	LaPCEC-UFSCar
Prensa Uniaxial Schwing Siwa – 15 Toneladas	LaPCEC-UFSCar
Politriz MiniMet® 1000 Grinder Polisher Buehler	LaPCEC-UFSCar
Ultrassom Ultrasonic Processor (500 W/20 KHz)	LaPCEC-UFSCar
Prensa Isostática CP360/AIP	LaPCEC-UFSCar
Impedancímetro LF HP 4192A® Spect® Software	LaPCEC-UFSCar
Impedancímetro Solatron®- Interface Dielétrica Zview® Software	LaPCEC/LaMaV-UFSCar
Multímetro Agilent 34420A	LaPCEC-UFSCar
Thermal Controller Incon/Gefran 500 e TD 502	LaPCEC-UFSCar
Agitador Magnético/Placa Aquecedora Tecnal TE081	LaPCEC-UFSCar
Lupa Nikon 80x	LaPCEC-UFSCar
Soprador de Ar Quente Yunhuan 1 KW	LaPCEC-UFSCar
Espectrômetro Raman Witec, Modelo Alpha 300 A/R	IFSC-USP
Laser Infrared CO ₂ LHPG System	LaMaV-UFSCar
Spin Coating Chemat Technology	LaPCEC-UFSCar
Dip Coating Adaptado Haake PK100	LaPCEC-UFSCar
Reômetro Haake PK100	LaPCEC-UFSCar
Mufla EDG 1800	LaPCEC-UFSCar
Pelco® Precision Angle Lapper (PAL®)	LaPCEC-UFSCar
Precision Ion Polishing System Mode 691 GATAN	LCE-DEMa-UFSCar
Sputtering Balzers SCD 004 Sputter Coater Baltec	LCE-DEMa-UFSCar
Difratômetro de raios X Siemens D505® e Rigaku®	LCE-DEMa-UFSCar
MO Olympus-Software Capture/Analysis Infinity®	DEMa-UFSCar

Tabela 4.2 Continuação.

SEM Philips XL30 FEG® ISIS EDS	LCE-DEMa-UFSCar
SEM Inspect EBSD/EDS S50®	LCE-DEMa-UFSCar
SEM Magellan® 400L	LCE-DEMa-UFSCar
SEM FEI Inspect F50® Focused Ion Beam (FIB)	LnNano-CNPEM/Campinas-S.P.
TEM FEI TECNAI G ² F20 240V®	LCE-DEMa-UFSCar
TEM Jeol 2100 e 2100F Digital Software GATAN	LnNano-CNPEM/Campinas-S.P.

4.2 Obtenção de fibras monocristalinas pela técnica LHPG (Laser-Heated Pedestal Growth)

Os pedestais utilizados no processo de crescimento das fibras monocristalinas por fusão a *laser* foram preparados pelo processo de injeção mecânica. Uma mistura cada um dos óxidos precursores foi homogeneizada manualmente em almofariz e pistilo de ágata. Adicionou-se gradativamente uma solução aquosa de 10% em volume de álcool polivinílico até a obtenção de uma massa com plasticidade adequada para a injeção. O dispositivo de injeção em aço inoxidável, mostrado na Figura 4.1, consiste em um pistão simples em uma cavidade cilíndrica que força o material para passar em um orifício de seção circular.

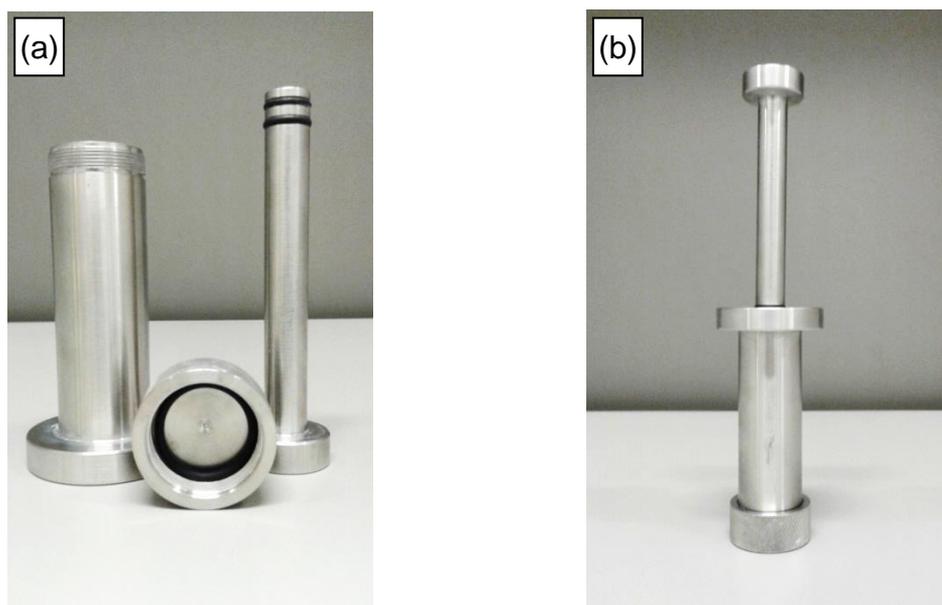


Figura 4.1 Imagens da injetora mecânica utilizada para a conformação de pedestais cerâmicos.

O pedestal injetado deve apresentar o maior grau de homogeneidade possível. Livre de bolhas de ar e aglomerados que contribuem em gradientes de densidade afetando a qualidade. Pedestais de baixa compactação desenvolvem instabilidade na região de fusão e alteram a velocidade de solidificação da interface sólido/líquido/gás durante a fusão a laser. Esse fenômeno é explicado pelo balanço da conservação de massa e energia na região onde ocorre a fusão do pedestal e crescimento da fibra monocristalina.

Para que um pedestal de boa qualidade seja injetado, a massa plástica é colocada na cavidade do cilindro e o pistão é pressionado transferindo suavemente a força para a massa plástica. Nessa etapa ocorre a eliminação de ar e rearranjo das partículas através da quebra de aglomerados remanescentes melhorando a compactação e a densidade do pedestal. Na etapa final um O-ring veda a seção matriz/cilindro-pistão permitindo a conformação de um pedestal em formato cilíndrico e seção circular constante de aproximadamente 1,5 mm de diâmetro. O pedestal obtido é cortado em comprimentos de aproximadamente 8 cm com auxílio de um bisturi e colocado sobre moldes com fendas em forma de V para secagem em atmosfera ambiente. Nesta etapa o pedestal adquire propriedades mecânicas adequadas para manuseio e fixação no equipamento de fusão a laser.

Em seguida os pedestais foram fixados no suporte da câmara de fusão a laser para o crescimento de monocristais pela técnica *LHPG*. Uma semente do mesmo material com determinada orientação cristalina foi utilizada para iniciar o processo de crescimento orientado através do puxamento da fibra. Um laser de CO₂ na região do infravermelho foi utilizado para fusão dos pedestais. Quando todo o sistema está calibrado elevadas temperaturas garantem a fusão do pedestal cerâmico.

Fibras monocristalinas com aproximadamente 25 mm de comprimento e 0,42 mm de diâmetro da cerâmica condutora iônica 8YSZ (Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-x}, zircônia completamente estabilizada na estrutura cúbica) e de Safira (α -Al₂O₃ de estrutura hexagonal tipo *Córinton*) foram obtidas pela técnica *LHPG*. A

composição química e a nomenclatura das fibras monocristalinas estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Composição química e a nomenclatura das fibras monocristalinas utilizadas nesse trabalho.

Composição Química	Nomenclatura
$Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-x}$	8YSZMF
$\alpha-Al_2O_3$	Al_2O_3 MF ou Safira

4.3 Acabamento superficial das fibras monocristalinas 8YSZM

Durante o processo de crescimento da fibra 8YSZM ocorre a formação de um gradiente de composição químico que varia da superfície até o centro da fibra monocristalina devido a diferença de pressão de vapor do ZrO_2 e Y_2O_3 .

Portanto, é necessário que a fibra seja submetida a um acabamento superficial para torna-la homogênea. O acabamento superficial consistiu na retirada da camada mais externa através de abrasão mecânica. Cada fibra 8YSZM foi lixada em lixas de SiC (3M[®]) com granas #320, #400, #600, #1200 e polidas em pasta de diamante (Arotec[®]) com tamanho de partículas 15, 6, 3, 1 e ¼ de μm . Após cada etapa de lixamento e polimento as fibras foram lavadas com água destilada e detergente e em seguida com isopropanol (P.A. Synth) e secas ao ar. Para evitar contaminação orgânica, as fibras foram imersas em acetona dentro de um béquer de Nylon[®] e limpas em ultrassom. Em seguida, foram dispostas em suportes de 8YSZ policristalino (8YSZP), pré sinterizados, e tratadas termicamente a 1600 °C durante duas horas.

4.4 Acabamento superficial das fibras monocristalinas Al_2O_3 MF (Safira)

Os monocristais de safira não formam gradientes de composição química, pois apenas oxigênio e alumínio estão presentes na estrutura cristalina. Entretanto, é comum que impurezas de maior pressão de vapor, presentes na matéria prima Al_2O_3 , ou reações químicas com gases da atmosfera possam introduzir defeitos ou formação de outras estruturas cristalinas indesejáveis na superfície da fibra. Esse fenômeno é inerente ao processo de fusão e solidificação do pedestal.

Neste caso, utilizou-se o mesmo procedimento experimental de extração da camada mais externa contaminada, descrito no item 4.3 para a fibra 8YSZM. Em seguida, o mesmo processo de tratamento térmico foi utilizado, porém o suporte era uma placa de Al_2O_3 policristalina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$) previamente sinterizada. Com esse procedimento, garantiu-se a presença da estrutura cristalina hexagonal da safira (Córindon) em todo o volume da fibra.

Por razões que serão abordadas nos resultados e discussões, um tratamento químico modificado foi realizado para melhorar a reatividade química da fibra de safira. O tratamento químico escolhido foi o *RCA Clean*, utilizado para tratamento superficial de monocristais semicondutores, tipo Si (ligações químicas covalentes), e adaptado para tratamento superficial de monocristais de óxidos cerâmicos (ligações químicas iônicas). Este tratamento químico consiste na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos adsorvidos na superfície e extração de uma fina camada de óxido. Depois do tratamento térmico das fibras de safira, as mesmas foram imersas em acetona e limpas em ultrassom durante 3 minutos para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos adsorvidos. Em seguida, os monocristais foram imersos em solução sulfocrômica a 80 °C durante 30 minutos para total eliminação de contaminantes orgânicos adsorvidos e limpos em água destilada. Finalmente, uma camada muito fina de óxido foi removida pelo ataque químico em solução 1:1:6 (%volume) de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ -destilada a 60 °C durante 30 minutos. Em seguida uma fina camada reativa de sol gel de ZrO_2 ou 8YSZ ou com a composição química do eutético entre $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados e depositados na superfície das fibras de safira.

O sol gel de ZrO_2 foi preparado a partir da dissolução de 2 ml do complexo metalorgânico de butóxido de zircônio (80 % em peso em 1-butanol) em isopropanol sobre agitação magnética respeitando a estequiometria de butóxido de zircônio para o isopropanol de 1:15. Logo após a homogeneização, foi adicionado gota a gota, ácido acético como agente quelante na proporção estequiométrica de 1:2 (sempre em relação ao metalorgânico). Manteve-se essa solução sobre agitação durante duas horas. Em seguida, adicionou-se a solução catalizadora de H_2O destilada, ácido nítrico (HNO_3) e isopropanol na

proporção estequiométrica de 1:2:1,2:15 em relação ao butóxido de zircônio. Esta solução foi mantida sobre agitação durante duas horas até atingir a viscosidade ideal para recobrimento da fibra monocristalina de safira. A relação estequiométrica final do solvente (isopropanol) em relação ao butóxido de zircônio para o sol gel ZrO_2 foi de 1:30.

O sol gel de 8YSZ foi preparado da mesma maneira que o de ZrO_2 . Depois da adição da solução catalizadora foi adicionado nitrato de ítrio hexahidratado respeitando a estequiometria atômica do $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ em relação à quantidade pré existente em mols de butóxido de zircônio na solução. O nitrato de ítrio hexahidratado previamente seco foi dissolvido sobre agitação em álcool isopropílico e em seguida essa solução foi adicionada à solução de ZrO_2 . A relação estequiométrica final do solvente (isopropanol) em relação ao butóxido de zircônio para o sol gel de 8YSZ também foi de 1:30.

Para o sol gel com a composição do eutético, ou seja, 65 % em mol Al_2O_3 , 16 % em mol Y_2O_3 e 19 % em mol ZrO_2 [121], preparou-se uma solução a partir dos metalorgânicos butóxido de zircônio e isopropóxido de alumínio. Esses componentes foram dissolvidos em uma mistura de solventes composto por isopropanol e tolueno sobre agitação magnética durante duas horas. Em seguida ácido acético foi adicionado como quelante para estabilizar os metalorgânicos e os cátions de Y^{+3} adicionados na forma de nitrato de ítrio. Em último lugar a mesma solução catalizadora usada para o sol gel de ZrO_2 foi adicionada para estabilizar a reação de hidrólise dos metalorgânicos com uma pequena alteração na quantidade do ácido nítrico.

O método escolhido para o recobrimento com sol gel sobre a superfície da fibra monocristalina foi o *dip coating*. O processo de imersão na solução sol gel ocorreu a uma velocidade de 2,5 mm/min com auxílio de um mecanismo com controle semiautomático. Em cada etapa de *dip coating*, o filme de sol gel sobre a superfície da fibra de safira foi secada em estufa a 150 °C durante 20 minutos e tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos.

4.5 Obtenção de compósitos homogêneos 8YSZP-8YSZMF e (810)YSZP-8YSZMF

Neste trabalho, compósitos homogêneos são aqueles formados por uma matriz policristalina contendo fibras monocristalinas de mesma estrutura cristalina.

Dois tipos de corpos compósitos homogêneos foram preparados:

- 1) (pó 8YSZ + fibras 8YSZM) denominadas 8YSZP-8YSZMF.
- 2) (pó mistura de 70%vol 8YSZ e 30%vol 10YSZ + fibras 8YSZMF) denominados (810)YSZP-8YSZMF.

O uso da mistura dos pós 8YSZ e 10YSZ teve como objetivo melhorar o empacotamento das partículas durante a compactação. Este melhoramento é conseguido devido à diferença de granulometria dos dois pós sendo que 8YSZ e 10YSZ possuem diâmetro médio de 68,5 e 162,2 nm, respectivamente.

Antes da conformação dos corpos compósitos, os pós, tanto o 8YSZP como a mistura de 8YSZ e 10YSZ, foram misturados durante seis horas em moinho vibratório com 1% de defloculante e ligante PVB-98 dissolvido em álcool isopropílico anidro em jarro de polietileno de alta densidade (PEAD), contendo como elementos de moagem esferas de zircônia tetragonal Y-TZP de 4,5 mm de diâmetro. As suspensões foram secas em fluxo de ar sob agitação e os pós resultantes foram granulados em malha de Nylon® 80 *mesh*. O processo de secagem, utilizando fluxo de ar e agitação, diminui o tempo de secagem evitando a separação do PVB-98 e óxidos cerâmicos por sedimentação.

Para a conformação dos corpos de prova, foi utilizado um molde de aço de diâmetro $9,6 \pm 0,2$ mm. O molde foi limpo e depois lubrificado com uma película de ácido oleico. Aproximadamente, 0,25 g do respectivo pó cerâmico granulado foi colocado dentro do molde e com o auxílio de vibração mecânica os grânulos ficaram bem distribuídos dentro da cavidade do molde. Em seguida, um pedaço de fibra monocristalina 8YSZM com 0,42 mm de diâmetro e 6,0 mm de comprimento, foi colocado sobre o pó dentro da cavidade do molde com auxílio de uma pinça fina e uma lupa de bancada de tal maneira

que a fibra ficasse orientada sobre a superfície do pó cerâmico e perpendicularmente ao sentido de aplicação da força de prensagem uniaxial. Depois dessa etapa, mais 0,25 g do mesmo pó cerâmico foi colocado sobre a camada de pó e fibra monocristalina. O conjunto foi prensado uniaxialmente com 30 MPa e em seguida as pastilhas foram hermeticamente encapsuladas em um invólucro termoplástico e prensadas isostaticamente a 200 MPa.

Os corpos de prova prensados isostaticamente foram sinterizados sobre placas sinterizadas de 8YSZP. Temperaturas e tempos de sinterização variaram entre 1450 a 1600 °C e entre 2 a 8 horas, respectivamente. Taxa de aquecimento inicial de 300 °C/h com um primeiro patamar a 400 °C por 30 minutos para permitir a eliminação do PVB-98. Em seguida, a taxa de aquecimento foi de 800 °C/h até atingir a temperatura de patamar em atmosfera ambiente. A taxa de resfriamento foi de 1000 °C/h até aproximadamente 500 °C.

4.6 Obtenção de compósitos heterogêneos (810)YSZP-Al₂O₃MF ((810)YSZP-SMF)

Neste trabalho, compósitos heterogêneos são aqueles formados por uma matriz policristalina de (810)YSZP contendo fibras monocristalinas de diferentes composição química e estrutura cristalina, neste caso fibras de safira. A denominação desses compósitos é (810)YSZP-SMF.

O processo de obtenção do pó cerâmico (810)YSZP, secagem disposição geométrica do monocristal, conformação uniaxial e prensagem isostática é o mesmo descrito no item 4.5.

Nos primeiros testes experimentais, os corpos de prova prensados isostaticamente, foram sinterizados da mesma maneira que os compósitos (810)YSZP-8YSZMF, descrito no item 4.5. Entretanto, devido aos diferentes valores de coeficientes de expansão linear para a matriz (810)YSZP policristalina e a safira monocristalina, menores temperaturas de sinterização e taxas de resfriamento foram utilizados. Temperaturas de sinterização variaram entre 1300 a 1600 °C, tempo de patamar de 2 horas e taxas de resfriamento de 1000 e 500 °C/h até aproximadamente 500 °C.

Com o intuito de melhorar a compatibilização mecânica entre matriz e fibra foram estudados métodos de compatibilização química entre a matriz e o monocristal de safira a fim de tornar funcional a superfície monocristalina. O tratamento superficial (termoquímico) da fibra monocristalina de safira foi descrito no item 4.4. Em seguida três composições químicas diferentes de sol gel foram utilizadas para recobrir o monocristal a fim de garantir boa reatividade química e adequado acoplamento mecânico entre matriz e fibra monocristalina. Na Tabela 4.4 são apresentadas a composição química e a nomenclatura dos compósitos heterogêneos estudados em função do tipo de compatibilização química (sol gel).

Tabela 4.4 Composição química e nomenclatura dos compósitos heterogêneos com fibras monocristalinas tratadas termoquimicamente e funcionalizadas superficialmente com uma fina camada de sol gel depositada pela técnica *dip coating*.

Composição Química (Poli-Mono)	Nomenclatura
(810)YSZP-Al ₂ O ₃ M-Sol Gel ZrO ₂	(810)YSZP-SMF-SGZrO ₂
(810)YSZP-Al ₂ O ₃ M-Sol Gel 8YSZ	(810)YSZP-SMF-SG8YSZ
(810)YSZP-Al ₂ O ₃ M-Sol Gel eutético ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	(810)YSZP-SMF-SGEut

4.7 Obtenção de compósitos heterogêneos (810)YSZP com fibras de safira moídas ((810)YSZP-SM) e dispersas

Os pós cerâmicos (810)YSZP, obtidos como descrito no item 4.5, foram homogeneizados a seco com partículas de safira moídas com auxílio de almofariz e pistilo de ágata. Frações de 5 e 10 % em volume de safira moída foram analisadas neste trabalho.

Para este tipo de compósito heterogêneo, o monocristal de safira foi apenas tratado mecanicamente (lixamento e polimento) e termicamente sem nenhum tratamento químico como descrito no item 4.4. Na Tabela 4.5 são apresentadas a composição química e a nomenclatura dos compósitos heterogêneos com monocristal de safira disperso em matriz (810)YSZP.

Tabela 4.5 Composição química e nomenclatura dos compósitos heterogêneos de safira moída e dispersa na matriz (810)YSZP.

Composição Química (Poli-Mono)	Nomenclatura
(810)YSZP-Al ₂ O ₃ M-5%Vol. de Safira Moída	(810)YSZP-SM-5V
(810)YSZP-Al ₂ O ₃ M-10%Vol. de Safira Moída	(810)YSZP-SM-10V

Os corpos de prova prensados isostaticamente foram sinterizados em barcas de alumina sobre placas de 8YSZP sinterizada. Esses corpos de prova foram sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. O programa de queima é o mesmo descrito no item 4.5.

4.8 Obtenção do compósito homogêneo (810)YSZP com fibras 8YSZM moídas ((810)YSZP-8YSZM-10V) e dispersas

Compósito cerâmico homogêneo com fase monocristalina 8YSZMF triturada e dispersa na forma de partículas em matriz cerâmica (810)YSZP também foram avaliados. Foi adicionado uma fração de 10 % em volume do monocristal 8YSZM na matriz (810)YSZP. O procedimento de conformação e sinterização desse compósito é o mesmo descrito no item 4.5.

4.9 Obtenção de compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas 8YSZP-Al₂O₃P

Compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas de 8YSZP e Al₂O₃P foram obtidos por *spin coating* sobre substratos de Al₂O₃ policristalino e rubi monocristalino.

O substrato policristalino foi obtido a partir de fitas conformadas por tape casting. Essas fitas de Al₂O₃ foram cortadas, com auxílio de um bisturi, em formato quadrado com 12 mm de aresta. Essa peça a verde foi sinterizada a 1600 °C durante 2 horas de patamar com taxa de aquecimento inicial de 30 °C/h até 600 °C, para garantir a completa volatilização de solventes orgânicos. Permaneceu a 600 °C durante 30 minutos para a completa queima de aditivos orgânicos (defloculantes, ligantes e plastificantes). Em seguida, taxa de aquecimento de 200 °C/h até atingir 1600 °C com patamar de 2 horas e taxa de

resfriamento de 400 °C/h até aproximadamente 500 °C. O substrato de rubi foi cortado, com auxílio de um disco diamantado, em formatos quadrados de 10x10 mm com espessuras de aproximadamente 1 mm.

Os substratos policristalino de Al_2O_3 e monocristalino de rubi sintético tiveram a superfície de deposição do filme tratadas termoquimicamente da mesma maneira que foi descrito para o monocristal 8YSZMF descrito no item 4.3.

Suspensões cerâmicas (SC), utilizadas para depositar os filmes nos substratos descritos acima, foram obtidas através da homogeneização em moinho vibratório de 30 ml isopropanol, 2,4 g de óxido 8YSZ ou 2,4 g de Al_2O_3 (8% em peso em relação ao isopropanol) e 0,72 g de PVB-98 (30% em peso em relação ao óxido cerâmico) dentro de jarros de polietileno de ultra alta densidade. Para controlar a espessura de cada filme depositado por *spin coating*, usou-se um veículo orgânico (*ink-terpineol* Fuell Cell Materials®). Este veículo orgânico consiste basicamente em uma emulsão de etilcelulose e álcool terpeno. Mudando a porcentagem em peso do veículo em álcool isopropílico e mantendo constante a fração mássica de 8YSZ ou Al_2O_3 foi possível obter várias suspensões orgânicas com diferentes viscosidades (η). Dois tipos de suspensões orgânicas com propriedades reológicas adequadas foram escolhidos como melhor opção para o controle da espessura de cada camada de filme depositado sobre o substrato. Foram obtidas suspensões orgânicas com 20% em volume da SC de 8YSZ e 80 % em volume do veículo orgânico e 5 % em volume da SC de Al_2O_3 e 95% em volume do veículo orgânico. Depois da etapa de homogeneização de 24 horas, as suspensões orgânicas foram utilizadas para deposição sobre o substrato pela técnica *spin coating*.

Filmes mais finos entre 65 e 300 nm de espessura foram obtidos via sol gel (SG) de metalorgânicos. O sol gel 8YSZ foi preparado a partir do correspondente metalorgânico do íon Zr^{+4} e o ítrio foi adicionado na forma de nitrato de ítrio hexahidratado como descrito no item 4.4. O sol gel de Al_2O_3 foi preparado a partir do metalorgânico isopropóxido de alumínio dissolvido em

tolueno e estabilizado com HNO_3 . Não há diferença na preparação das soluções sol gel para *dip coating* e *spin coating*.

O processo de deposição por *spin coating* envolveu rotações da ordem de 2500 rpm para a suspensão cerâmica e 5000 rpm para o sol gel por 30 segundos. Os filmes foram submetidos à elevada taxa de cisalhamento antes de secar sobre o substrato.

Para cada caso, *dip ou spin coating*, as viscosidades de cada solução sol gel devem ser distintas. Para o processo de *spin coating* o sol gel foi envelhecido até que a viscosidade fosse adequada para o recobrimento do substrato. Na Tabela 4.6 são apresentados o substrato para deposição, o número de camadas depositadas, a espessura total e nomenclatura dos filmes. Os valores da espessura dos filmes foram obtidos usando o software de análise de imagens ImajeJ[®].

Tabela 4.6 Substrato de deposição, número de camadas depositadas, espessura total e nomenclatura dos filmes.

Substrato	N° Camadas (8YSZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$)	ϵ_{Total} (μm)	Nomenclatura*
Tape Al_2O_3	1/0	5	8YSZ-SC-S $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$
Tape Al_2O_3	3/2	23	8YSZ- Al_2O_3 -SC-S $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$
Rubi Sintético	4/0	0,8	8YSZ4C-SG-SRubiM
Rubi Sintético	3/2	0,8	8YSZ3C- Al_2O_3 2C-SG-SRubiM
Rubi Sintético	7/6	0,7	8YSZ7C- Al_2O_3 6C-SG-SRubiM
Tape Al_2O_3	3/2	1,5	8YSZ3C- Al_2O_3 2C-SG-S $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$
Tape Al_2O_3	7/6	0,9	8YSZ7C- Al_2O_3 6C-SG-S $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$

*SC refere-se ao filme depositado via suspensão cerâmica e SG ao filme depositado via sol gel.

Logo após deposição de cada suspensão cerâmica de 8YSZ e Al_2O_3 sobre o substrato de Al_2O_3 policristalino, cada camada foi seca em fluxo de ar em aproximadamente 100 °C durante 5 minutos. Após essa etapa cada camada depositada foi calcinada em uma mufla com taxa de aquecimento e resfriamento inicial de 15 °C/min até a temperatura de tratamento isotérmico de

500 ± 15°C durante 30 minutos antes da deposição de outra camada de filme. Em seguida o conjunto substrato/filme com o número de camadas desejado foi tratado termicamente com taxa de aquecimento de 200 °C/h até a temperatura de 500 °C por 30 minutos para garantir a queima dos aditivos orgânicos. Em seguida taxa de aquecimento de 800 °C/h até a temperatura de tratamento isotérmico de 1475 °C durante 2 horas e taxa de resfriamento de 1000 °C/h até a temperatura de 500 °C.

Para os filmes 8YSZP e Al₂O₃P depositados via sol gel sobre substratos de Al₂O₃ policristalino e rubi monocristalino a temperatura de secagem foi de 70 °C durante 10 minutos em estufa. Depois da etapa de secagem, para cada filme depositado, o programa de cristalização iniciou com taxa de aquecimento de 200 °C/h até a temperatura de 1000 °C e permaneceu durante 2 horas. Em seguida a taxa de resfriamento foi de 500 °C/h até aproximadamente 500 °C.

4.10 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

4.10.1 Difração de raios X (DRX)

Os ensaios de difratometria de raios X de corpos sinterizados foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa - UFSCar) em difratômetro Siemens® D 5005 e Rigaku®, com radiação CuK_α e ângulo 2θ variando de 15 a 90° com passo de 0,033°/s para identificação qualitativa das fases presentes nos compósitos homogêneos e heterogêneos usando os softwares EVA®, Search Match V1.1® e Crystallographica Search Match 2.1®. Para melhor resolução dos picos de difração e/ou refinamento Rietveld [122] do parâmetro de rede foram utilizados passos de 0,02°/2s. O fenômeno de difração de raios X ocorreu sem nenhuma preparação prévia da superfície dos compósitos, isto é, exatamente como obtida após sinterização ou tratamento térmico de cristalização, no caso de compósitos heterogêneos na forma de filmes obtidos via sol-gel.

Utilizando a relação de *Bragg*, apresentada na equação (4.1), foi possível calcular a distância interplanar *d* em função do ângulo θ de incidência dos raios X para o comprimento de onda λ do feixe de radiação K_α do cobre

para determinada ordem de difração n . O parâmetro de rede, a , pode ser obtido pela equação (4.2), considerando uma estrutura com simetria cúbica sem distorção da rede cristalina, onde h , k e l correspondem aos índices de Miller (hkl) para o plano que difratou o feixe de raios X.

Para cada simetria cristalina é possível encontrar o valor do parâmetro de rede em função da distância interplanar para cada família de planos cristalográficos.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.2)$$

4.10.2 Microscopia óptica (MO)

Durante a preparação e ensaio dos compósitos cerâmicos utilizou-se um microscópio óptico *Olympus*[®] equipado com câmera fotográfica de alta resolução e software de captura e análise *Infinity*[®] para registrar cada evento, desde a preparação superficial das fibras monocristalinas, disposição do conjunto de fibras monocristalinas e óxido cerâmico (pó) no molde de conformação, acompanhamento da deposição do sol gel sobre substrato cerâmico por *spin coating* e análise superficial de cada camada cristalizada após os tratamentos térmicos. Micrografias ópticas foram registradas em aumentos de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes para facilitar a tomada de decisões sobre o procedimento para alcançar a melhor qualidade em termos de tratamento superficial dos substratos, das fibras monocristalinas e dos filmes depositados via suspensões cerâmicas ou sol gel.

4.10.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para observação da microestrutura dos compósitos homogêneos e heterogêneos utilizou-se o ensaio de MEV. Estes ensaios foram realizados nos microscópios *Philips XL 30 FEG*[®], *Inspect EBSD S50*[®] e *Magellan 400L*[®] no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa-UFSCar). Para a realização deste ensaio corpos de provas sinterizados ou, aqueles que passaram por tratamentos térmicos de cristalização (compósitos heterogêneos

na forma de filmes), foram entalhados em uma cortadeira eletromecânica com o auxílio de um disco diamantado e em seguida fraturados. A presença de um pequeno entalhe é uma condição experimental segundo a teoria de Griffith [123]. Esse ensaio pode avaliar se a propagação de uma microtrinca ou, um conjunto delas, ocorre de maneira intra ou intergranular.

Depois da fratura dos compósitos cerâmicos, superfícies de fratura e superfícies de filmes depositados sobre substrato foram separados, imersos em álcool isopropílico e limpos em ultrassom durante 3 minutos. Outros corpos de provas fraturados foram embutidos em resina termofixa de poliéster e a face da área transversal da superfície de fratura foi lixada em lixas de SiC (3M®) com granas #180, #240, #320, #400, #600 e #1200, utilizando água como meio lubrificante, e polidas em pasta de diamante com tamanho de partículas 15, 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ de μm . Em cada etapa de troca da granulometria abrasiva o conjunto resina/superfície era limpo com detergente em água corrente e seco com álcool isopropílico e a superfície analisada em uma lupa para averiguação de riscos. Por último o conjunto resina/superfície polida era aquecido em uma mufla a 200 °C por 15 minutos para degradação da resina termofixa e retirada do corpo de prova polido.

Esses corpos de provas foram imersos em álcool isopropílico e limpos em ultrassom durante 3 minutos. Para a revelação da microestrutura as superfícies polidas sofreram ataque térmico durante 6 minutos a 50 ou 100 °C abaixo da temperatura de sinterização.

Outras superfícies polidas, sem ataque térmico, foram utilizadas para pré-avaliação da interface entre fibra monocristalina e matriz policristalina. Em outros casos, fibras monocristalinas 8YSZM e safira foram fraturadas e tanto a superfície de fratura como a superfície polida sem ataque térmico foram analisadas por MEV.

Corpos de provas foram colados com fitas de carbono em suportes de alumínio e aterrados com tinta prata. Para a maioria dos ensaios de MEV depositou-se uma fina camada de ouro pela técnica chamada *sputtering* (Balzers SCD 004-Sputter Coater-BALTEC) para evitar carregamento eletrostático na superfície a ser analisada. Em corpos de provas aterrados e

recobertos com ouro além de imagens topográficas (SE) e de contraste químico (BSE) foram feitos mapeamentos de raios X, análise química qualitativa com auxílio de microanálise por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) em linha e micropontual.

4.10.4 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Para analisar com maior precisão qual a estrutura cristalina e a orientação cristalográfica na interface entre fibra e matriz policristalina para o compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZM foram preparados corpos de provas para análise por EBSD do mesmo modo como descrito no item 4.10.3. Superfícies foram perfeitamente lixadas e polidas até $\frac{1}{4}$ de μm . Imersas em álcool isopropílico dentro de um béquer e limpas em ultrassom durante 3 minutos. Essas superfícies polidas foram atacadas termicamente durante 6 minutos a 50 ou 100 °C abaixo da temperatura de sinterização. Em seguida as amostras foram coladas com fitas de carbono sobre suportes de cobre puro e aterradas com tinta prata.

O ensaio de EBSD requer uma superfície extremamente plana para que ocorra interação da radiação eletromagnética apenas na superfície do material (poucos nanômetros de profundidade).

Se o material não for um condutor de elétrons, linhas de Kikuchi [124] com elevadas resolução e índice de confiabilidade são muito difíceis de serem conseguidas. Os compósitos cerâmicos estudados neste trabalho são condutores iônicos. Para evitar o carregamento eletrostático uma fina camada de ouro deveria ser depositada sobre a superfície do compósito cerâmico para evitar o carregamento eletrostático. Entretanto, apenas as linhas de *Kikuchi* do condutor elétrico seriam observadas. O microscópio eletrônico de varredura *Inspect EBSD S50*[®] pode trabalhar em baixo vácuo enquanto um *spray* atomiza uma nuvem muito fina de água em direção à superfície da cerâmica. Moléculas de água sofrem ionização quando interagem com o feixe de radiação eletromagnético do equipamento. Portadores de carga tipo OH⁻ são responsáveis pela transferência de elétrons da superfície isolante da cerâmica para o suporte de cobre, aterrado no equipamento, evitando o carregamento

eletrostático. Neste modo é possível analisar superfícies de materiais isolantes elétricos por EBSD.

Superfícies polidas de compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF e fibras monocristalinas 8YSZM foram analisados por EBSD. O principal motivo para uso desta técnica era caracterizar a região da interface monocristal/policristal procurando por estruturas cristalinas diferentes da cúbica de face centrada. Também foram investigadas orientações cristalinas diferentes e a presença ou não da formação de filme cerâmicos epitaxiais sobre a superfície do monocristal 8YSZMF.

Imagens de EBSD e figuras de pólos foram geradas para compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF. Figuras de pólos são projeções estereográficas que mostram a distribuição de vetores normais à um determinado plano cristalográfico em um sistema de coordenadas ajustado à orientação da amostra. Com esses dados é possível saber qual a direção normal ao plano cristalográfico da interface do monocristal em contato com os grãos da matriz policristalina.

4.10.5 Difração de elétrons em área selecionada (SAD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de alta resolução (HRTEM) para o compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF

O ensaio de EBSD é útil para caracterizar orientações cristalinas preferenciais em policristais ou averiguar o crescimento de estruturas epitaxiais na superfície de monocristais. Para estudar com profundidade se existe transformações de fases em novas estruturas finas na interface monocristal/policristal é necessário o ensaio de transmissão eletrônica e difração de elétrons. Estas técnicas fornecem uma estimativa do grau de cristalinidade das interfaces de compósitos cerâmicos e permitem calcular a distância interplanar e a simetria cristalina dos grupos espaciais presentes. Estes dados podem confirmar se a estrutura na interface apresenta distorção da rede cristalina devido à diferença dos parâmetros de rede entre materiais com estruturas cristalinas diferentes (compósitos heterogêneos) ou de mesma

estrutura (compósitos homogêneos) devido à retração durante o processo de sinterização.

Corpos de provas do compósito (810)YSZP-8YSZMF foram cortados de uma pastilha sinterizada a 1600 °C durante 2 horas com auxílio de um disco diamantado ultrafino. O corpo de prova apresentava 200 µm de espessura. Inicialmente uma amostra para TEM foi preparada no LCE (DEMa-UFSCar). Este corpo de prova foi fixado em um suporte de vidro utilizando uma cola termoplástica solúvel em acetona, para facilitar a remoção da amostra. O suporte de vidro contendo a amostra foi fixado num tripé PELCO® *Precision Angle Lapper (PAL®)* para o polimento, foram utilizadas lixas de carbetto de silício nas granulometrias #320, #400, #600, #1200 e #2000 usando álcool etílico como meio lubrificante, até atingir espessura próxima de 50 µm. Em seguida essa amostra fina foi removida do suporte e colada no aro de Cu para a etapa seguinte de polimento utilizando *ion beam (Precision Ion Polishing System – Mode 691 – GATAN)*. Depois dessa etapa apenas a matriz (810)YSZP do corpo de prova foi analisada no microscópio de transmissão de alta resolução *FEI TECNAI G² F20 240V®* no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE- DEMa-UFSCar).

Foi muito difícil manter a integridade mecânica da região a ser analisada, ou seja, a interface entre o monocristal e a matriz policristalina era tão frágil que danificava com o simples manuseio. Poucas áreas finas da matriz (810)YSZP foram encontradas na amostra para o ensaio de *TEM* e *HRTEM* mas nenhuma área fina da interface foi analisada.

Outro corpo de prova do compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF com 200 µm de espessura foi enviado para o laboratório LnNano de Campinas-SP. Uma amostra foi preparada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura *FEI Inspect F50®* equipado com FIB (*Focused Ion Beam*) para extração de uma região muito fina para análise da interface do compósito (810)YSZP-8YSZMF por difração de elétrons (SAD) e transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM). O preparo de uma amostra de alta qualidade é a parte mais importante para análise por TEM, pois a qualidade da amostra influencia a qualidade da resolução da imagem.

Uma amostra da interface do compósito (810)YSZP-8YSZMF preparada por FIB foi caracterizada por TEM utilizando os microscópios eletrônicos de transmissão *Jeol 2100*[®] e *Jeol 2100F*[®], ambos trabalhando a 200 KV com comprimento de radiação eletromagnética de $\lambda = 0,0025$ nm e equipados com SAD. Padrões de difração de elétrons e imagens TEM de alta resolução foram coletados para estudar a microestrutura da interface em maior detalhe. O *software Gatan DigitalMicrograph*[®] foi utilizado para aquisição e processamento das imagens.

Desta amostra foi extraído um corpo de prova do compósito (810)YSZP-8YSZMF. Um feixe de íons focados foi usado para “cortar” e remover uma fina amostra da seção transversal da interface. Uma camada de ouro foi depositada sobre a interface cerâmica para prevenir carregamento eletrostático durante o processo de corte por FIB.

Para proteger a aresta superior da amostra uma camada de platina (Pt) foi depositada na região onde foi realizado o FIB. Duas cavidades retangulares de ambos os lados da proteção de Pt foram retiradas por erosão iônica FIB usando íons Ga^{+3} acelerados em um campo elétrico de 30 KeV. Na Figura 4.2 é apresentada a micrografia da região da interface monocristal/policristal retirada do corpo de prova do compósito (810)YSZP-8YSZMF.

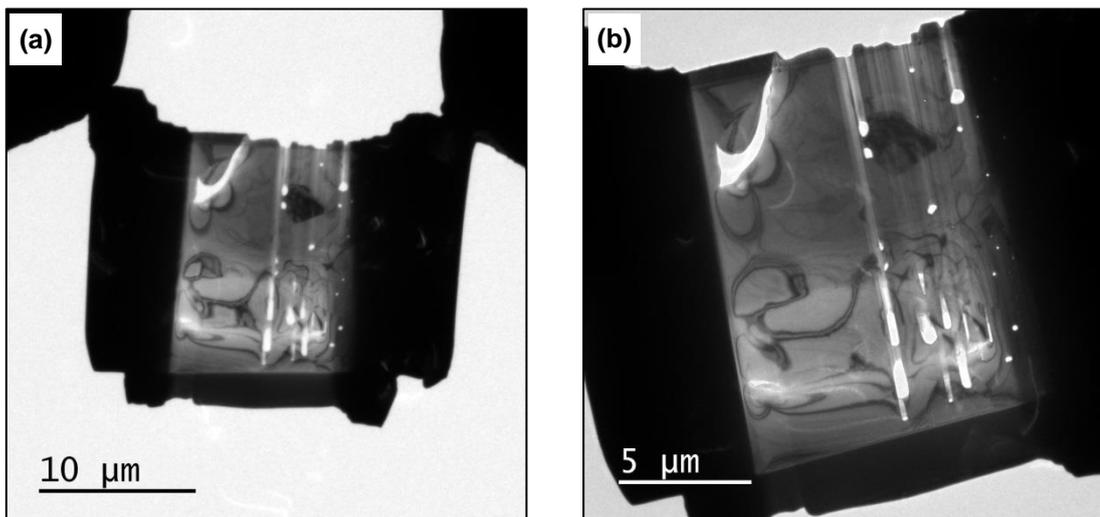


Figura 4.2 Micrografia da região da interface (a) e ampliação (b) de uma amostra do compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF obtida pela técnica FIB.

Durante o FIB das duas cavidades retangulares foi necessário compensar o “drift” da amostra causada pelo carregamento eletrostático devido à baixa condutividade elétrica do compósito cerâmico (810)YSZP-8YSZMF. Por último, a amostra foi inclinada em 52 ° em relação ao feixe de íons Ga⁺³ e então a aresta inferior, o lado esquerdo e direito foi cortado. Antes da remoção total, uma sonda de prova muito fina de Pt foi aderida eletrostaticamente na superfície da amostra. Depois da remoção, a amostra presa nessa sonda de Pt foi colada em uma grade de Cu com furo de 3 mm. Em última etapa, a amostra foi polida ionicamente em baixa corrente elétrica (20 e 50 pA) e tensões de aceleração de 5 kV para reduzir o nível de amorfização e implantação de íons Ga⁺³ na rede cristalina da cerâmica. A amostra fixa na grade de Cu foi removida da câmara de vácuo do sistema FIB e examinada nos microscópios eletrônicos JEOL 2100[®] e 2100F[®] e FEI TECNAI G² F20 240V[®] em voltagens de aceleração de 200 kV [75].

4.10.6 Condutividade elétrica das fibras monocristalinas em corrente contínua (CC)

Dentre todos os métodos de medida de condutividade elétrica em corrente contínua (CC), o método utilizando quatro pontos é um ensaio que apresenta como principal vantagem a simplicidade da medida em casos onde se têm uma amostra pequena e delicada. Neste caso, efeitos de borda, fuga de corrente elétrica e efeitos capacitivos são minimizados em uma geometria de quatro pontos.

Medidas de condutividade elétrica em corrente contínua pelo método de quatro pontos foram realizadas para avaliar a condutividade elétrica das fibras monocristalinas 8YSZM. Os dados de resistência elétrica em função da temperatura foram coletados com um multímetro de alta precisão *Agilent 34420A*. Valores de resistências elétricas foram coletados entre 500 e 800 °C com erros relativos de ± 1 °C e passos de 25 °C.

Quatro eletrodos de Pt foram dispostos diametralmente em toda a circunferência da fibra monocristalina. Uma corrente elétrica é aplicada nos

dois eletrodos externos e o potencial elétrico é medido nos dois eletrodos centrais como mostra a Figura 4.3.

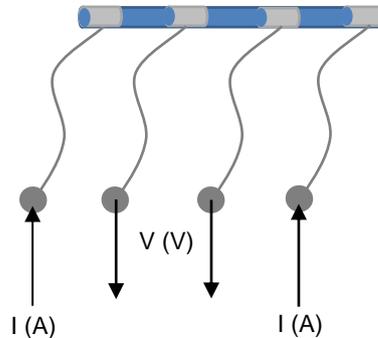


Figura 4.3 Esboço da configuração dos eletrodos de Pt aderidos na superfície do monocristal para medida da resistência elétrica em função da temperatura pelo método de quatro pontos.

A distância entre os eletrodos internos é L . A é a área de um círculo, ou seja, $A = \pi.R^2$, onde R é o raio da fibra monocristalina. A condutividade elétrica total por quatro pontos em função da temperatura de medida foi calculada utilizando a equação (4.3).

$$\sigma_{4P} = \frac{1}{R_{4P}} \frac{L}{A} \quad (4.3)$$

4.10.7 Condutividade elétrica em corrente alternada (CA): espectroscopia de impedância (EI)

Para análise da condutividade elétrica em CA foi escolhida a técnica de espectroscopia de impedância. Dois eletrodos foram utilizados para recobrir a região de análise. Foram pintados eletrodos de Pt ou eletrodos de prata (Ag) sobre a superfície dos compósitos homogêneos e heterogêneos. Eletrodos de Pt e Ag foram sinterizados a 1100 e 750 °C, respectivamente, durante 30 minutos. Foi utilizado o aparelho analisador de impedância *HP 4192A*[®] e *Solartron*[®] com interface dielétrica para coletar os espectros de impedância entre 5 Hz e 13 MHz, com 10 pontos por década e nível de tensão de 500 mV.

Os espectros de impedância foram obtidos em atmosfera ambiente entre 250 e 800 °C com intervalos de 25 °C e erros relativos de ± 2 °C.

Os espectros de impedância foram analisados pelos softwares Spect e ZView® Versão 3.0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.). Estes programas são capazes de gerar curvas de ajuste e calcular os elementos do circuito equivalente associando o sistema em estudo a um conjunto de resistores (R), capacitores (C) e indutores ideais (L), montados em série e/ou paralelo representando o sistema físico estudado.

Corpos de prova de compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZM-10V, 8YSZP-8YSZMF, (810)YSZP-8YSZMF e heterogêneos (810)YSZP-SM-5V, (810)YSZP-SM-10V e (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ foram analisados por espectroscopia de impedância. Três tipos de configurações geométricas dos eletrodos foram utilizados a fim de variar as frações volumétricas (ϕ_V) da matriz policristalina e da fase monocristalina bem como a orientação dessa fase monocristalina. A presença de efeitos de sinergia de interface homogêneas e heterogêneas mono-policristal pode ser limitada pelas interfaces do tipo contorno de grão da matriz (810)YSZP policristalina que virtualmente possui a *space charge layer* [125] bloqueante à difusão dos portadores de cargas tipo vacâncias de oxigênios ($V_O^{\bullet\bullet}$). Os compósitos homogêneos foram estrategicamente conformados para extração de um corpo de prova que garantisse a percolação da área de interface mono-policristalina em toda sua extensão para estudo do efeito de interface nesse sistema. Na Figura 4.4 são apresentados esboços de três tipos de configurações para medida de espectroscopia de impedância (EI). Duas configurações paralelas à interface mono-policristal (a) e (b) e outra configuração perpendicular (c).

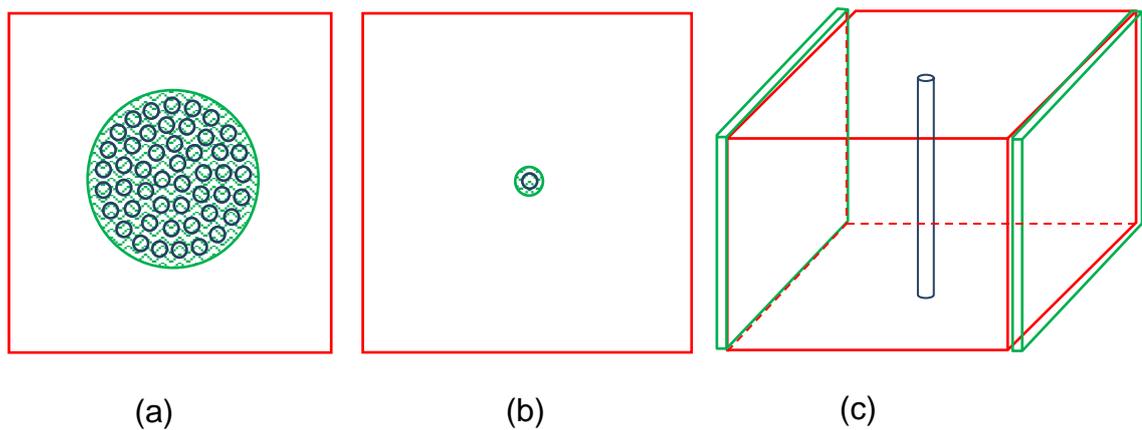


Figura 4.4 Desenho esquemático demonstrando os tipos de configurações dos eletrodos de Pt (verde) sobre a região de interesse para a análise por EI. (a) vista ortogonal superior, medida por EI paralela à interface mono-policristal com maior (φ_V) da fase policristalina, (b) vista ortogonal superior, medida por EI paralela à interface mono-policristal com menor (φ_V) da fase policristalina, (c) vista lateral, medida por EI perpendicular à disposição da fibra monocristalina de safira.

Filmes multicamadas 8YSZP- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$ formados sobre substratos isolantes de Al_2O_3 policristalino e rubi foram utilizados para ensaio de EI em diferentes configurações. Eletrodos de Pt foram aplicados paralelamente às interfaces percoladas de filmes 8YSZ e Al_2O_3 policristalinos. Em um caso especial apenas um filme de 8YSZP foi depositado sobre o substrato isolante, tratado termicamente e avaliado. Os impedancímetros *HP*[®] e *Solartron*[®] não são capazes de realizar medidas seguras e com pouco erro relativo em materiais que apresentam altos valores de reatância capacitiva e resistiva como no caso de isolantes elétricos que apresentam alta constante dielétrica, tais como os substratos utilizados. Os filmes depositados apresentam elevados valores de L/A (equação (4.3)), ou seja, altos valores de capacitância geométrica e reatância resistiva.

As propriedades elétricas dos compósitos heterogêneos 8YSZP- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$, substratos Al_2O_3 e rubi foram avaliadas em um *Solartron*[®] com interface

dielétrica. Esse equipamento é usado para medir materiais ou disposições geométricas que apresentam elevados valores de reatâncias capacitiva e resistiva em módulo. O equipamento encontra-se no laboratório de materiais vítreos LaMaV do DEMa-UFSCar.

Foram coletados espectros de impedância dos substratos de Al_2O_3 policristalino (Tape NGK) e Rubi monocristalino. Na Figura 4.5 são apresentados esboços da geometria das medidas de espectroscopia de impedância.

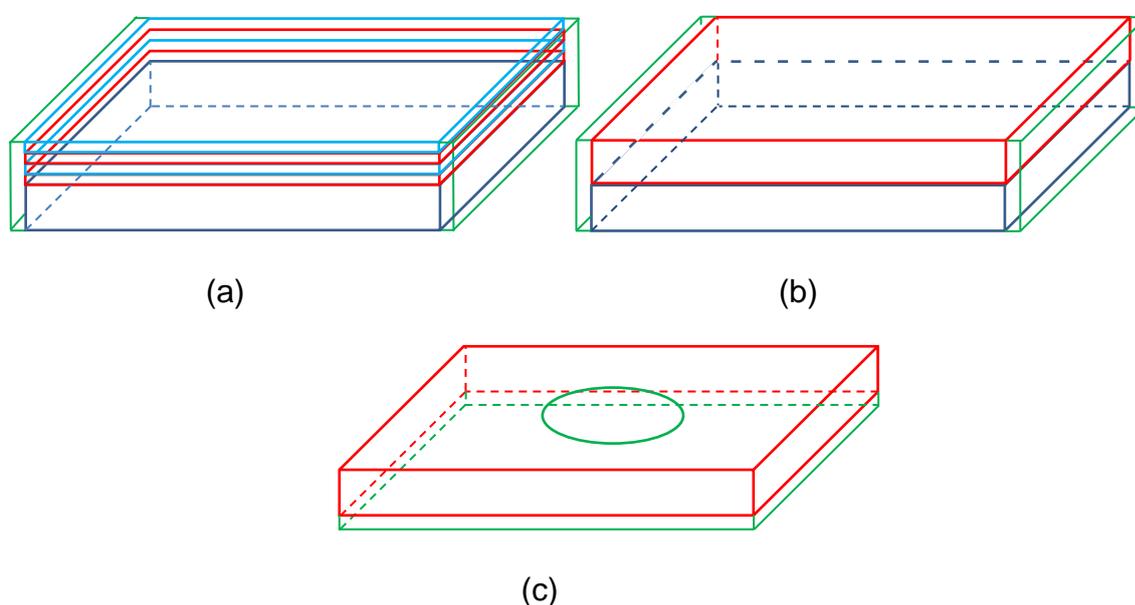


Figura 4.5 Desenho esquemático demonstrando os tipos de configurações dos eletrodos (verde) sobre a região de interesse para a análise por EI. (a) medida de EI paralela às interfaces do heterofilme 8YSZP- Al_2O_3 P, (b) medida de EI paralela à interface do filme 8YSZP e substrato, (c) medida de EI perpendicular ao maior comprimento (L) do substrato.

Para cada valor de condutividade elétrica expresso em $\log(\sigma.T)$, um valor de desvio padrão foi calculado levando em conta a propagação dos principais erros relativos da medida das características geométricas, usando paquímetro e micrômetro (erro relativo de 0,01), da temperatura de coleta dos dados de resistência elétrica em CC e CA (± 1 °C), dos valores de resistência

elétrica em CC (erro relativo de 0,1) e da curva de ajuste dos espectros de impedância (erro relativo de 0,1). O desvio padrão para as medidas de condutividade elétrica na escala logarítmica para todos os erros relativos considerados foi de $S = 0,006$.

Cada processo de difusão em materiais cerâmicos possui uma energia de ativação e tempo de relaxação específicos. No interior de um cristal cerâmico, devido à ordem cristalina de longo alcance, esse processo é mais rápido. Em interfaces tipo contorno de grão devido à perda parcial de cristalinidade esse processo é mais lento. Em alguns casos onde há efeitos de sinergia em interfaces específicas o processo de difusão pode ocorrer em redes cristalinas distintas. Essas redes podem ser interfaces tipo mono-policristal ou iônico-dielétrico. Em alguns casos espectroscopia de impedância pode separar essas contribuições. Com ajuda de um software computacional é possível calcular o tempo de relaxação e a resistência elétrica dos processos de difusão que ocorrem no interior dos cristais, na interface cristal-cristal (contorno de grão) e em interfaces homogêneas do tipo mono-policristal ou heterogêneas do tipo iônico-dielétrico.

No apêndice A são apresentados os fluxogramas de obtenção e caracterização dos compósitos homogêneos e heterogêneos com fase dispersa e orientada e compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para corpos de provas de compósitos na forma de partículas monocristalinas de 8YSZ condutora iônica (homogêneos) e Al_2O_3 dielétrica (heterogêneos) dispersas em matriz policristalina de 8YSZ. Para verificar a existência de efeitos de interface foram obtidos compósitos homogêneos e heterogêneos com fibras monocristalina de 8YSZ e de Al_2O_3 , respectivamente, orientada em matrizes policristalina de 8YSZ e compósitos heterogêneos na forma de filmes policristalinos com interfaces 8YSZ/ Al_2O_3 . Para que a leitura não se torne cansativa e repetitiva os resultados serão apresentados em uma sequência lógica de acordo com as dificuldades que surgiram para a obtenção de um compósito cerâmico com a menor concentração de defeitos provenientes do processamento cerâmico. Os resultados serão apresentados em três etapas:

1. Obtenção e caracterização dos compósitos homogêneos na forma de partículas monocristalinas dispersas e fibras orientadas da fase monocristalina 8YSZM em matriz policristalina 8YSZP e (810)YSZP.
2. Obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos na forma de partículas dispersas e fibras orientadas da fase monocristalina Al_2O_3 (safira) em matriz policristalina (810)YSZP.
3. Obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos na forma de filmes de Al_2O_3 P-8YSZP sobre substratos de Al_2O_3 e rubi.

5.1 Obtenção e caracterização dos compósitos homogêneos na forma de partículas monocristalinas dispersas e fibras orientadas monocristalina 8YSZM em matriz policristalina 8YSZP e (810)YSZP.

5.1.1 Obtenção e caracterização das fibras monocristalinas

O processo de obtenção de fibras 8YSZM monocristalinas pela técnica LHPG com diâmetro constante depende da estabilidade da região de fusão e solidificação do pedestal cerâmico. O crescimento da fibra depende da qualidade e orientação da semente cristalina e da velocidade de puxamento do

pedestal. Quando o feixe de laser de CO₂ converge em um ponto sobre o pedestal, as partículas cerâmicas 8YSZ iniciam o processo de fusão a aproximadamente 2800 °C. A solidificação ocorre quando inicia-se o crescimento orientado da zona fundida. Na Figura 5.1 são apresentadas as curvas do deslocamento Raman na região próxima a superfície de uma fibra 8YSZM cristalina.

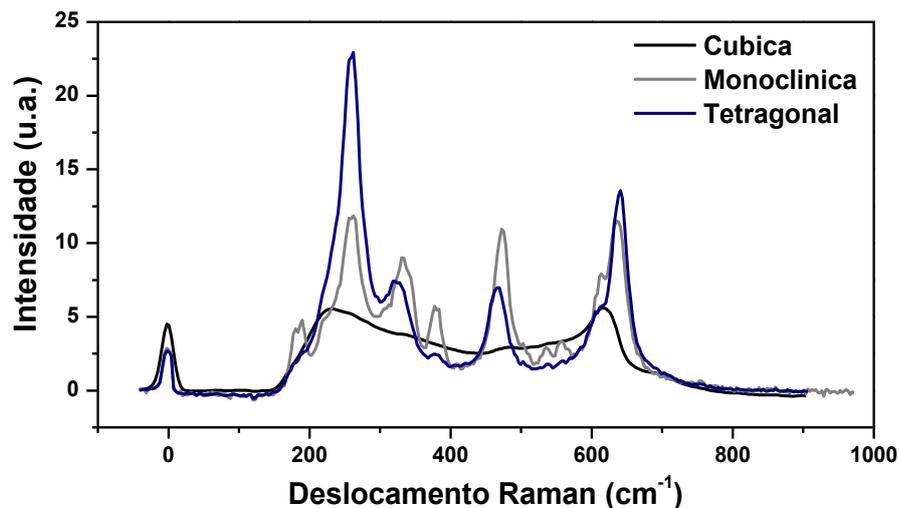


Figura 5.1 Curvas do deslocamento Raman para a superfície de uma amostra de fibra monocristalina 8YSZM crescida por LHPG.

O ensaio Raman detectou sobre a superfície da fibra as fases cúbica, tetragonal e monoclinica. O núcleo da fibra solidifica na estrutura cristalina cúbica enquanto que na superfície há vaporização do dopante Y₂O₃. Fases tetragonal e monoclinica com menores teores de Y⁺³ cristalizam na superfície. A fração volumétrica de cada uma dessas fases depende da velocidade de crescimento da fibra. Na Figura 5.2 são apresentadas microscopias ópticas e Raman da superfície da fibra 8YSZM.

De acordo com a microscopia Raman, na Figura 5.2, o crescimento rápido é ideal ao processo de fusão/solidificação para fibras de 8YSZ, pois nenhuma fase além da cúbica foi detectada.

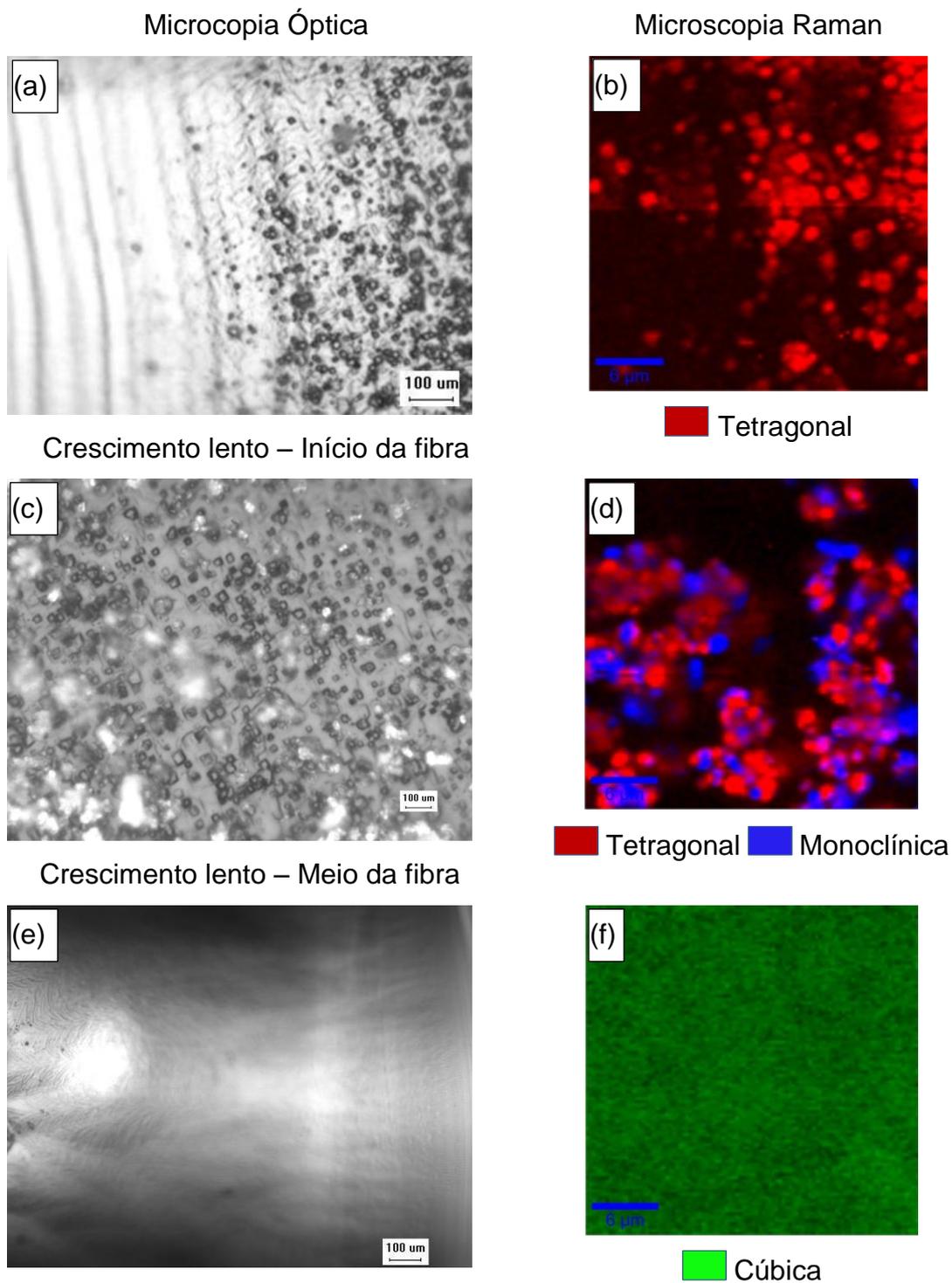


Figura 5.2 Micrografias óptica e Raman da superfície de uma fibra 8YSZM obtida por LHPG depois do crescimento orientado.

Considerando resultados da literatura [73] que mostram que para obter uma fibra cristalina de YSZ com somente a estrutura cúbica a velocidade de

crescimento deve ser 240 mm/hora, ajustes no processo de crescimento permitiram o crescimento de fibras 8YSZMF de alta qualidade. Na Figura 5.3 são apresentadas imagens de microscopia óptica e de varredura dessas fibras sem nenhum acabamento superficial, (a) e (b), e depois do polimento superficial, (c) e (d).

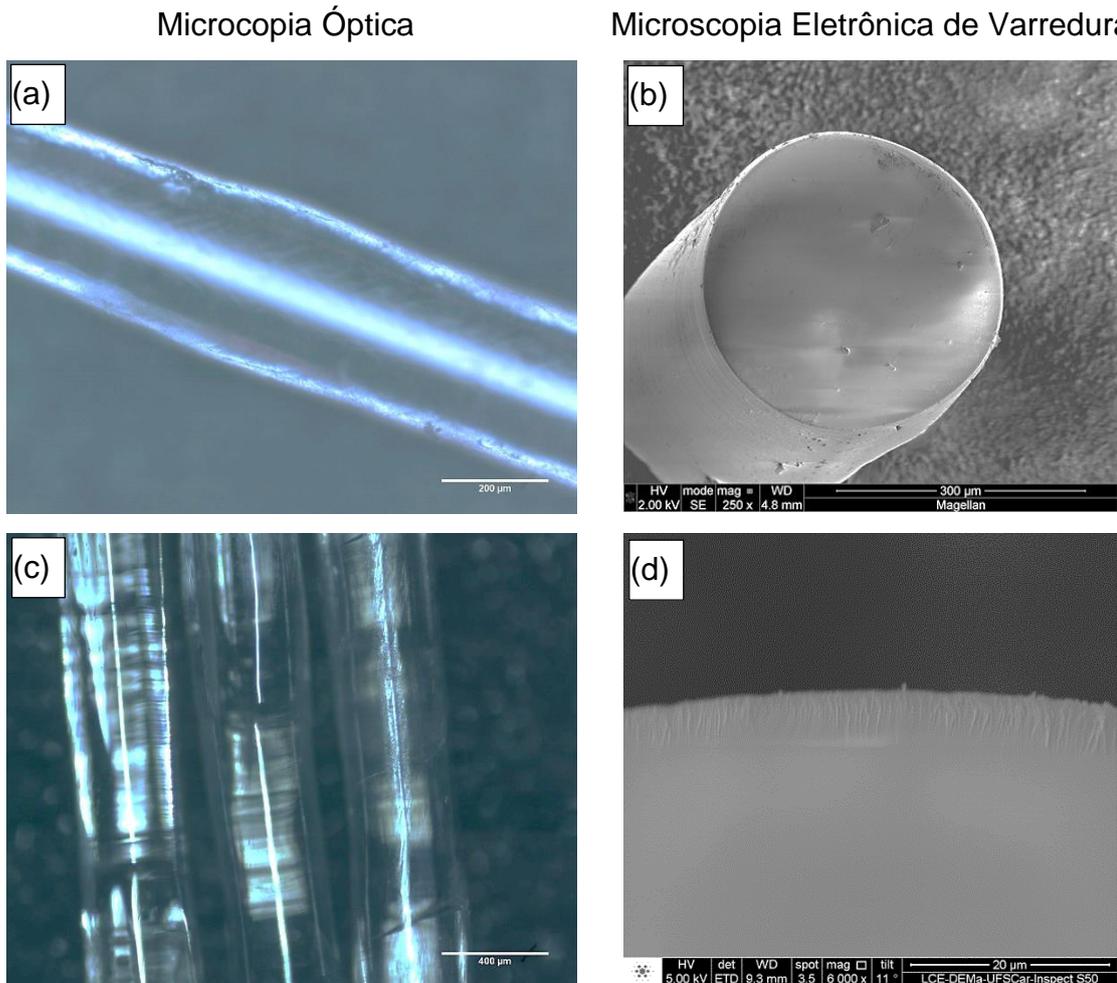


Figura 5.3 (a) micrografia óptica da superfície e (b) micrografia de varredura da seção transversal sem acabamento superficial da fibra 8YSZM; (c) micrografia óptica da superfície e (d) micrografia de varredura da seção transversal após acabamento superficial de fibras 8YSZM sem deposição de ouro para análise.

Observa-se na superfície da fibra da micrografia da Figura 5.3 (d) uma textura diferente que corresponde à transformação de fase martensítica da

zircônia comum a esse sistema para determinados estados de tensões mecânicas [36-46]. Essa transformação de fase depende do nível de tensão mecânica gerada durante o processo de fratura da fibra e nem sempre a fase cúbica se transforma completamente em tetragonal ou em monoclínica.

A condutividade elétrica da fibra 8YSZM foi medida em CC pela técnica de quatro pontos em amostras submetidas ao tratamento superficial descrito no item 4.3. O gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total da fibra está mostrado na Figura 5.4. Para comparação, a Figura 5.4 mostra também o gráfico de Arrhenius de uma amostra 8YSZP policristalina sinterizada a 1600 °C durante 2 horas e medida por EI.

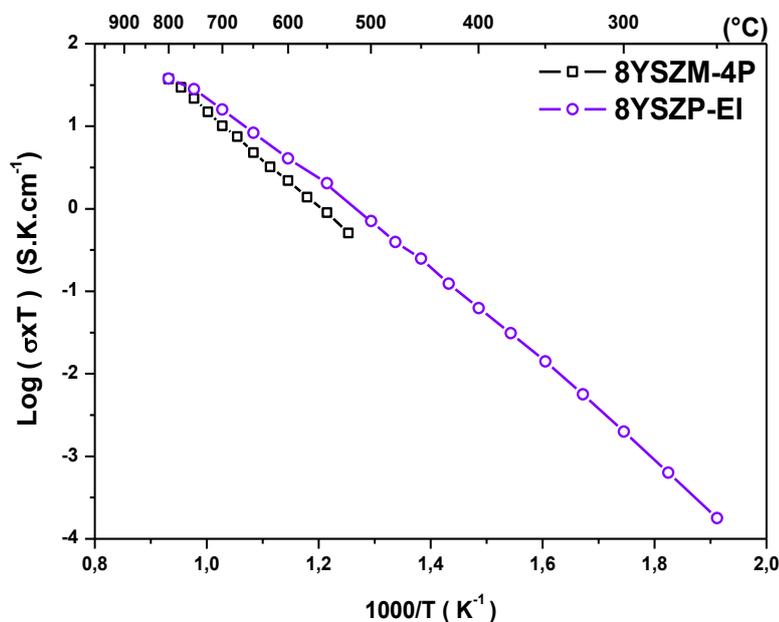


Figura 5.4 Condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, medida por EI, comparada com a condutividade elétrica total de uma fibra 8YSZM monocristalina, medida pela técnica de quatro pontos em CC. Desvio padrão de s : $\pm 0,006$.

A condutividade elétrica da fibra 8YSZM foi medida apenas acima de 500 °C devido ao pequeno diâmetro da fibra, $0,42 \pm 0,2$ mm, que conferiu à amostra uma elevada reatância resistiva. Em 800 °C os valores de

condutividade elétrica são iguais a $0,039 \text{ S.cm}^{-1}$ tanto para a fibra 8YSZM como para o policristal 8YSZ o que está de acordo com a literatura [126].

5.1.2 Obtenção da mistura de pós 8YSZ e 10YSZ

Visando obter pó com distribuição de tamanho de partículas mais adequada para o empacotamento durante a conformação dos corpos de prova, foram preparadas misturas dos pós 8YSZ e 10YSZ seguindo o procedimento descrito no item 4.5. A figura 4.5 mostra as micrografias obtidas por MEV dos pós 8YSZ e 10YSZ como recebidos do fabricante.

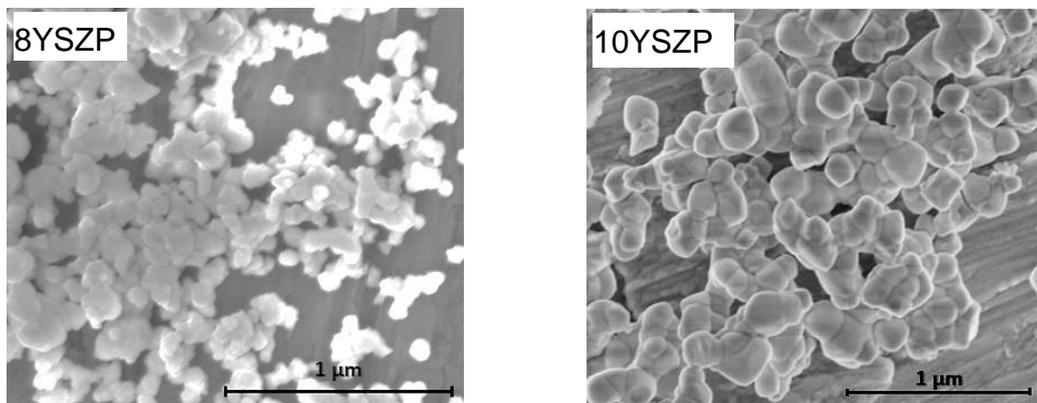


Figura 5.5 Micrografias dos pós 8YSZ e 10YSZ, recebidos do fabricante Tosoh®, dispersos sobre fita de carbono colada em suporte de alumínio [127].

A partir das imagens de MEV da Figura 5.5, em 40 diferentes campos, foram traçados os histogramas da distribuição de tamanho de partículas para os pós 8YSZ e 10YSZ. A Figura 5.6 mostra as distribuições obtidas.

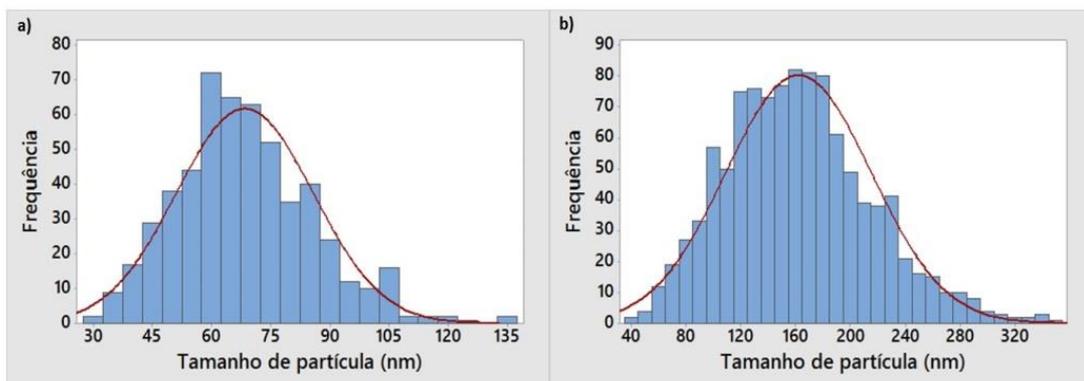


Figura 5.6 Histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos pós 8YSZ e 10YSZ [127].

A mistura desses dos pós 8YSZ e 10YSZ, denominada (810)YSZ foi usada como matriz para os compósitos com fase monocristalina dispersa (810)YSZP-8YSZM e para compósitos (810)YSZP-8YSZMF com fase monocristalina orientada devido ao melhor empacotamento de partículas. A mistura também foi conformada e sinterizada para obtenção de cerâmicas (810)YSZP para referência estrutural e elétrica.

5.1.3 Compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZM-10V

As fibras monocristalinas 8YSZM previamente trituradas foram adicionadas à matriz (810)YSZP na concentração de 10%vol. de acordo com o procedimento experimental descrito no item 4.8. Corpos de prova do compósito, prensados isostaticamente, foram sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Na figura 4.7 são apresentadas micrografias de superfície polida e atacada termicamente, (a), (b) e (d), e de superfícies de fratura, (c), (e) e (f) do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V após sinterização.

Nas imagens da Figura 5.7 obtidas em baixo aumento, (a) e (b), é observada a presença de defeitos de compactação do pó (810)YSZP em algumas regiões em torno das partículas monocristalinas 8YSZM, geralmente em torno das partículas maiores. Contudo, como pode ser observado nas imagens (c) e (d), nas regiões onde a compactação foi adequada observa-se um perfeito acoplamento entre as partículas monocristalinas e a região policristalina. Nas imagens (e) e (f) é observado que um dos lados da partícula monocristalina corresponde à superfície da fibra com a presença da camada que sofreu transformação martensítica durante a fratura como já mostrado na imagem da Figura 5.3 (d).

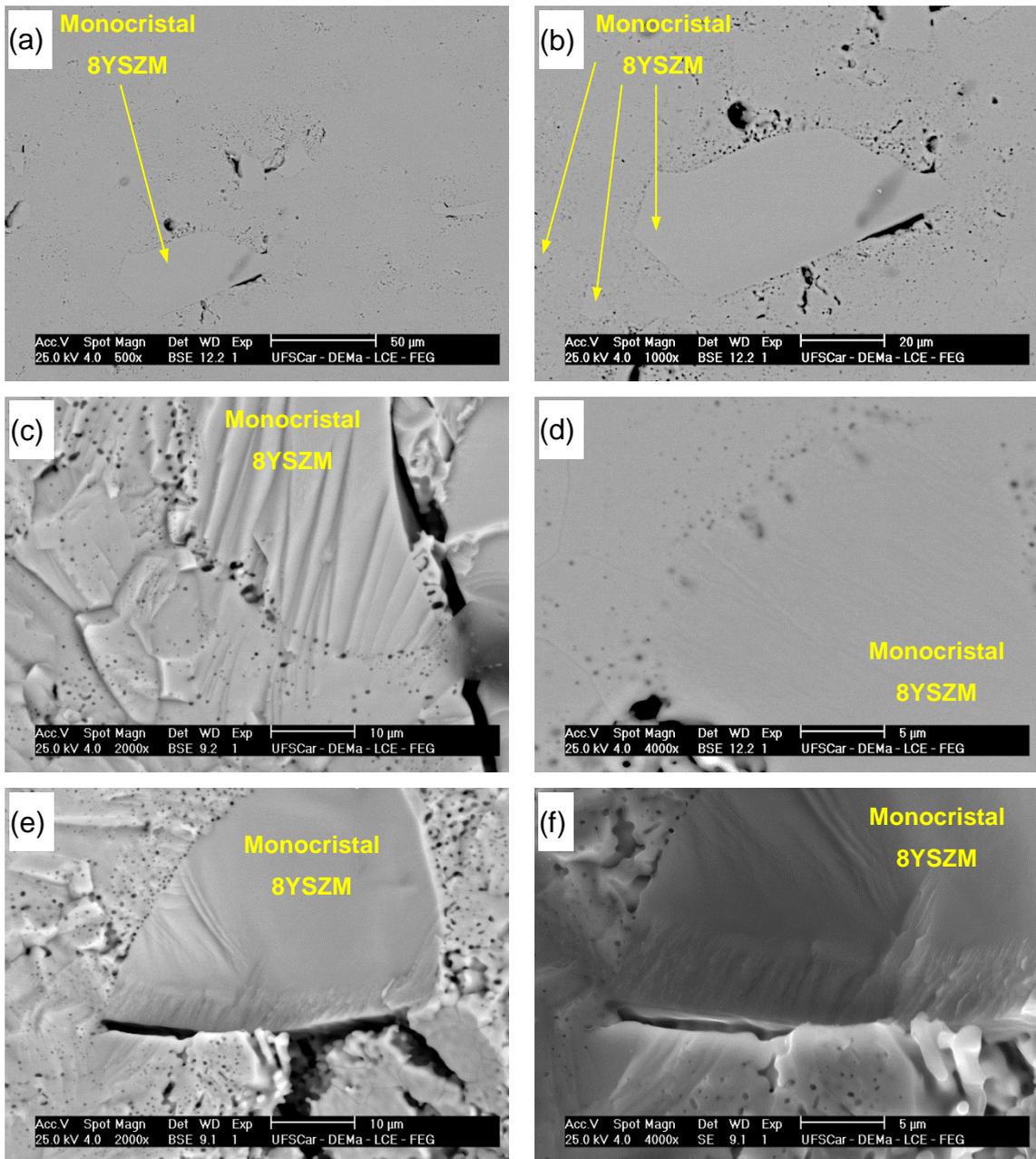


Figura 5.7 Imagens obtidas por MEV de superfície polida e atacada termicamente (a), (b) e (d), e de superfícies de fratura, (c), (e) e (f) do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

A Figura 5.8 mostra imagens de MEV, sendo a (a) obtida em topografia (modo SE) e a (b) em contraste químico (modo BSE), de superfícies de fratura do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V. Observa-se que na região policristalina

a fratura ocorreu transgranularmente o que é típico da fase cúbica da zircônia estabilizada na estrutura cúbica.

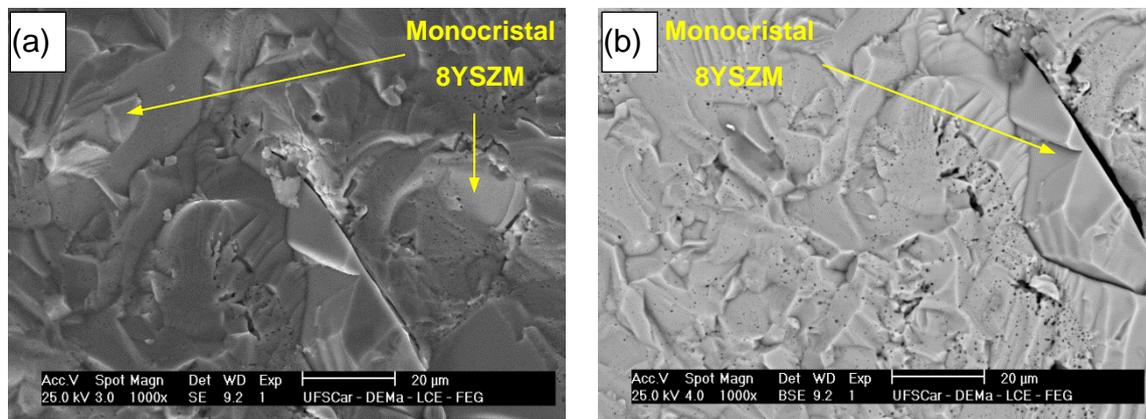


Figura 5.8 Micrografias de superfícies de fratura em topografia (modo SE) e contraste químico (modo BSE) do composto (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

Amostras do corpo cerâmico (810)YSZP e do composto (810)YSZP-8YSZM-10V foram analisados por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 250 e 800 °C. Os espectros obtidos a 350 °C são mostrados na Figura 5.9 onde observa-se uma redução significativa da resistividade com a adição de fibra moída, isto é, um significativo aumento da condutividade elétrica. Os números 7, 6, 5, 4, 3, 2 e 1 representam o log da frequência.

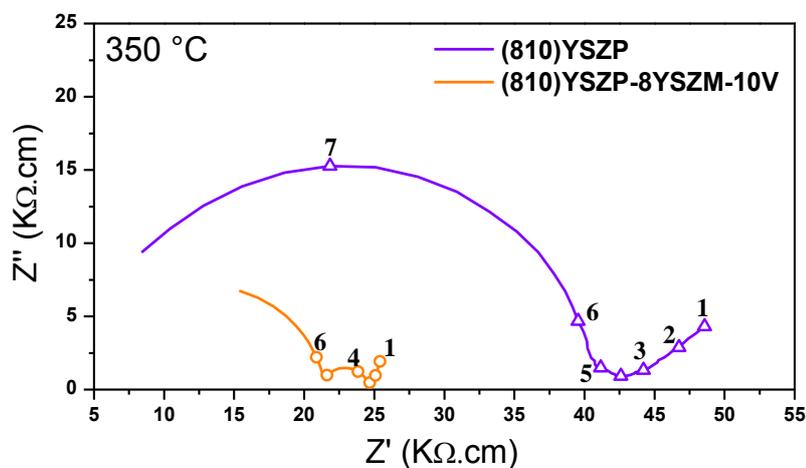


Figura 5.9 Espectros de impedância da cerâmica (810)YSZP e do composto (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas.

Na Figura 5.10 são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica entre 250 e 800 °C da cerâmica (810)YSZP e do compósito cerâmico (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. É observado em todo o intervalo de temperatura que a condutividade do compósito é superior à da cerâmica (810)YSZP sendo que a 800 °C o incremento foi de ~70%, que corresponde a 1,7 vezes. É observado também que ocorre mudança de inclinação da reta para temperaturas superiores a 500 °C. Este comportamento já é conhecido e é atribuído à quebra de aglomerados de defeitos pontuais envolvendo a vacância de oxigênio [49].

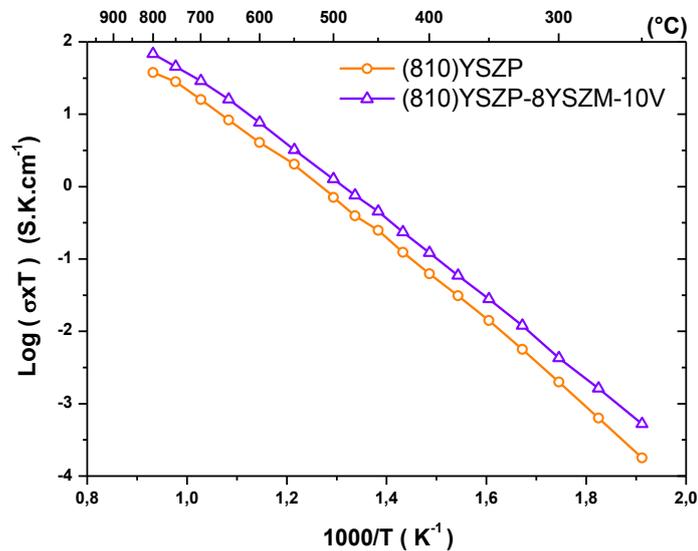


Figura 5.10 Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total da cerâmica (810)YSZP e do compósito cerâmico (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Desvio padrão $s: \pm 0,006$.

De acordo com Araki e colaboradores [128], a cerâmica 8YSZ policristalina apresenta um aumento em condutividade elétrica de até 18% a 700 °C quando submetida a uma tensão de 0,41 MPa sob regime elástico. Resultados de simulação, obtidos por Araki e colaboradores [57], mostraram que o coeficiente de difusão dos íons oxigênio aumenta com o aumento da tensão de tração. O aumento teórico máximo é de 40%. Considerando estes resultados da literatura, a maior condutividade observada no compósito

(810)YSZP-8YSZM-10V poderia ser atribuído ao desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização. Considerando que a amostra a verde do compósito é um compactado de partículas finas do pó (810)YSZP com grossas partículas monocristalina dispersas, durante a sinterização ocorre a densificação do compactado de partículas finas, que foi de 20% para amostras de apenas (810)YSZP sinterizada na mesma condição do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V, acompanhada de retração, enquanto que as partículas grossas monocristalinas não sofrem nenhuma retração de queima. Portanto, é grande a probabilidade que as tensões mecânicas normais e de cisalhamento, criadas pela retração de queima na interface da fase dispersa-matriz, coloque os grãos da matriz policristalina em um estado de tensão. Porém, o incremento percentual obtido foi o dobro do que o previsto na literatura. Contudo, a comparação direta com os valores da literatura talvez não seja adequada visto que as condições experimentais de medida entre a literatura e este trabalho são bastante diferentes. Na literatura a medida da condutividade foi realizada com o corpo de prova sob tração ou compressão e neste trabalho as tensões foram criadas durante a sinterização. Mais adiante esta discussão voltará a ser abordada. Na Tabela 5.1 são apresentados os valores das energias de ativação para a condutividade total da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V nos intervalos de temperatura entre 250 e 500 °C e entre 500 e 800 °C. Também são apresentados os valores da condutividade elétrica total (σ_{Total} (S.cm⁻¹)) a 800 °C. O valor da σ_{Total} a 800 °C, fornecida pelo site da empresa Tosoh®, para a 8YSZP obtida por prensagem a quente a 1700 °C é de 0,048 S.cm⁻¹. Medida feita por quatro pontos em CC. Desvio padrão de s : $\pm 0,006$.

Tabela 5.1 Energia de ativação para a condutividade elétrica total da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V e valores da condutividade elétrica total a 800 °C (σ_{Total} (S.cm⁻¹)).

	E_{at-total}(eV) até 500 // 500-800 °C	σ_{Total} (S.cm⁻¹)
(810)YSZP	1,07 // 0,94	0,037
(810)YSZP-8YSZM-10V	1,09 // 0,93	0,063

Não há mudança significativa da energia de ativação para o processo de condução comparando a cerâmica (810)YSZP e o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V. Portanto, o mecanismo de condução não sofreu modificação.

Na Figura 5.11 são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão σ_g (G) e do contorno de grão σ_{cg} (CG) para a cerâmica (810)YSZP e para o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas. A Figura 5.11 mostra que o grão do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V é mais condutivo que o grão da cerâmica (810)YSZP o que vai de encontro com a suposição que o grão no compósito está sob tensão de tração. O valor de energia de ativação para condução no grão da (810)YSZP é levemente superior ao da condução no grão do compósito, sendo 1,17 e 1,10 eV respectivamente, o que pode sugerir que a tensão nos grãos do compósito podem provocar mudanças estruturais. Este aspecto será abordado na discussão dos resultados de difração de raios X.

A Figura 5.11 mostra também que a condutividade do contorno de grão da cerâmica (810)YSZP é maior que a do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V. Contudo, a condutividade do contorno de grão calculada usando os mesmos parâmetros geométricos da amostra usados para o cálculo da condutividade do grão, isto é, área do eletrodo e espessura da amostra, não fornece o valor absoluto da condutividade do contorno e sim um valor relativo que depende da densidade de contornos de grão, isto é, do tamanho de grão. Conforme abordado anteriormente, a compactação do pó durante a conformação do compósito foi prejudicada pela presença das partículas grossas e com geometria heterogênea. Como consequência o tamanho médio de grão no compósito é menor que na cerâmica (810)YSZP e portanto a densidade de contornos no compósito é maior e a condutividade relativa do contorno de grão é menor. As energias de ativação para condução elétrica no contorno de grão da cerâmica (810)YSZP e no compósito (810)YSZP-8YSZM-10V são praticamente iguais, sendo 1,08 e 1,06 eV, respectivamente. O desvio padrão foi de $s: \pm 0,006$.

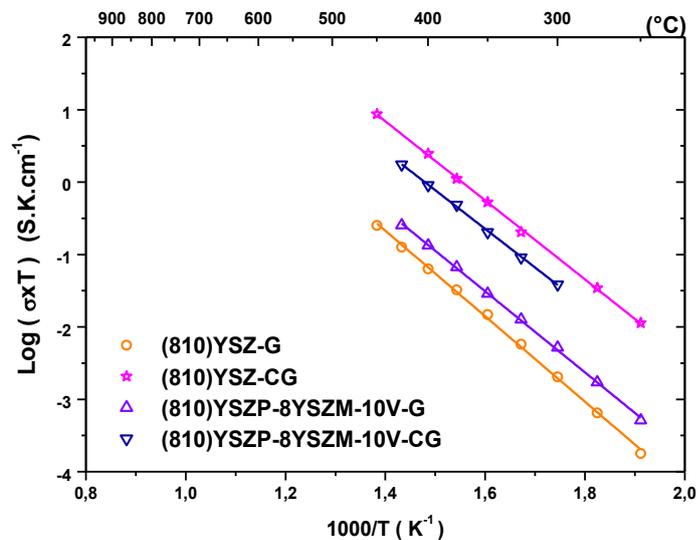


Figura 5.11 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (G) e contorno de grão (CG) da cerâmica (810)YSZP e (810)YSZP-8YSZM-10V. Desvio padrão $s: \pm 0,006$.

Os resultados mostrados até o momento mostram que a presença de partículas monocristalinas 8YSZM de maior dimensão na matriz (810) YSZP promovem aumento da condutividade elétrica do grão no compósito. Utilizando informações da literatura sobre aumento da condutividade de amostras 8YSZ sob tração, o aumento observado nos resultados deste trabalho está sendo atribuído ao estado de tensão mecânica criado na microestrutura durante a sinterização, devido à retração do compactado de partículas em torno de cada partícula monocristalina que não retrai durante a queima.

Tensões mecânicas presentes no compósito (810)YSZP-8YSZM-10V podem provocar distorção da estrutura cristalina do grão. Essa distorção é acompanhada por uma deformação elástica do parâmetro de rede da célula unitária. Se a distorção for grande o suficiente, fases diferentes da estrutura cúbica de face centrada das cerâmicas 8YSZP e 10YSZP podem surgir dando origem a microdomínios e novas interfaces [128]. A Figura 5.12 compara os difratogramas de raios X da cerâmica (810)YSZP com o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V, sinterizados a 1600 °C durante 2 horas, e também com as fichas

JCPDS Card 82-1246 e Card 30-1468 referentes às fases 10YSZP e 8YSZP, respectivamente.

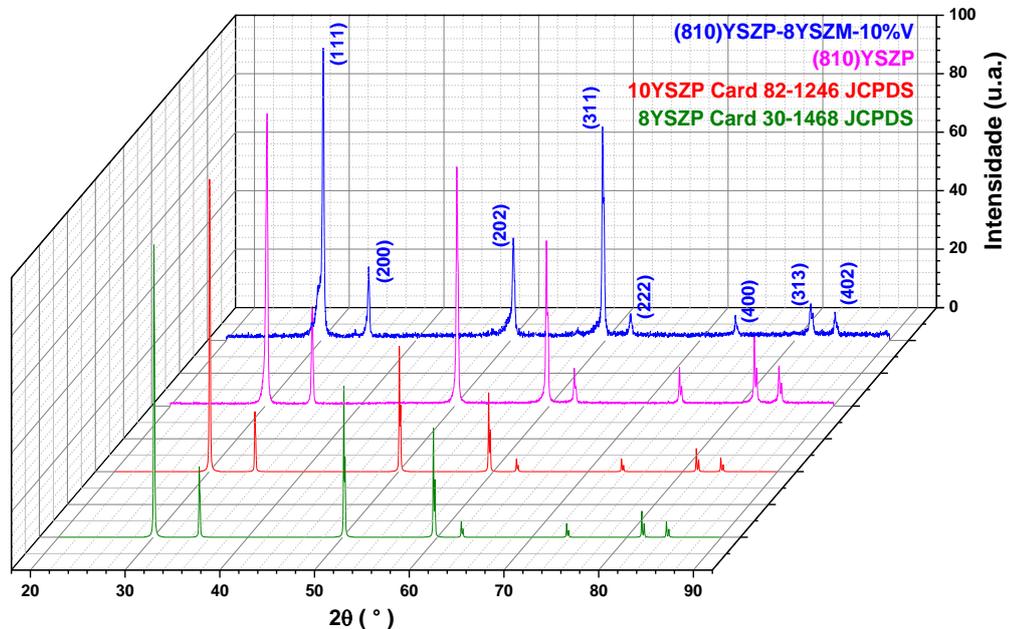


Figura 5.12 Difratoogramas de raios X da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizados a 1600 °C durante 2h comparados com fichas JCPDS para as fases 10YSZP e 8YSZP.

Microdomínios são estruturas muito finas localizadas principalmente no interior de grãos de policristais sendo muito difíceis de serem detectados por ensaio de difração de raios X. Para a cerâmica (810)YSZP nenhuma fase diferente da cúbica de face centrada (estrutura da fluorita CaF_2) foi detectada por raios X. Para o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V a principal fase detectada foi a cúbica de face centrada da 8YSZP e 10YSZP. O limite de detecção do difratômetro usado não ultrapassa 3% em volume. Orientações não preferenciais ao ângulo 2θ da radiação $\text{CuK}\alpha$ podem dificultar a detecção dessas estruturas finas. Entretanto, nota-se que os picos de difração das famílias de planos (111), (202) e (311) do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V sofreram alargamento, ou seja, inicia-se a difração do feixe em menores ângulos 2θ quando comparado com os padrões de difração de raios-X da

10YSZP e 8YSZP. Na Figura 5.13 é apresentada a análise qualitativa do difratograma de raios X do composto (810)YSZP-8YSZM-10V para ângulos de difração 2θ entre 28 e 36° e a Figura 5.14 para ângulos de difração 2θ entre 46 e 66° para picos de difração normalizados.

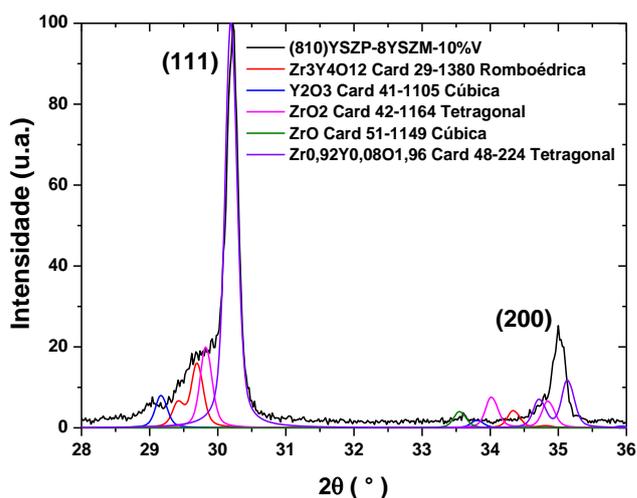


Figura 5.13 Análise qualitativa entre 28 e 36° do difratograma de raios X do composto (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas comparado com fichas JCPDS.

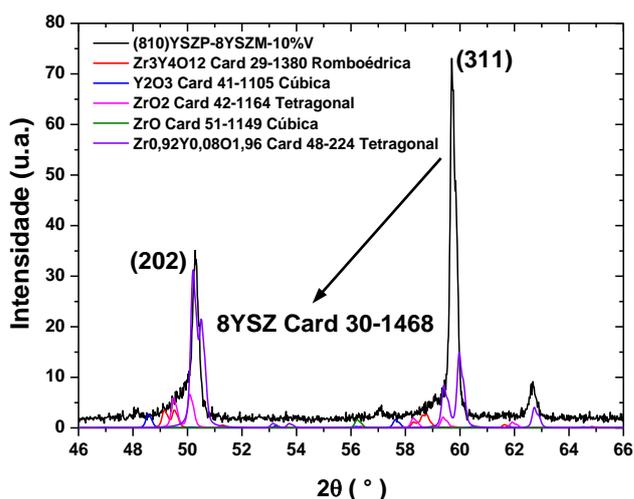


Figura 5.14 Análise qualitativa entre 46 e 66° do difratograma de raios X do composto (810)YSZP-8YSZM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas comparado com fichas JCPDS.

Na análise qualitativa confirmou-se a presença de outras fases diferentes da cúbica. A transformação martensítica da 8YSZ cúbica para tetragonal pode ocorrer durante a sinterização se houver restrição mecânica durante a retração de queima. Essa restrição gera tensões de cisalhamento tão elevadas que podem distorcer o parâmetro de rede da célula unitária [129]. Fases dispersas tais como as partículas monocristalinas de 8YSZMF, que não sofrem retração durante a sinterização, podem atuar como elementos de restrição ao processo de retração e densificação da matriz (810)YSZP gerando tensionamento do retículo cristalino. Essa transformação é acompanhada pela formação de microdomínios e novas interfaces. O sistema cúbico desestabiliza parcialmente formando principalmente as fases $Zr_3Y_4O_{12}$ romboédrica [130], ZrO_2 [131] e $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$ tetragonais [132] e Y_2O_3 cúbica [133]. Durante a sinterização essa transição é acompanhada pela separação de fases entre 8YSZ cúbica e tetragonal [129, 134]. Essa fase pode ser formada por microdomínios supersaturados de Y_2O_3 no interior de cristais tetragonais ou apresentar baixo teor de Y_2O_3 desde que de alguma forma o ítrio excedente ao limite de solubilidade precipite formando novas interfaces com elevada distorção da estrutura cristalina. Um estudo mais detalhado de cristalografia é apresentado no item 5.1.6.

Os difratogramas da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V passaram pelo refinamento Rietveld usando o software *Materials Analysis Using Diffraction - Maud*[®]. O software usa funções *Voigt* e iterações numéricas para determinar os ângulos 2θ de difração e a largura a meia altura (*FWHM*) para todos os picos dos difratogramas. Com auxílio das condições de contorno iniciais das fichas ICSD.cif foram encontrados os valores da distância interplanar para cada família de planos que difratam os raios X coincidentes com os picos de difração dos difratogramas experimentais. Para o cálculo, foram usadas as equações (4.1) e (4.2) e os índices de *Miller* correspondentes aos planos de difração de todos os picos de acordo com cada ficha JCPDS para os padrões YSZ da estrutura cúbica. Para a 8YSZP Card 30-1468 e 10YSZP Card 82-1246 foi utilizado para refinamento a ficha ICSD_75-316.CIF [135] da 10YSZ cúbica. Essa mesma ficha foi usada para refinar os

difratogramas de raios X da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores médios dos parâmetros de rede calculados a partir do refinamento dos difratogramas da Figura 5.12 para a estrutura cristalina cúbica da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V comparada com o parâmetro de rede fornecido pelas fichas JCPDS para os padrões 8YSZ e 10YSZ citados acima.

Tabela 5.2 Parâmetros de rede para o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V e para a cerâmica (810)YSZP sinterizados a 1600 °C durante 2 horas comparados com os valores fornecidos pelas fichas JCPDS para as cerâmicas 8YSZP e 10YSZP.

	Parâmetro de Rede (Ångstrons)
8YSZP Card 30-1468	5,13900
10YSZP Card 82-1246	5,14728
(810)YSZP	5,1331 ± 0,0001
(810)YSZP-8YSZM-10V	5,1299 ± 0,0002

Os parâmetros de rede da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V são próximos porém observa-se uma tendência na diminuição do parâmetro de rede do compósito. Por difração de raios X é muito difícil verificar distorções da célula unitária dos grãos para as composições citadas usando o método de refinamento tais como o de Rietveld quando coexistem no compósito a mesma estrutura para a matriz e fase dispersa.

Portanto, os resultados e os argumentos discutidos acima permitem associar a maior condutividade elétrica total do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V à tensão mecânica estabelecida durante a sinterização devido a retração do compactado de partículas (810)YSZP a qual encontra limitações devido à não retração das partículas monocristalinas de 8YSZM, mas não permitem determinar se a causa é apenas um efeito da distorção da estrutura cristalina do grão da matriz ou se existe contribuição da interface monocristal-matriz. Foi necessário então investigar se há algum efeito de interface e para tanto decidiu-se conformar compósitos orientados com elevada área de interface.

Com este objetivo, compósitos com fibras monocristalinas 8YSZM orientadas em matriz 8YSZP e matriz (810)YSZP foram investigados.

5.1.4 Compósitos homogêneos 8YSZP-8YSZMF

As fibras monocristalinas 8YSZM obtidas e tratadas superficialmente seguindo a metodologia apresentada nos itens 4.2 e 4.3 foram usadas para a conformação dos compósitos 8YSZP-8YSZMF de acordo com o procedimento descrito no item 4.5.

Na Figura 5.15 são apresentadas micrografias ópticas da região da fibra/policristal de uma amostra do compósito 8YSZP-8YSZMF depois da prensagem isostática e sinterização a 1600 °C durante 2 horas. Defeitos de compactação do pó são observados em torno da fibra. Mesmo com estes defeitos presentes foram preparadas amostras contendo diferentes números de fibras e caracterizadas eletricamente por EI.

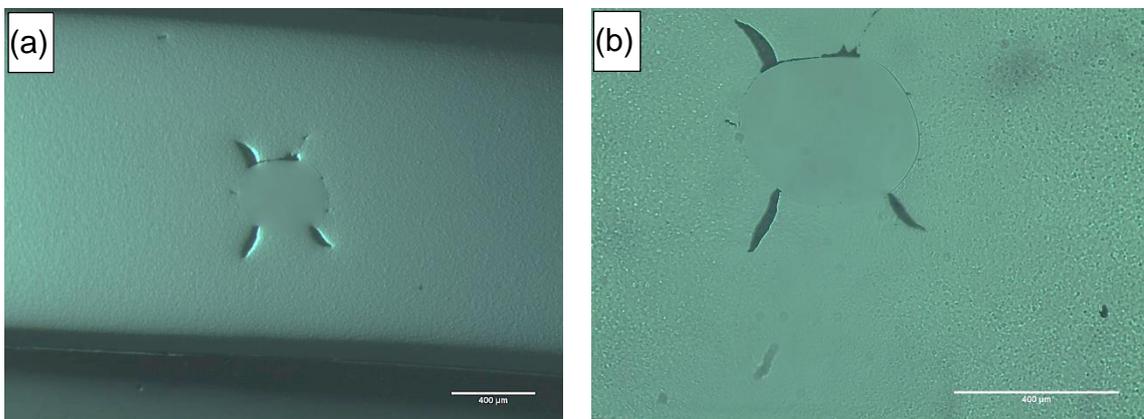


Figura 5.15 Micrografias ópticas do compósito 8YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Superfícies polidas e termicamente atacadas a 1500 °C por 6 minutos.

Na Figura 5.16 são apresentadas micrografias em modo SE de superfícies polidas e atacadas termicamente da cerâmica 8YSZP e do compósito 8YSZP-8YSZM20F sinterizados a 1600 °C durante 2 horas. Duas importantes observações podem ser feitas sobre essas duas micrografias. Em primeiro lugar, o crescimento de grão na amostra 8YSZP é mais acentuado que

o da matriz do compósito apesar de serem o mesmo material de partida. Este comportamento, como já comentado anteriormente, é devido ao menor empacotamento das partículas do pó durante a conformação do compósito devido à presença das fibras monocristalinas dentro da matriz de compactação e, especificamente neste caso, este efeito é grande em vista do número elevado de fibras. Em segundo lugar, é observado que ocorre o crescimento de um filme em torno da fibra, denominado **coroa**. O processo de difusão em estado sólido durante a sinterização e crescimento de grão da interface foi muito rápido devido ao raio de curvatura da fibra, pois vários poros esféricos permaneceram na interface entre a coroa e o monocristal.

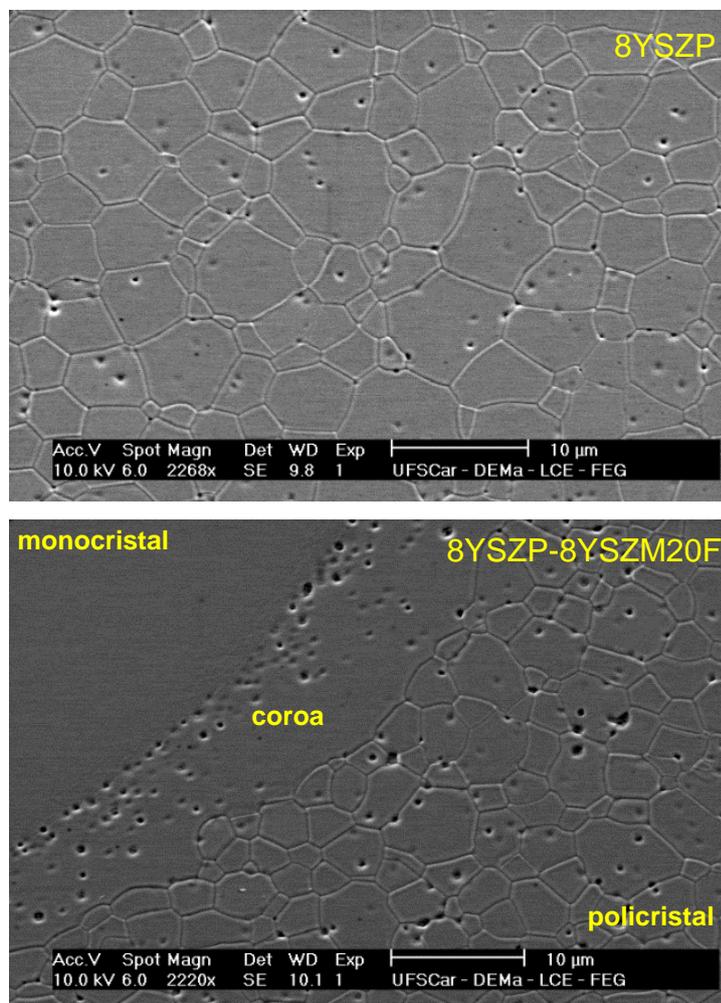


Figura 5.16 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente da cerâmica 8YSZP e do compósito 8YSZP-8YSZM20F sinterizados a 1600 °C durante 2 horas.

Amostra do compósito 8YSZP-8YSZM20F contendo 20 fibras orientadas foi analisada por EI na direção paralela às fibras sendo que a configuração do eletrodo utilizado para essa medida está representada no desenho da Figura 4.4 (a). Nesta configuração, a condutividade elétrica é avaliada em toda a extensão do corpo de prova paralelamente à interface fibra-matriz. A Figura 5.17 (a) compara os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total do compósito 8YSZP-8YSZM20F com o da cerâmica 8YSZP, ambos sinterizados a 1600 °C durante 2 horas e a figura 4.17 (b) compara os resultados do grão e contorno de grão. A condutividade total do compósito foi maior que a amostra 8YSZP e este aumento foi devido ao aumento da condutividade do grão como mostra a figura 4.17 (b). Em relação à condutividade do contorno de grão vale o comentário já feito anteriormente sobre a densidade de contornos de grão, isto é, os valores apresentados na figura 4.17 (b) para o contorno de grão são relativos e não absolutos.

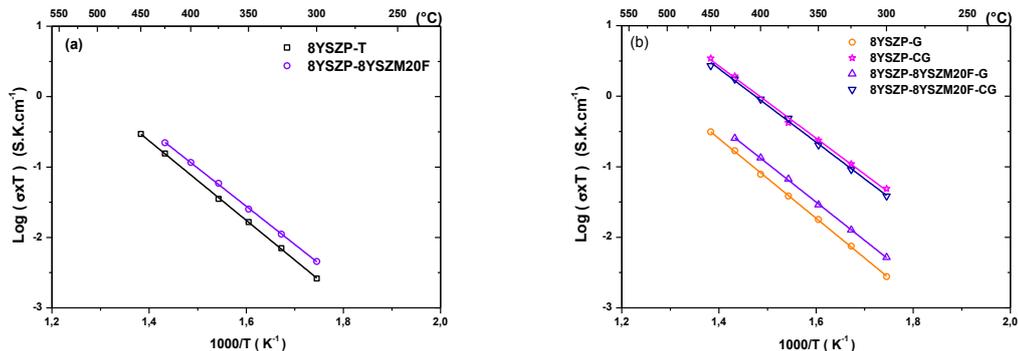


Figura 5.17 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da cerâmica 8YSZP e do compósito 8YSZP-8YSZM20F ambos sinterizados a 1600 °C durante 2 horas: (a) condutividade total; (b) do grão e do contorno de grão. No compósito foi medido paralelamente às interfaces fibra-matriz. S: $\pm 0,006$.

Os valores de energia de ativação obtidos a partir da Figura 5.17 estão mostrados na Tabela 5.3. A energia de ativação para o movimento do portador de carga no grão do compósito é muito menor que para o movimento do portador no grão da amostra 8YSZP. As energias de ativação para o

movimento do portador no contorno de grão das duas amostras foram semelhantes.

Tabela 5.3 Energias de ativação para a condutividade elétrica total ($E_{at-Total}$), no grão ($E_{at-Grão}$) e no contorno de grão (E_{at-CG}) da amostra 8YSZP e do compósito 8YSZP-8YSZM20F medidas paralelamente às fibras.

	$E_{at-Total}$ (eV)	$E_{at-Grão}$ (eV)	E_{at-CG} (eV)
8YSZP	1,12	1,12	1,04
8YSZP-8YSZM20F	1,08	1,08	1,03

Destaca-se que os valores obtidos para condutividade do grão e energia de ativação neste tipo de compósito (fibras orientadas) estão em acordo com os resultados obtidos para o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V no qual as partículas monocristalinas estavam dispersas na matriz, isto é, não foi observada diferença significativa. A expectativa era que o compósito com fibras orientadas apresentasse maior condutividade elétrica devido à microestrutura peculiar desenvolvida em torno da fibra. Uma das razões que contribuíram para que a expectativa não fosse atendida pode ser a presença dos defeitos de conformação em torno das fibras que contribuíram para aliviar tensões devido à retração de queima como já comentado anteriormente.

Na Figura 5.18 são apresentados os difratogramas de raios X para as cerâmicas 8YSZP e para o compósito 8YSZP-8YSZM20F. O fenômeno de difração de raios X ocorreu na superfície do compósito com a mesma orientação da Figura 4.4 (a), ou seja, na superfície perpendicular à direção de crescimento das fibras monocristalinas 8YSZM.

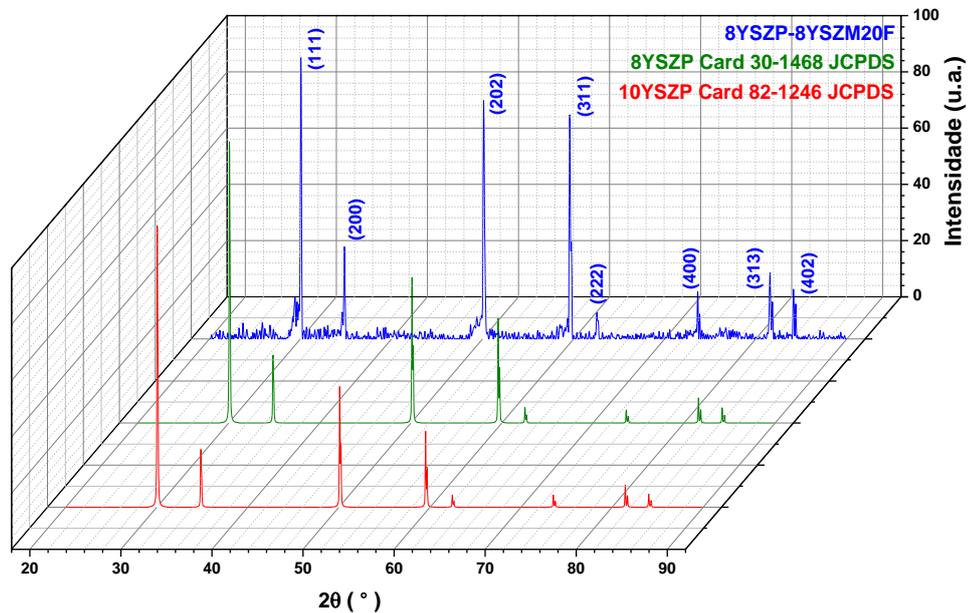


Figura 5.18 Difratoformas de raios X para o compósito cerâmico 8YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C por 2h comparado com a ficha JCPDS para a cerâmica 8YSZP.

A estrutura cristalina cúbica de face centrada da 8YSZP foi encontrada como principal fase no compósito 8YSZP-8YSZM20F. Todos os picos de difração de raios X foram normalizados para comparar orientações preferenciais de alguns planos de difração. Comparando as intensidades dos picos (202) e (311) do difratograma da composição 8YSZP-8YSZM20F com as da ficha JCPDS 30-1468 para a 8YSZP, observa-se que essas famílias de planos estão orientadas preferencialmente em relação ao feixe de raios X. Esses planos podem ser os planos normais à direção de crescimento da fibra monocristalina 8YSZM.

Na Figura 5.19 é apresentada a análise qualitativa do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-8YSZM20F para ângulos de difração 2θ entre 28 e 36°.

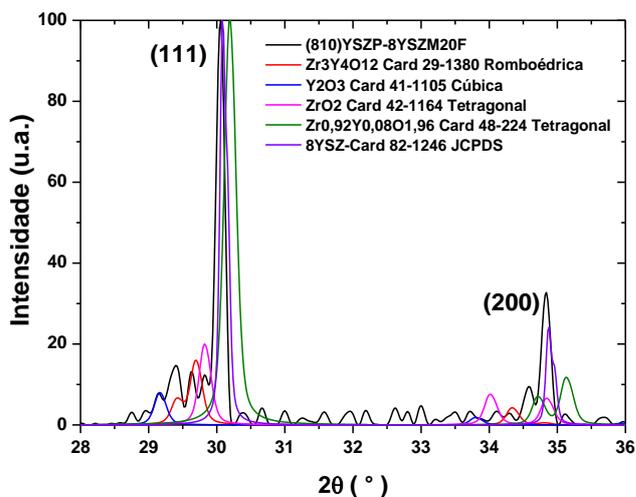


Figura 5.19 Análise qualitativa entre 28 e 36° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C durante duas horas comparado com fichas JCPDS.

Na Figura 5.20 é apresentada a análise qualitativa do difratograma de raios X do compósito 8YSZP-8YSZM20F para ângulos de difração 2θ entre 46 e 66°.

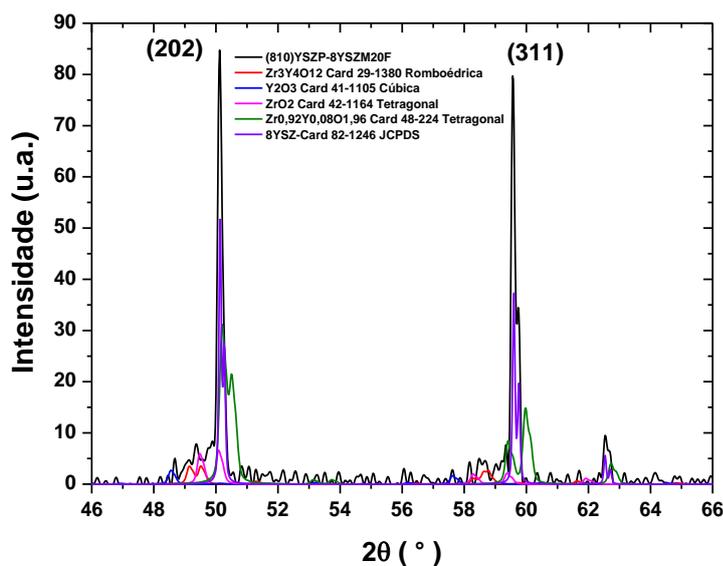


Figura 5.20 Análise qualitativa entre 46 e 66° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C durante duas horas comparado com fichas JCPDS.

Na análise qualitativa dos difratogramas do compósito 8YSZP-8YSZM20F confirmou-se também a presença de outras fases diferentes da cúbica como já foi discutido no item 5.1.3. Na Tabela 5.4 é apresentado o parâmetro de rede do compósito 8YSZP-8YSZM20F, obtido pelo refinamento Rietveld do respectivo difratograma da Figura 5.18. O resultado foi comparado com o parâmetro de rede da ficha 8YSZP Card 30-1468 para $(Zr_{0,85}Y_{0,15})O_{1.93}$. O procedimento para análise por Rietveld foi descrito no item 5.1.3.

Tabela 5.4 Parâmetros de rede do compósito 8YSZP-8YSZM20F sinterizado a 1600 °C durante duas horas .

	Parâmetro de Rede (Ångstrons)
8YSZP Card 30-1468	5,1390
8YSZP-8YSZM20F	5,1381 ± 0,0006

O valor do parâmetro de rede compósito 8YSZP-8YSZM20F e da ficha 8YSZ são iguais, dentro do erro experimental.

No experimento descrito neste item, apesar de ter reproduzido os resultados obtidos para o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V, ficou claro que dois erros experimentais foram cometidos que não permitiram atender às expectativas em relação ao aumento de condutividade:

- 1) colocar grande número de fibras o que dificulta a compactação do pó da matriz;
- 2) usar um pó (8YSZ) que possui distribuição estreita de tamanho de partículas o que também limita o empacotamento. Na Figura 5.15 foi mostrado a presença de defeitos de compactação próximo à fibra devido ao pobre empacotamento. Para minimizar os defeitos de conformação passou-se a utilizar a mistura de pós 8YSZ e 10YSZ descrito no item 4.5, denominada (810)YSZP e também diminuir o número de fibras em cada amostra.

5.1.5 Compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados para os compósitos com fibras monocristalina 8YSZM orientada em matriz (810)YSZP policristalina. A Figura 2.1 mostra um desenho esquemático que representa a microestrutura desenvolvida na região da interface fibra monocristalina-matriz policristalina também em compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF como mostrada no item anterior.

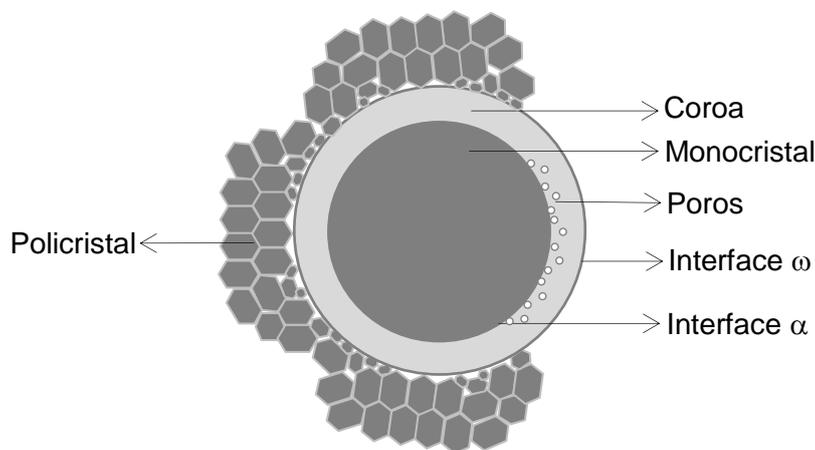


Figura 5.21 Desenho esquemático mostrando a seção transversal do crescimento da coroa sobre a superfície da fibra monocristalina 8YSZM e formação das interfaces α e ω .

O mecanismo de crescimento da coroa sobre a superfície pode ser comparado ao mesmo mecanismo de crescimento anisotrópico de grão discutido no item 3.1 apresentado na Figura 3.1, que mostra um grande monocristal de Al_2O_3 crescido em uma matriz policristalina de Al_2O_3 com tamanho de grão menor e uniforme com a excessão que para os compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZM20F e (810)YSZP-8YSZM20F houve a formação de uma coroa entre a fibra monocristalina e matriz policristalina.

Na Figura 5.22 são apresentadas micrografias óptica (MO) e de varredura (MEV) obtidas em topografia (SE) de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1450 °C durante 6 minutos do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1500 °C durante 2 horas.

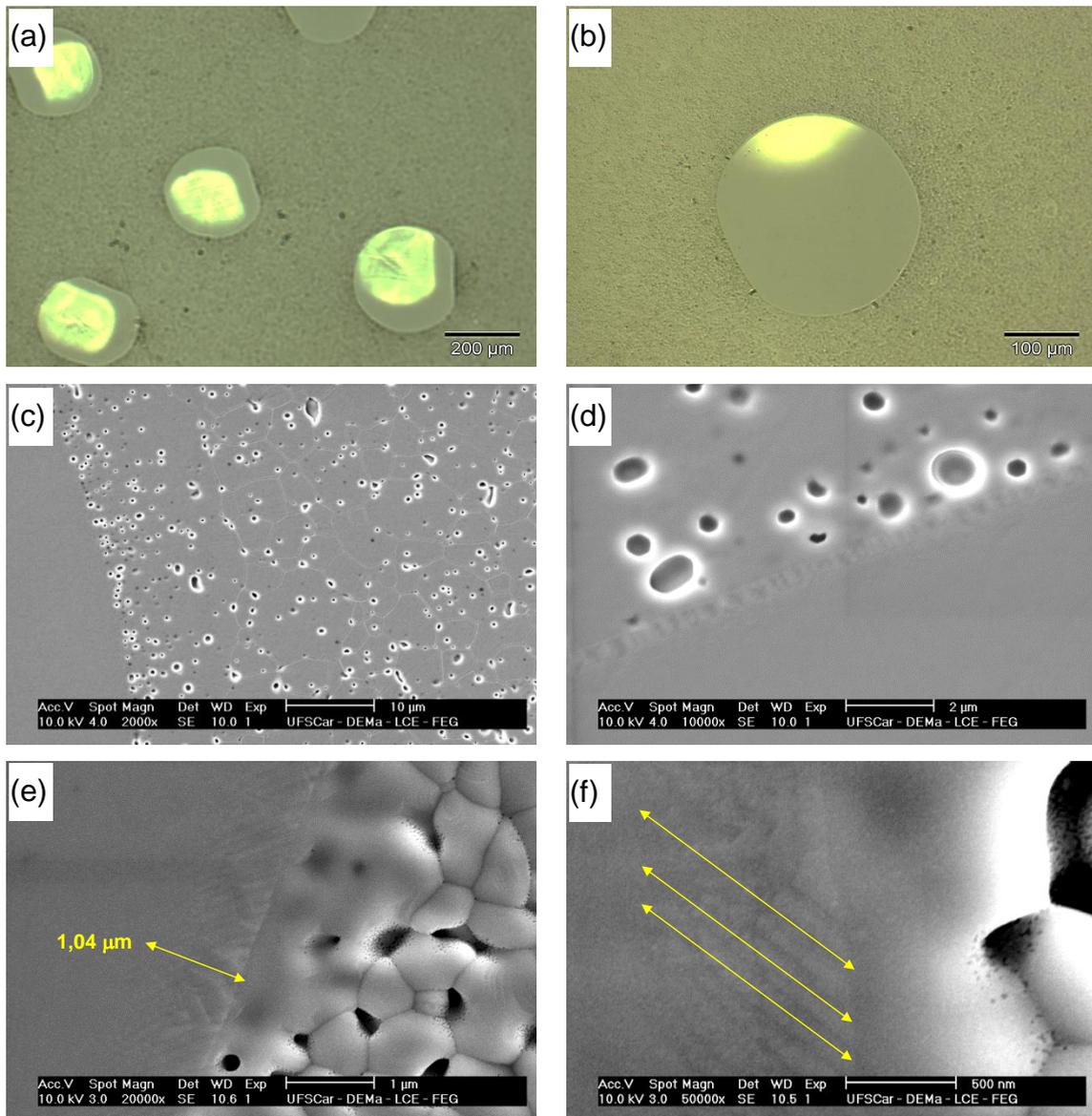


Figura 5.22 (a) e (b) micrografias ópticas e (c), (d), (e) e (f) obtidas por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1450 °C durante 6 minutos do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1500 °C durante 2 horas.

Comparando as micrografias ópticas da Figura 5.15 (a) e (b) do compósito 8YSZP-8YSZMF com as micrografias ópticas da Figura 5.22 (a) e (b) do compósito (810)YSZP-8YSZMF observa-se que o pó resultante da mistura de 70 %vol de 8YSZ e 30 %vol de 10YSZ minimizou significativamente os defeitos de conformação na interface fibra-matriz. Observa-se Figura 5.22 (c) que a interface ω , definida na Figura 5.21, tem curvatura suficiente para

continuar o crescimento da coroa em maiores temperatura e tempo de sinterização. Outra informação importante é mostrada nas micrografias das Figura 5.22 (e) e Figura 5.22 (f). Na interface α , também comentada na Figura 5.21, há um detalhe estrutural na forma de ripas orientadas entre si em ângulos de 45°. Esta região de transição de 1,04 μm (medido com auxílio do software ImageJ[®]) pode ser atribuída à tensão mecânica desenvolvida durante a sinterização como já sugerida na interpretação do aumento da condutividade elétrica do grão do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V, item 5.1.3, e também do compósito 8YSZP-8YZM20F, item 5.1.4. O estado de tensão da interface α (fibra-coroa) criado neste compósito (810)YSZP-8YSZMF deve ser suficientemente alto para que ocorra deslizamento de planos atômicos sob tensões de cisalhamento [38-40, 136]. Esse estado de tensão contribui na distorção do reticulado cristalino do compósito melhorando a condutividade elétrica [37-44].

Na Figura 5.23, Figura 5.24 e Figura 5.25 são apresentadas micrografias de fraturas e de superfícies polidas e termicamente atacadas do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado em temperaturas de 1500 °C - 2h, 1600° - 2h e 1600°C - 8h, respectivamente.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores da espessura média da coroa ($\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$) em função da temperatura e tempo de sinterização. Esses valores foram calculados utilizando o software ImageJ[®] a partir das imagens de MEV da Figura 5.23, Figura 5.24 e Figura 5.25.

Tabela 5.5 Espessura média da coroa ($\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$) em função da temperatura e do tempo de sinterização.

	$\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ (μm)
(810)YSZP-8YSZMF-1500 °C – 2h	7,75 \pm 0,05
(810)YSZP-8YSZMF-1600 °C – 2h	16,82 \pm 0,05
(810)YSZP-8YSZMF-1600 °C – 8h	21,34 \pm 0,05

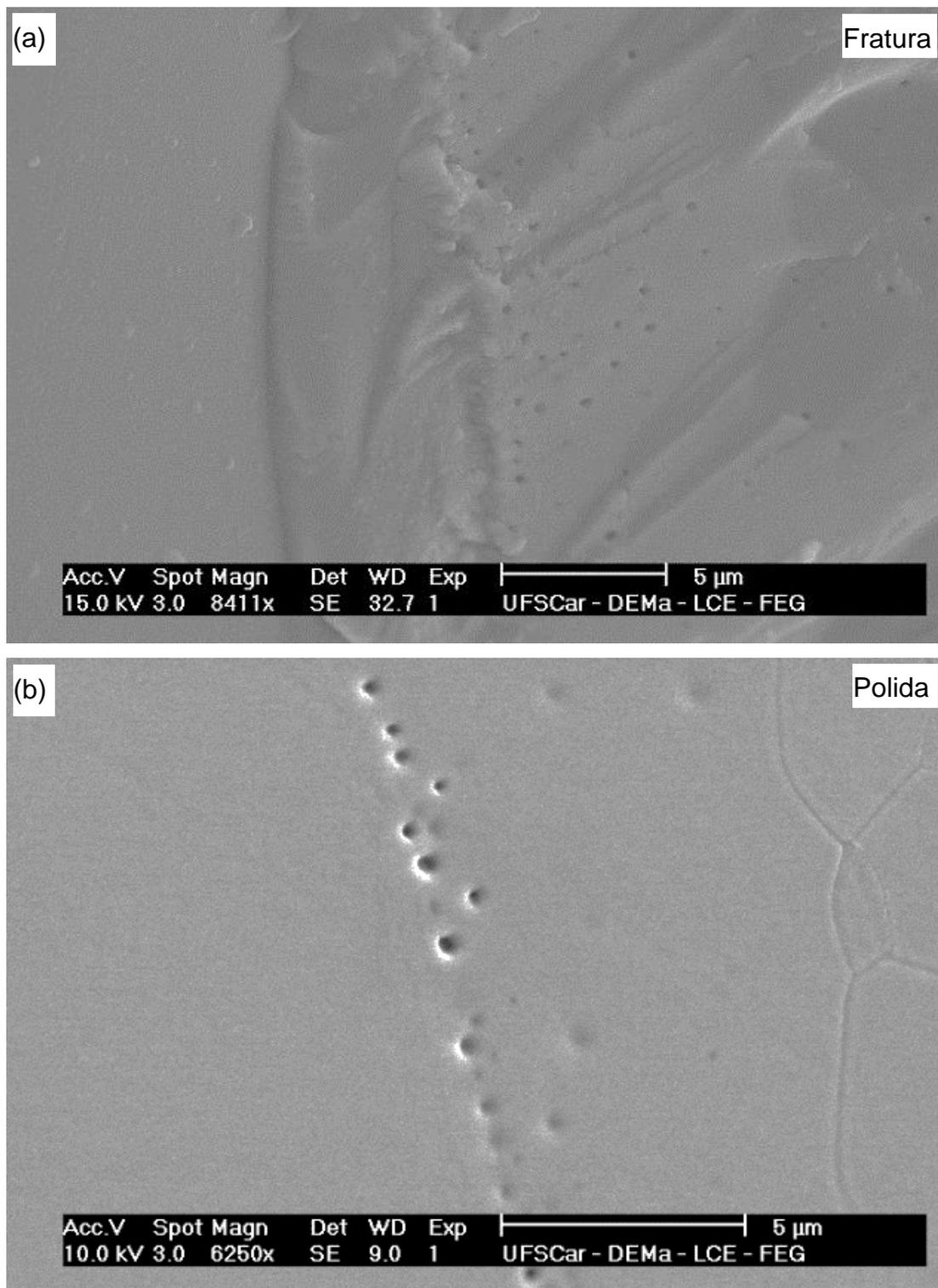


Figura 5.23 Micrografias de MEV de superfícies de fratura (a) e polida (b) e atacada a 1450 °C durante 6 minutos do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1500 °C - 2 h.

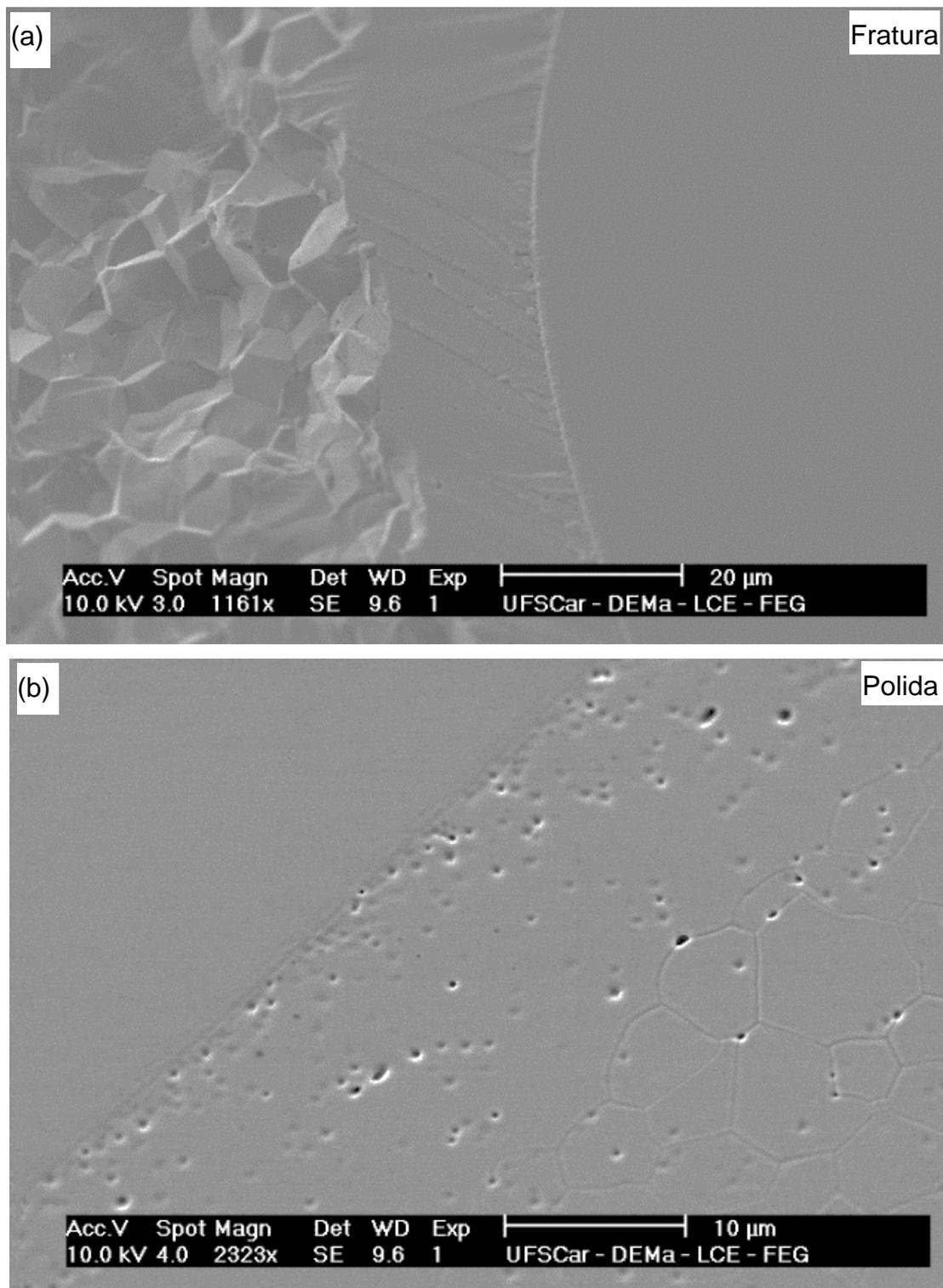


Figura 5.24 Micrografias de MEV de superfícies de fratura (a) e polida (b) e atacada a 1500 °C durante 6 minutos do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C - 2 h.

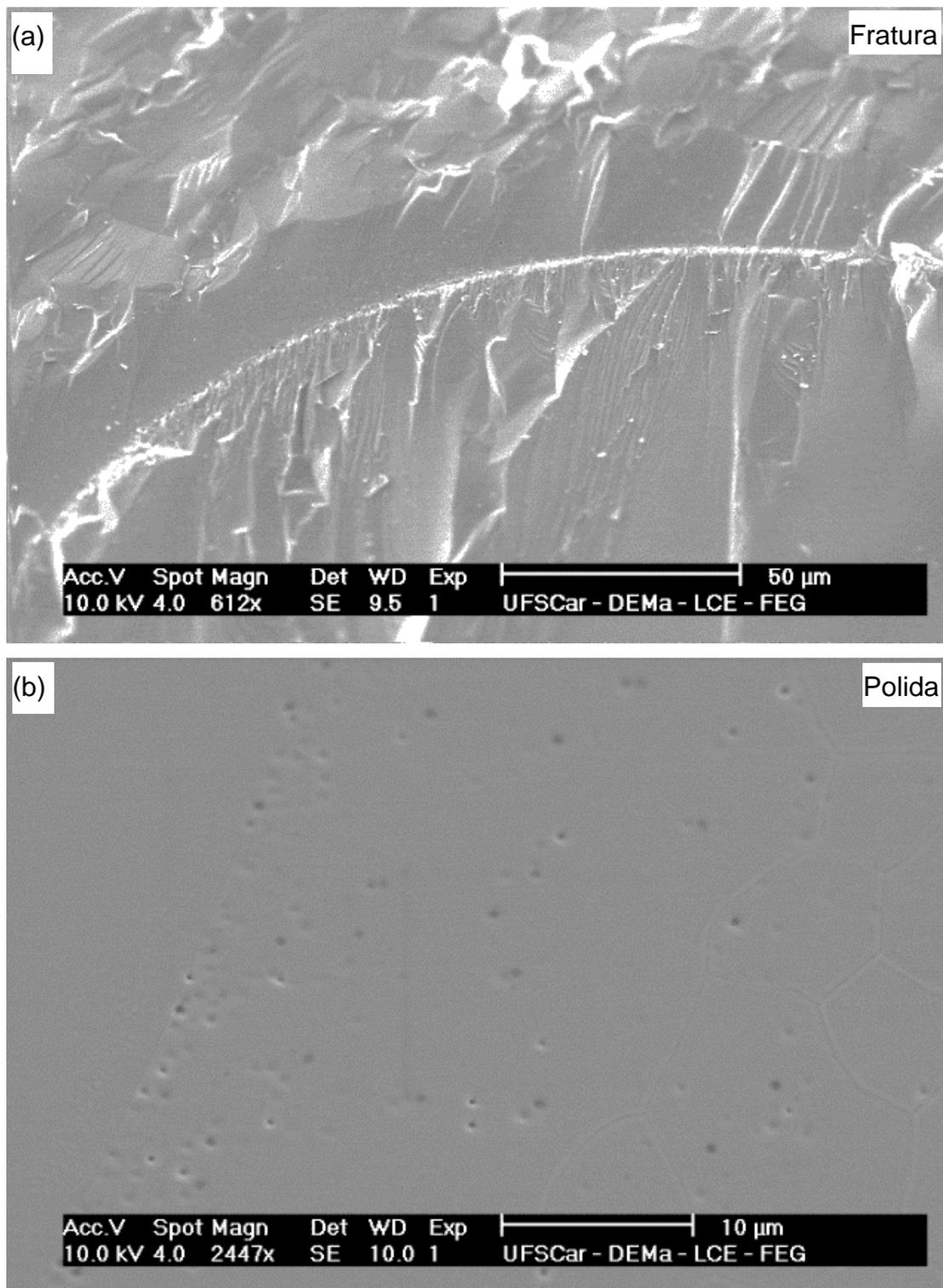


Figura 5.25 Micrografias de MEV de superfícies de fratura (a) e polida (b) e atacada a 1500 °C - 6 min do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C - 8 h.

Nas micrografias da Figura 5.23 (a) e Figura 5.24 (a) é possível observar que o mecanismo de fratura da coroa apresenta o mesmo padrão de fratura do monocristal indicando que a coroa cresce epitaxialmente sobre a superfície do monocristal. Na micrografia de fratura da Figura 5.24 (a) o padrão de fratura da região policristalina é intergranular. Normalmente, o padrão de fratura do policristal da cerâmica 8YSZ cúbica é intragranular. O tipo de fratura observado na região policristalina da Figura 5.24 (a) é comum para a Y-TZP tetragonal. Na Figura 5.26 é apresentada a micrografia da Figura 5.24 (a) em menor magnificação ilustrando a complexa microestrutura desenvolvida em torno da fibra monocristalina.

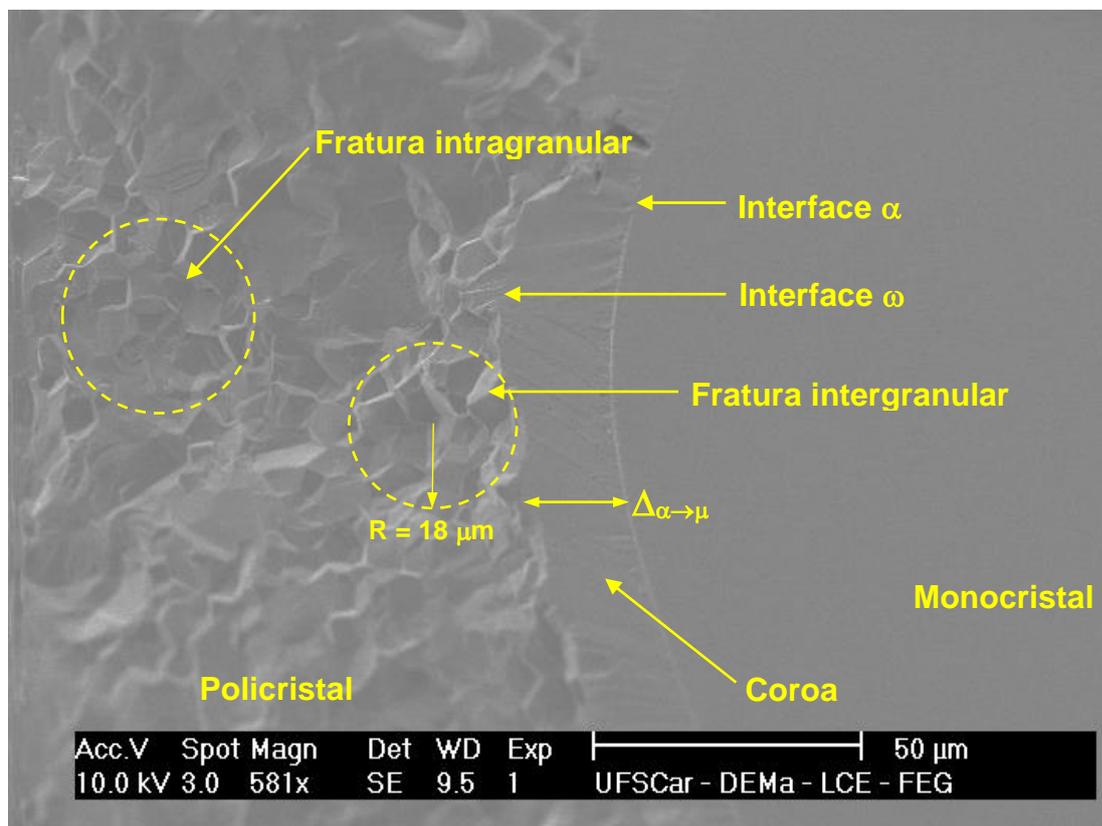


Figura 5.26 Micrografia em topografia (SE) da superfície de fratura do composto (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C - 2h.

A presença de duas regiões de fratura em modos diferentes, mostradas na micrografia da Figura 5.26, sugere que em algumas condições de sinterização fases metaestáveis diferentes da cúbica estão presentes na região

próxima da interface ω . Em distâncias maiores, o padrão de fratura muda para o da 8YSZ cúbica. Com esses resultados ainda não se pode afirmar se a coroa apresenta estrutura cristalina cúbica ou tetragonal.

Na figura 4.27 são apresentadas micrografias obtidas no MEV *Magellan*[®] 400L, de várias regiões e diferentes aumentos, da superfície polida do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas. O MEV *Magellan*[®] 400L é capaz de coletar boas imagens com baixa aceleração do feixe de elétrons (5 KV) para cerâmicas isolantes praticamente sem carregamento eletrostático. Os corpos de provas para esse ensaio foram apenas aterrados com tinta de prata sobre suportes de alumínio sem recobrimento com ouro. As imagens da Figura 5.27 mostram mais detalhes da interface da fibra monocristalina-matriz policristalina do que aquelas obtidas no microscópio *Philips XL30 FEG*[®] *ISIS EDS*. Na Figura 5.27 (d) é observado nitidamente a transformação martensítica que ocorre na fibra próxima à interface α . O contraste observado entre os grãos da cerâmica, conhecido como falso BSE, está relacionado com a orientação cristalográfica de cada grão em relação ao feixe eletromagnético de incidência.

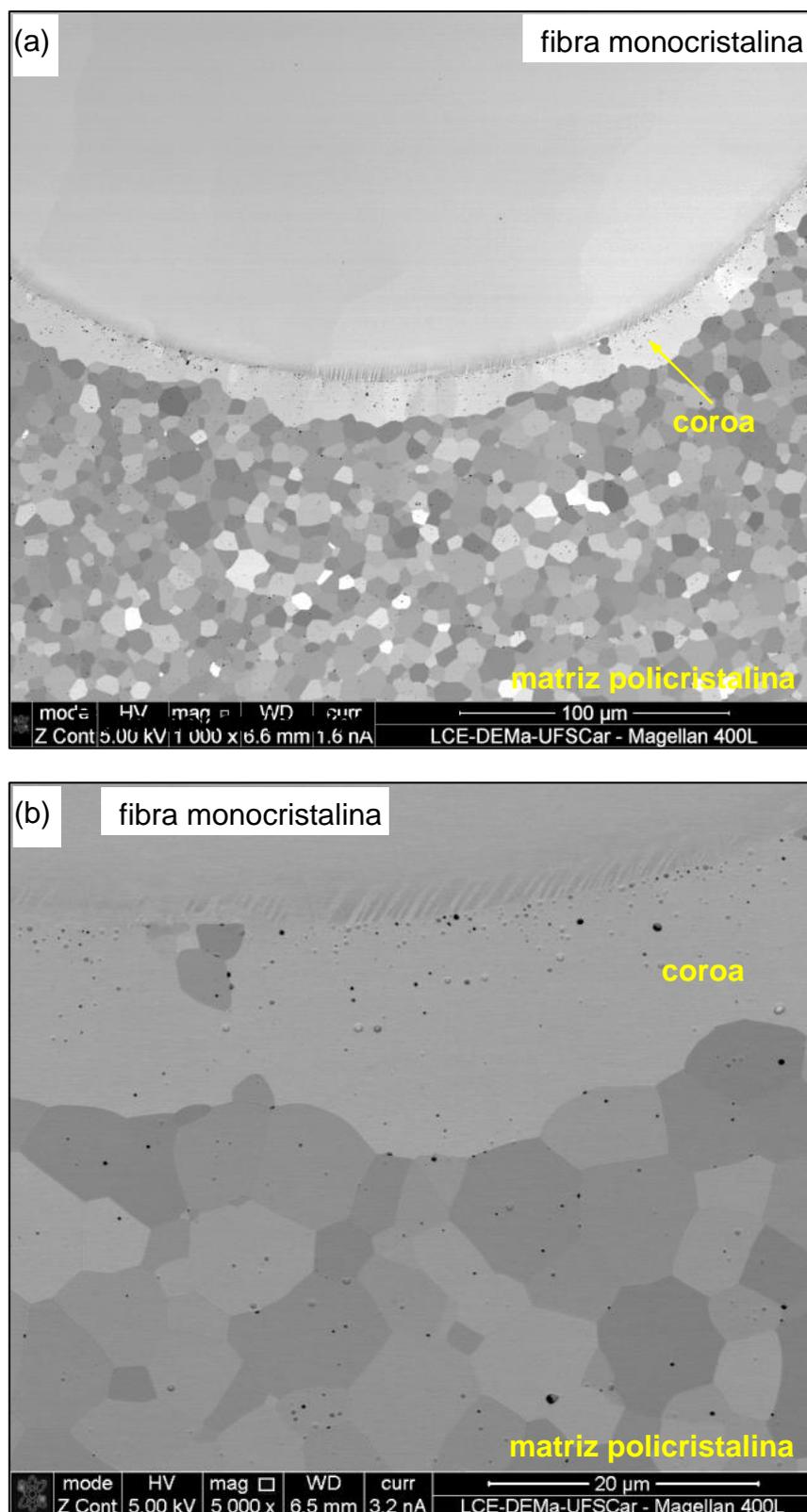


Figura 5.27 Micrografia obtida por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1500°C - 6 min do compósito (810)YSZP-8YSZM sinterizado a 1600 °C - 2h.

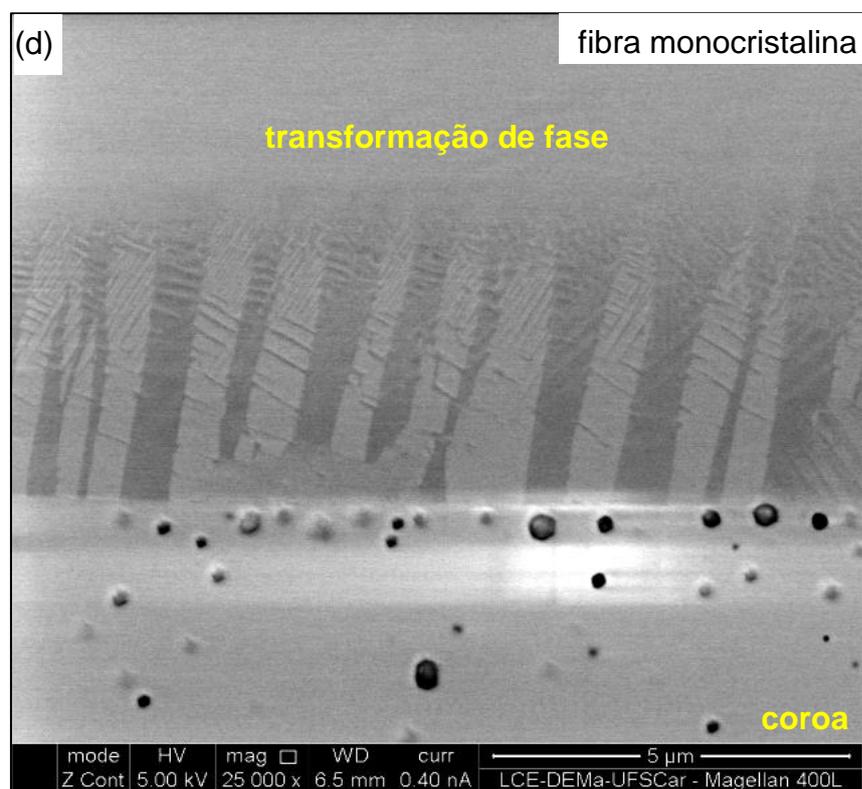
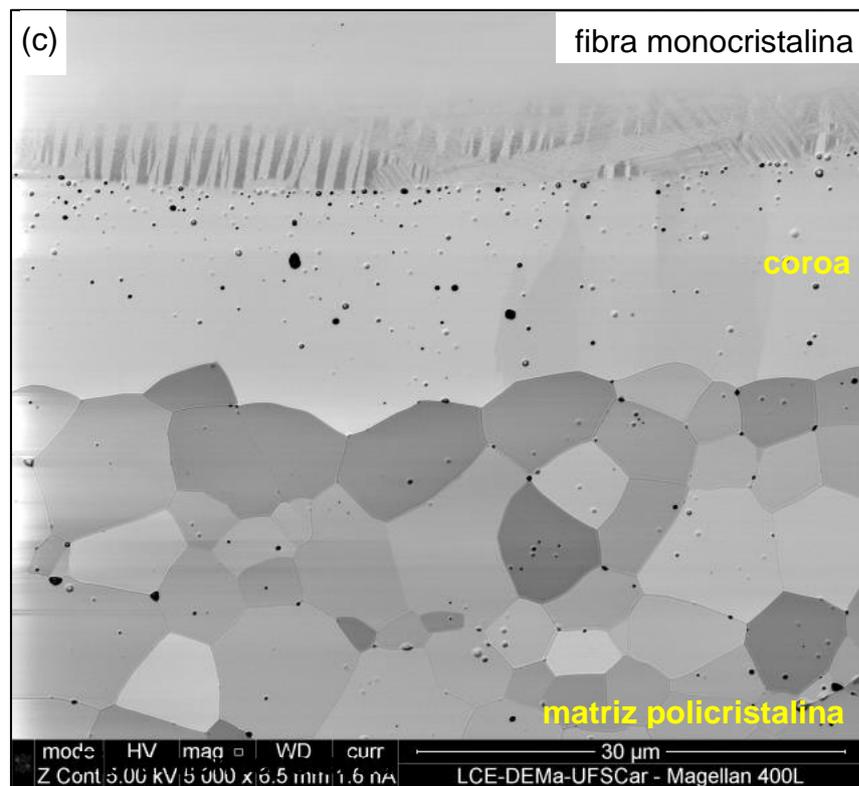


Figura 5.27 Continuação.

A condutividade elétrica de corpos de prova do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar foi medida por espectroscopia de impedância utilizando eletrodos de Pt aplicados, com auxílio de uma lupa, sobre uma fibra e em uma pequena área da interface fibra-matriz (810)YSZP. O tipo de configuração foi representado no esboço da Figura 4.4 (b). O tamanho da área efetiva do eletrodo de Pt foi de 1,34 mm² e a área da fibra monocristalina era 0,138 mm² (diâmetro de 0,42 ± 0,2 mm), ou seja, a fração volumétrica da fase monocristalina 8YSZMF orientada foi 10,4%vol. considerando que o comprimento da fibra e da matriz são iguais (interface fibra-matriz percolada). A amostra medida nesta configuração de eletrodo foi denominada (810)YSZP-8YSZMF-10V.

Para este ensaio usou-se o princípio da incerteza para medidas laboratoriais descrito pelo INMETRO [136]. Considerou-se a propagação de erros durante a medida da característica geométrica do corpo de prova, da curva de ajuste dos espectros de impedância e do controle da temperatura. Para esse ensaio foram coletados cinco espectros de impedância de 5 em 5 minutos com erro no controle da temperatura de ± 1 °C e os desvios padrões para cada valor de Log ($\sigma.T$) [S.K.cm⁻¹] foram calculados. Toda a área da interface foi percolada a fim de analisar algum efeito de interface na condutividade elétrica que possa ser minimizado devido à densidade de interfaces bloqueantes do tipo *space charge layer* intrínseca ao contorno de grão do policristal (810)YSZP.

A Figura 5.28 compara o espectro de impedância do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V, com eletrodo aplicado em área limitada na região da fibra como descrito acima, com o espectro de impedância da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V, já discutidos no item 5.1.3. Observa-se significativa redução na resistividade quando medida na direção da fibra e eletrodo limitado à fibra e pequena região do policristal.

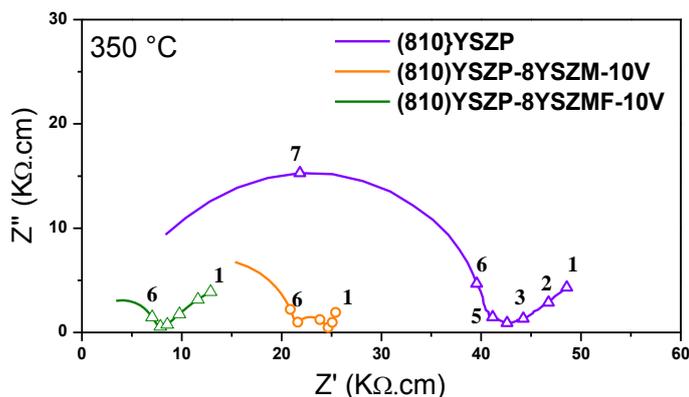


Figura 5.28 Comparação do espectro de impedância do compósito (810)YSZP-8YSZM-10V com os do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V e da cerâmica (810)YSZP.

A Figura 5.29 (a) compara os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V com a da cerâmica (810)YSZP e a Figura 5.29 (b) compara as condutividades do grão e contorno de grão das duas amostras em questão.

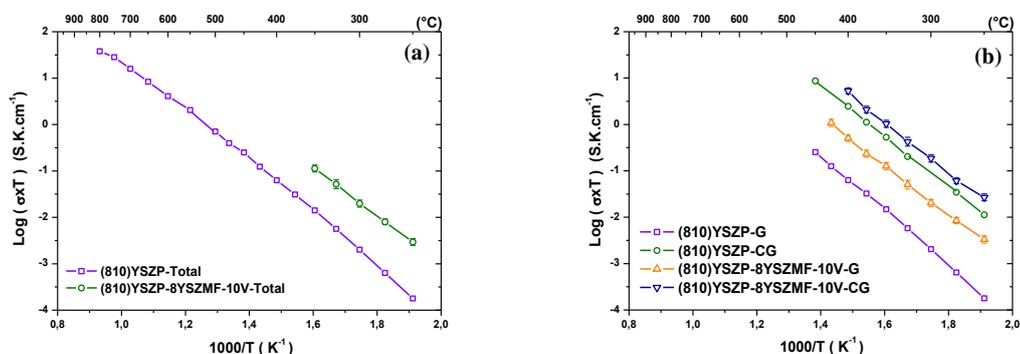


Figura 5.29 Comparação dos Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V com os da amostra (810)YSZP: (a) total; (b) grão e contorno de grão. Ambas as amostras sinterizadas a 1600 °C - 2h. Desvio padrão $s: \pm 0,006$.

A 350 °C a condutividade elétrica total da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V foram de $2,26 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e $20,02 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente sendo então a região analisada do compósito 9 vezes

mais condutiva que a cerâmica (810)YSZP. Conforme já mencionado no item 2.4, resultados de simulação mostraram que a cerâmica 8YSZ sob tensão pode sofrer um aumento de condutividade elétrica de no máximo 40% [128]. Portanto, a condutividade elétrica da região analisada do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V, por ser 9 vezes maior que a da cerâmica indica a presença de outro agente, além da tensão da matriz, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica. Vale aqui ressaltar dois aspectos:

- 1) a condutividade elétrica da fibra monocristalina é muito semelhante à condutividade da matriz, ver Figura 5.4;
- 2) a região analisada do compósito significa área do eletrodo aplicado como mostra a Figura 5.30.

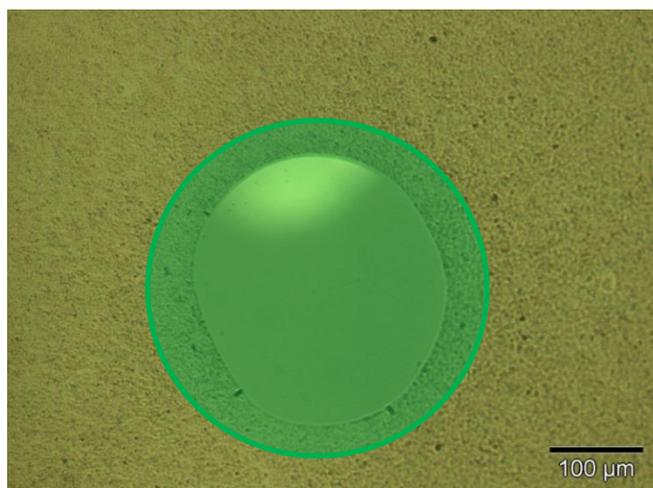


Figura 5.30 Esquema de eletrodo de Pt sobre a fibra e parte da matriz policristalina (810)YSZP de acordo com a Figura 4.4 (b).

Este elevado valor de condutividade pode ser devido a dois possíveis mecanismos de aumento da condutividade elétrica total para os compósitos e estão diretamente ligados à condutividade elétrica do *bulk*, isto é, grãos da parte policristalina próximos à coroa, a coroa e a própria fibra. Um deles é a distorção da estrutura cristalina nessas regiões citadas, o que teoricamente aumentaria a condutividade em apenas 1,4 vezes [128] e um outro efeito associado à presença da interface α na região da coroa ($\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$). Na Tabela 5.6 são apresentadas as energias de ativação da condução elétrica do grão,

contorno de grão e total da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V medida com o eletrodo mostrado na Figura 5.30 onde é observada uma queda significativa da energia de ativação tanto do grão como total.

Tabela 5.6 Energia de ativação para a condutividade elétrica do grão $E_{at-Grão}$, contorno de grão E_{at-CG} e total $E_{at-Total}$ da cerâmica (810)YSZP e do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V medido nas direções paralela às interfaces fibra-matriz.

	$E_{at-Grão}$ (eV)	E_{at-CG} (eV)	$E_{at-Total}$ (eV) 250-500 °C//500-800°C
(810)YSZP	1,17	1,08	1,12 //0,94
(810)YSZP-8YSZMF-10V	1,04	1,08	1,03

Portanto, o aumento da condutividade elétrica (Figura 5.29) e a queda da energia de ativação do grão (Tabela 5.6) observados no compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V podem estar associados à geração adicional de defeitos próximo a região das interfaces α e ω (região da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$) e pelo aumento da mobilidade das vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do policristal (810)YSZP distorcida a partir da interface ω . Na Figura 5.31 são apresentados os valores de reatância capacitiva (Z'') em função da frequência do campo elétrico aplicado para a referência 8YSZP e para os compósitos (810)YSZP-8YSZM-10V e (810)YSZP-8YSZMF-10V.

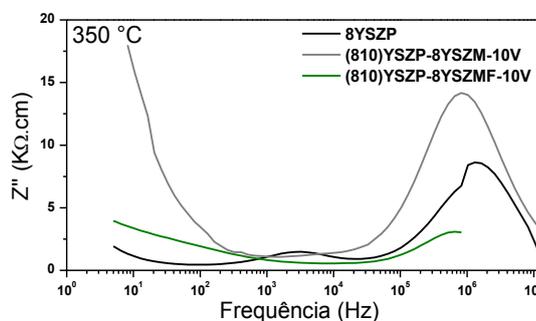


Figura 5.31 Módulo da reatância capacitiva em função do logaritmo da frequência para a cerâmica 8YSZP e para os compósitos (810)YSZP-8YSZM-10V e (810)YSZP-8YSZMF-10V.

O tempo de relaxação para o processo de difusão das vacâncias de oxigênio para o grão do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V é de $3,18 \cdot 10^{-7}$ s, um pouco maior que os tempos de relaxação de $1,06 \cdot 10^{-7}$ s e $1,99 \cdot 10^{-7}$ s para a 8YSZP e (810)YSZP-8YSZM-10V, respectivamente. O maior tempo de relaxação para grão do compósito (810)YSZP-8YSZMF-10V reflete o aumento da condutividade elétrica total e também está associado com mecanismos de distorção da rede cristalina discutido no item 5.1.3. Em frequências da ordem $3 \cdot 10^3$ Hz o mecanismo de transporte do contorno de grão dos compósitos discutidos até o momento é semelhante à cerâmica 8YSZP, ou seja, por vacâncias de oxigênio.

Para confirmar essas suposições foram realizadas várias medidas de EI com eletrodos cada vez menores, de modo a diminuir a fração policristalina na região analisada com o objetivo de aumentar a participação da região da coroa e fibra monocristalina, denominada ϕ_v , no valor da condutividade elétrica. Na Tabela 5.7 são apresentados os valores calculados para ϕ_v utilizados nas medidas de condutividade elétrica.

Tabela 5.7 Valores da ϕ_v da fase 8YSZMF orientada em matriz (810)YSZP para compósitos (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar.

	%Volume	%Volume	%Volume	%Volume
(810)YSZP-8YSZMF	10,4	58,1	76,0	81,9

A Figura 5.32 compara, com ampliações sucessivas, os espectros de impedância para cada ϕ_v onde é observado um decréscimo acentuado da resistividade total, isto é, aumento da condutividade elétrica com o aumento da contribuição da região fibra monocristalina e coroa.

Na Figura 5.33 são apresentados os gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica da cerâmica 8YSZP, que é o estado da arte como eletrólito para CaCO₃ de alta temperatura, comparada com os gráficos de Arrhenius obtidos para o compósito (810)YSZP-8YSZMF com as diferentes configurações dos eletrodos.

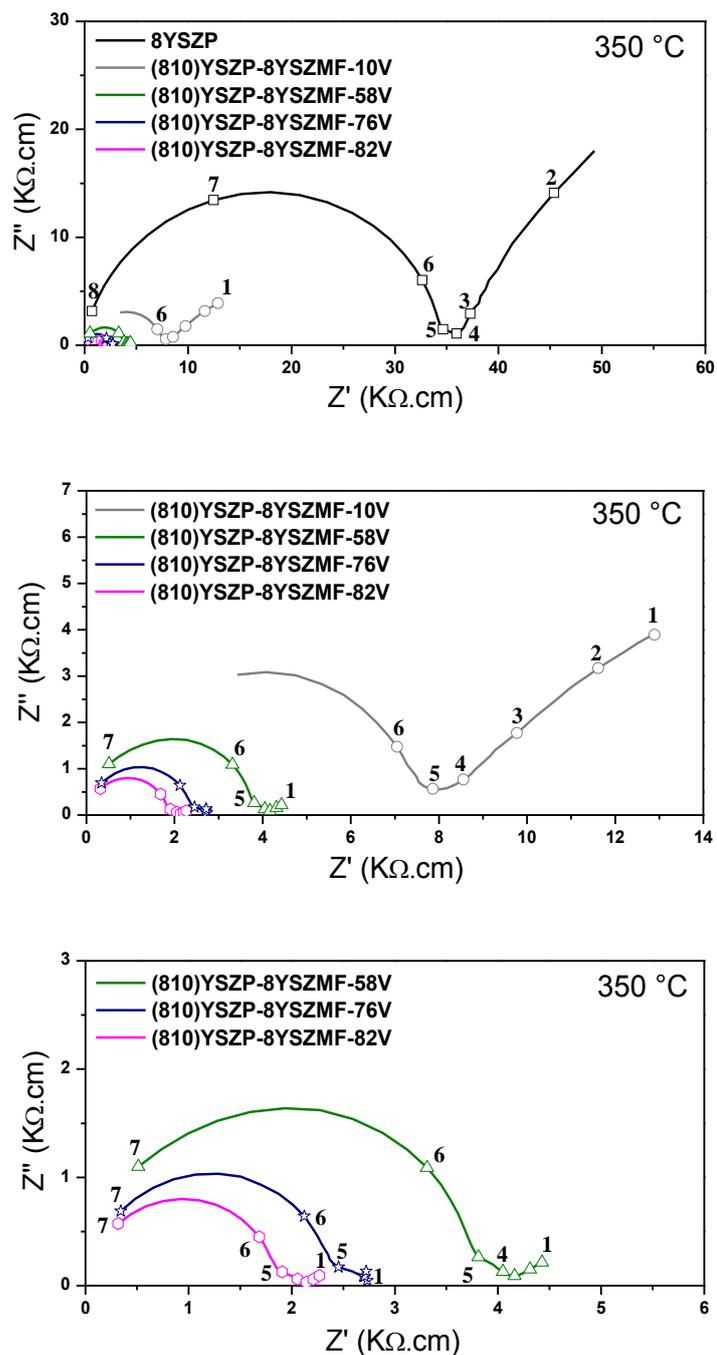


Figura 5.32 Espectros de impedância para a cerâmica de referência 8YSZP, para os compósitos (810)YSZP-8YSZMF-10V, (810)YSZP-8YSZMF-58V, (810)YSZP-8YSZMF-76V e (810)YSZP-8YSZMF-82V coletados a 350 °C.

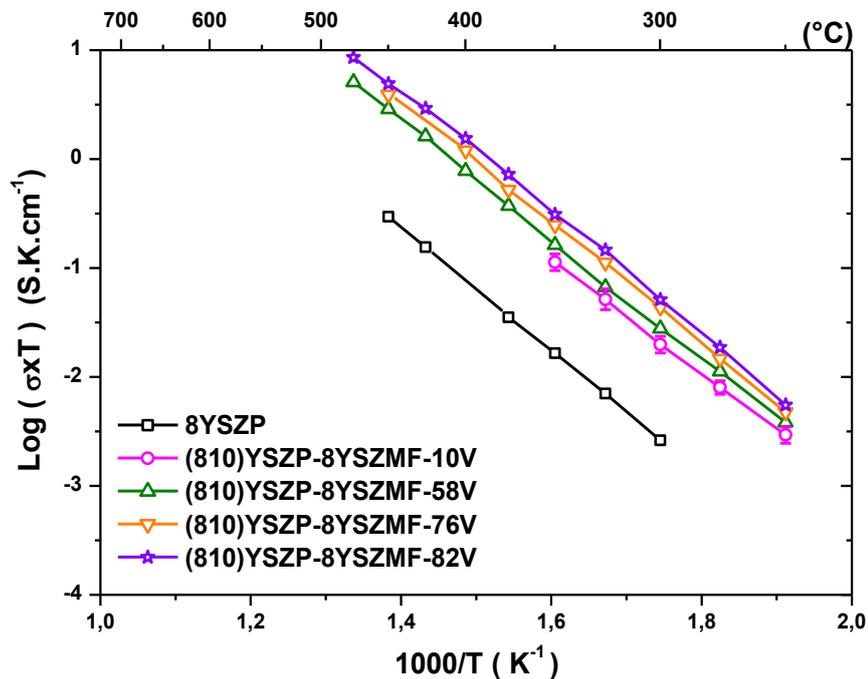


Figura 5.33 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total do composto (810)YSZP-8YSZMF com o aumento da contribuição da fibra monocristalina e interface ($\phi_v = 10, 58, 76, 82$) comparada com a da cerâmica 8YSZP. Desvio padrão de $s: \pm 0,006$.

A Figura 5.34 compara os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica medida entre 250 e 800 °C da matriz (810)YSZP com aquele obtido para o composto (810)YSZP-8YSZM-10V com fase monocristalina dispersa e (810)YSZP-8YSZMF-82%V com fase monocristalina orientada cuja área de eletrodo foi a menor atingida.

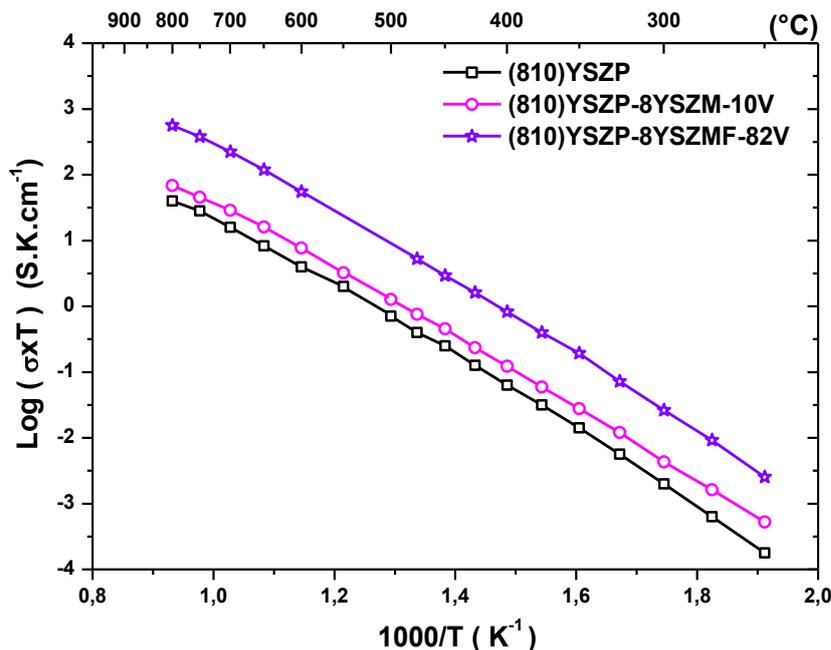


Figura 5.34 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total da cerâmica (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-8YSZM-10V e (810)YSZP-8YSZMF-82%V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Desvio padrão de s : $\pm 0,006$.

Esses resultados indicam com clareza que a região da interface fibra monocristalina-matriz policristalina, sendo que nesta interface está a região denominada coroa, possui uma condutividade elétrica muito superior à de uma cerâmica 8YSZP convencional. Para a menor área de eletrodo utilizada, isto é, maior contribuição da interface, a condutividade elétrica obtida foi ~18 vezes maior que a cerâmica convencional. O gráfico da Figura 5.35 ilustra o aumento da condutividade em função da contribuição volumétrica da região da interface da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina.

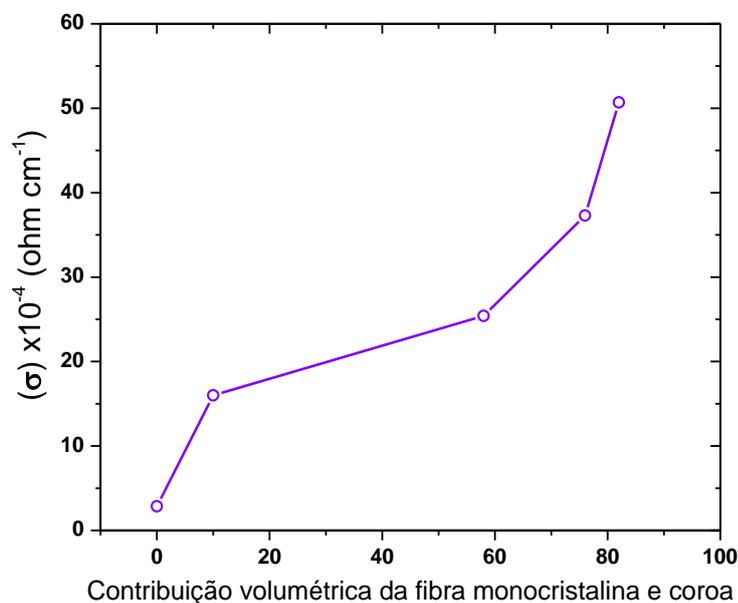


Figura 5.35 Condutividade elétrica do compósito (810)YSZP-8YSZMF em função da contribuição volumétrica da fibra monocristalina e coroa.

Resumindo, os resultados de condutividade elétrica e microestrutura apresentados permitem fazer as seguintes conclusões:

- a) a retração de queima da matriz de compósitos homogêneos de partículas monocristalinas ou fibras monocristalinas de composição 8YSZ dispersos em uma matriz policristalina estabelece uma tensão microestrutural de modo a promover um aumento de condutividade de ~40% devido às deformações impostas à estrutura cristalina quando medida considerando o *bulk* da amostra. Esta conclusão pode ser feita considerando os resultados obtidos e resultados da literatura sobre medidas de condutividade da 8YSZ sobre tensão aplicada.
- b) o crescimento de um filme epitaxial, denominado coroa, ocorre durante a sinterização de compósitos homogêneos formado por fibras monocristalinas dispersas na matriz policristalina.

- c) a condutividade elétrica medida ao longo das fibras monocristalinas orientadas na matriz policristalina aumenta quando a fração volumétrica da fração policristalina diminui, isto é, quando a área do eletrodo é diminuída reduzindo a área da fração policristalina e aumentando, relativamente, a contribuição da área da fibra e da coroa.

Portanto, existem contribuições adicionais que favorecem o aumento da condutividade dos compósitos fibra monocristalina dispersa em matriz policristalina, além da tensão criada na rede devido a retração de queima. Esta contribuição adicional está sendo atribuída intuitivamente à interface fibra monocristalina-matriz policristalina, isto é, a coroa que cresce a partir da fibra durante a sinterização. Este efeito, se tecnologicamente trabalhado, pode reduzir a temperatura de operação da célula a combustível de alta temperatura para aproximadamente 550 °C usando um eletrólito composto de fibra monocristalina tornando-a competitiva com as CaCO₃ de temperatura intermediária, tais como, as de carbonato fundido (CaCCF) descritas no item 2.1.

Os resultados a serem apresentados no próximo item confirmam que na interface fibra monocristalina e matriz policristalina ocorrem mudanças estruturais importantes que podem ser consideradas responsáveis pelo significativo aumento de condutividade elétrica observado na interface.

5.1.6 Caracterização estrutural da interface entre a fase orientada 8YSZMF monocristalina, coroa e matriz (810)YSZP policristalina dos compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF

Utilizando as técnicas difração de elétrons retroespalhados (EBSD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) a região das interfaces α e ω , definidas na Figura 5.21 foram analisadas detalhadamente. Na Figura 5.36 e Figura 5.37 são apresentadas as micrografias geradas por EBSD do compósito

homogêneo (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1550 e 1600 °C durante 2 horas de patamar, respectivamente.

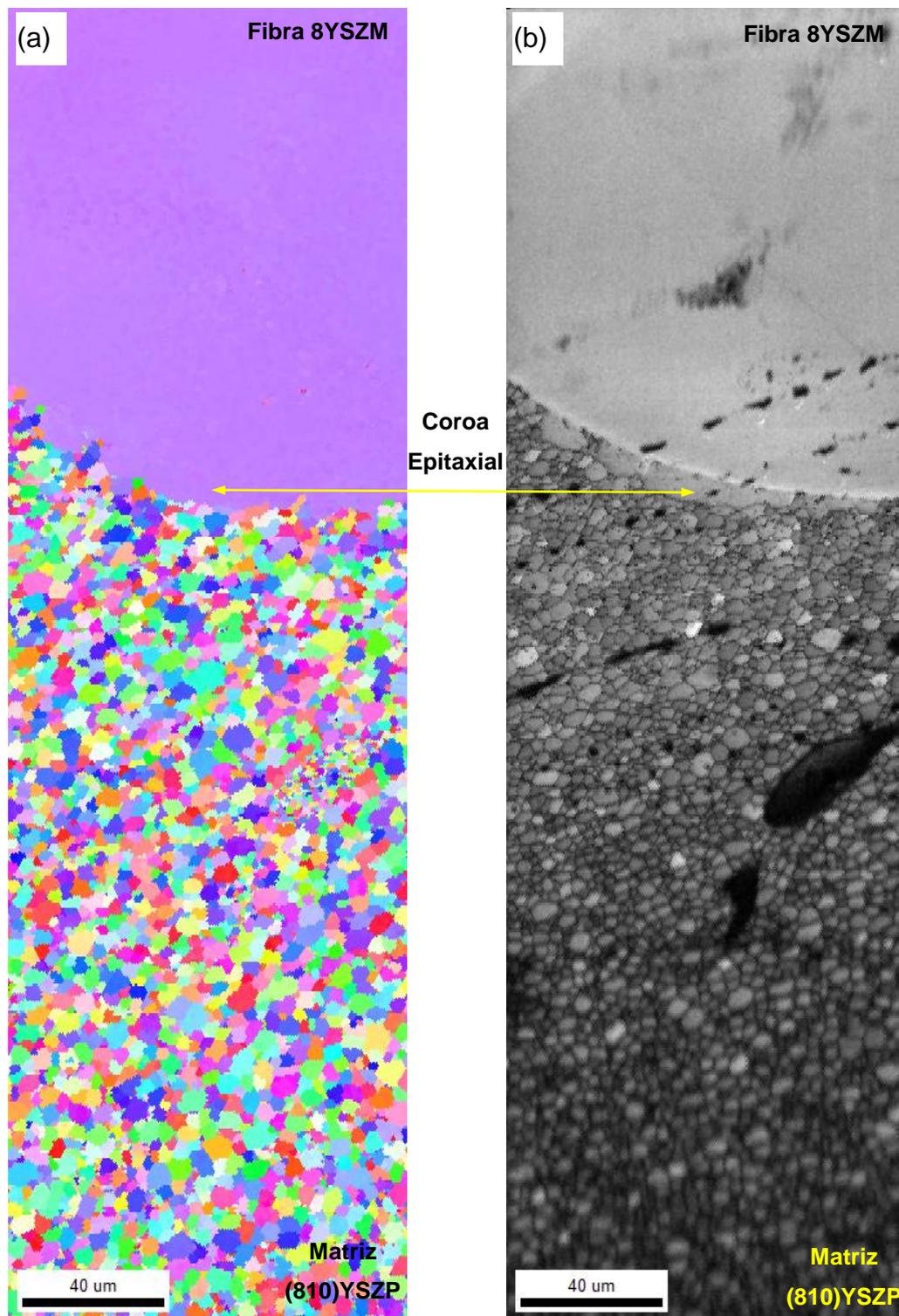


Figura 5.36 Micrografias de EBSD de superfícies polidas e atacadas a 1450 °C do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1550 °C durante 2 horas de patamar.

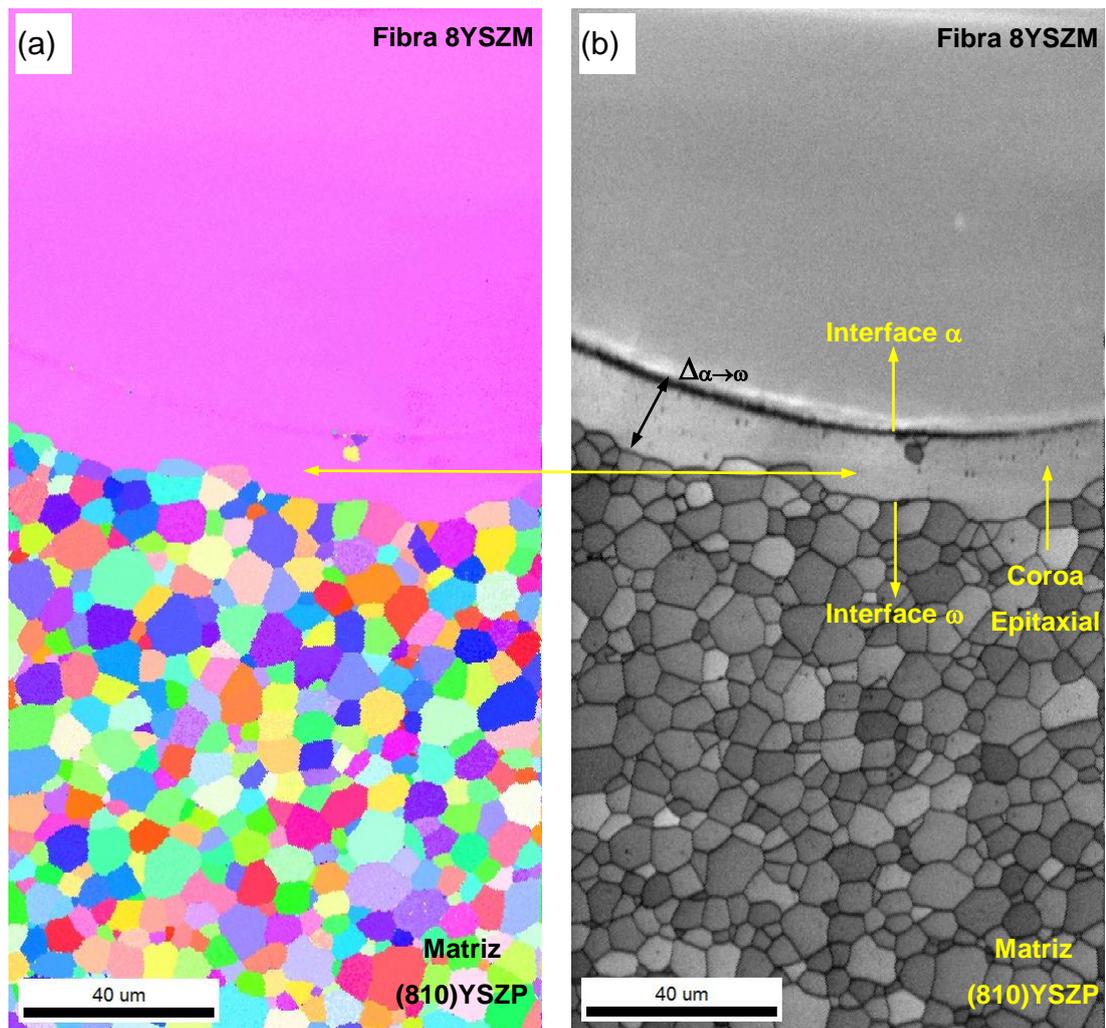


Figura 5.37 Micrografias de EBSD de superfícies polidas e atacadas a 1500 °C do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar.

Neste item a região delimitada pela interface do monocristal-coroa, denominada de interface α , e pela superfície coroa-policristal, denominada de interface ω será denominada de $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$. O resultado mais importante é a morfologia da coroa. O que está sendo chamado de coroa é um filme epitaxial, ou seja, cresce com a mesma orientação cristalográfica do monocristal. O filme $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$, sobre altas tensões de cisalhamento na interface de crescimento $\alpha \rightarrow \omega$, reorienta os policristais da matriz (810)YSZP formando um monocristal com a mesma orientação cristalográfica do monocristal 8YSZM. Na Figura 5.38 são apresentados os resultados de estereografia da distribuição das projeções das

direções normais ao plano perpendicular à direção de crescimento da fibra e a distribuição das projeções das direções normais dos planos perpendiculares para cada grão da matriz (810)YSZP policristalina para a micrografia de EBSD do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar e da direção de crescimento de uma fibra 8YSZM.

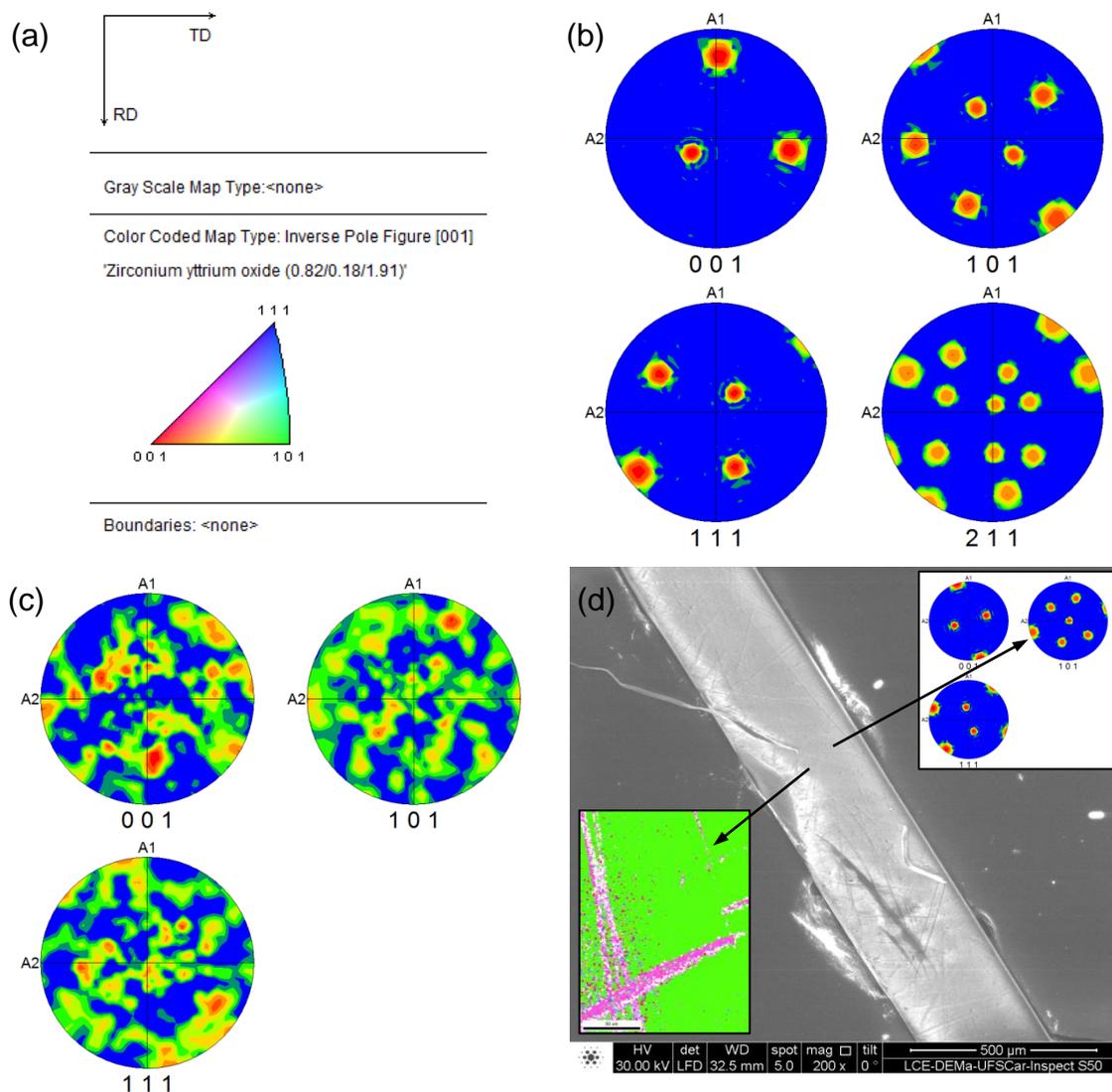


Figura 5.38 (a) figura de pólo e (b) projeção estereográfica do monocristal 8YSZMF (c) e do policristal (810)YSZP obtidas pela análise de textura da micrografia de EBSD da superfície polida e atacada a 1500 °C do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar e projeção estereográfica (d) na direção de crescimento de um monocristal 8YSZM.

Nestas projeções estereográficas analisou-se a distribuição de direções normais ao plano cristalográfico orientado preferencialmente com o feixe de radiação eletromagnética que incidiu na superfície polida do compósito (810)YSZP-8YSZMF. Para o monocristal 8YSZM, a projeção da Figura 5.38 (b), as direções normais ao plano (211) são as que mais coincidem com o centro da projeção estereográfica sobre o centro do círculo. Há uma pequena mesoorientação do ângulo ideal de 70° entre o feixe de elétrons, a superfície da amostra e o detector EBSD. Pela micrografia por EBSD da Figura 5.37 (a) e a figura de pólo da Figura 5.38 (a) o tom de rosa indica uma família de planos do monocristal entre os planos (111) e (001), ou seja, o plano que vemos na superfície do monocristal neste compósito (810)YSZP-8YSZMF é o plano (211) perpendicular à direção de crescimento do monocristal 8YSZMF via LHPG. Como a simetria da fibra monocristalina 8YSZM obtida via LHPG é cúbica se, rotacionarmos 90° , a mesma família de planos (211) serão encontradas na interface α e interface ω da coroa em contato com os policristais da matriz. Na projeção estereográfica da Figura 5.38 (c) não há orientação preferencial ou texturização da matriz policristalina (810)YSZP a partir da interface ω .

O ensaio de EBSD apresentado nas Figura 5.37 e Figura 5.36 confirmou o início do crescimento da coroa a 1550°C . O crescimento da coroa da interface $\alpha \rightarrow \omega$ ocorre epitaxialmente formando um filme monocristalino com a mesma orientação do monocristal e provavelmente sobre tensão mecânica. Essa tensão durante a retração de queima e resfriamento pode provocar a transformação martensítica em alta temperatura da fase cúbica para tetragonal e/ou romboédrica confirmado pelos ensaios de difração de raios X, de micrografias de fratura e medidas de condutividade elétrica total do grão e do contorno de grão para os compósitos (810)YSZP-8YSZMF.

Na Figura 5.39 é apresentada a micrografia TEM e HRTEM em campo claro e escuro da matriz (810)YSZP próxima da interface ω para uma amostra do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600°C durante duas horas de patamar obtida em baixa magnificação no TEM FEI TECNAI G² F20 240V®.

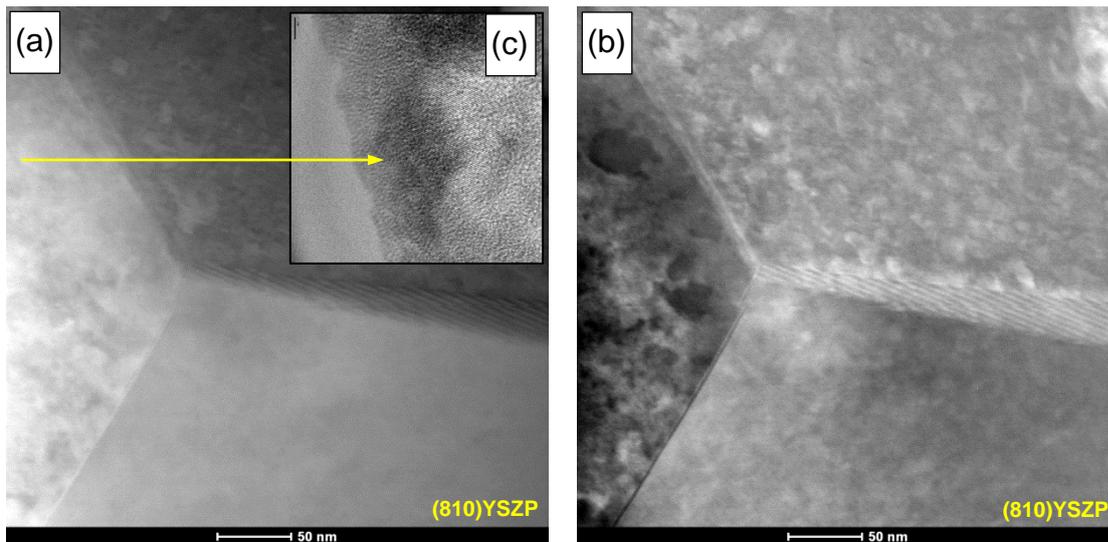


Figura 5.39 Micrografia em baixa magnificação em (a) campo claro e (b) escuro obtida por TEM e (c) HRTEM da matriz (810)YSZP próxima da interface ω de uma amostra do composto (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

Na Figura 5.39 o contorno de grão da matriz (810)YSZP está livre de fases secundárias. Na Figura 5.40 são apresentadas micrografias TEM (campo claro) da interface entre coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ e matriz (810)YSZP do composto (810)YSZP-8YSZMF para análise TEM, HRTEM e SAD preparada por FIB.

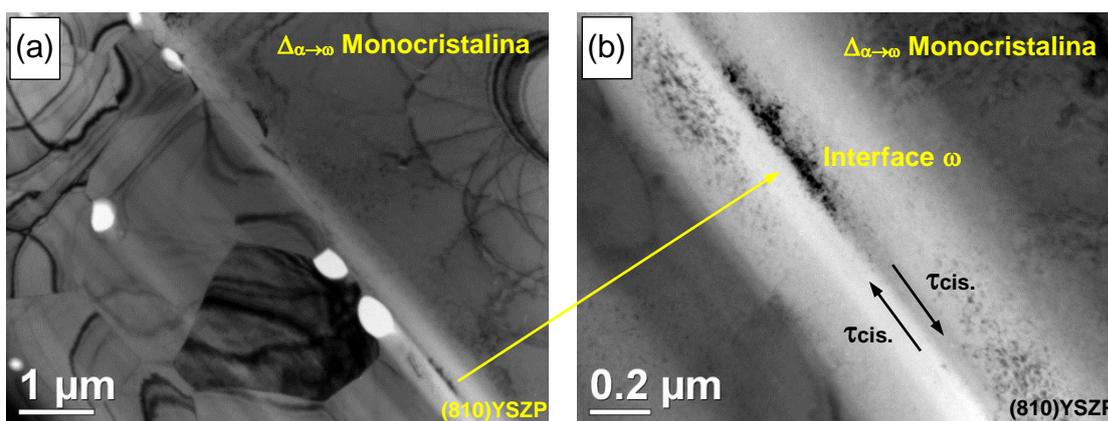


Figura 5.40 Micrografias TEM de baixa magnificação (campo claro) da interface entre a coroa ($\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$) 8YSZM monocristalina e matriz (810)YSZP policristalina do composto (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas preparada por FIB.

Na Figura 5.40 (b) confirma-se o perfeito acoplamento mecânico entre a fibra monocristalina 8YSZM e a matriz (810)YSZP policristalina através das interfaces α e ω da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina para o compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF. A interface ω é responsável pela transferência da tensão de cisalhamento da matriz (810)YSZP, na retração de queima durante a sinterização, para a coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina. Na Figura 5.41 são apresentadas as difrações de elétrons de áreas selecionadas (SAD) do monocrystal 8YSZM, da matriz policristalina (810)YSZP e da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina para o compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF.

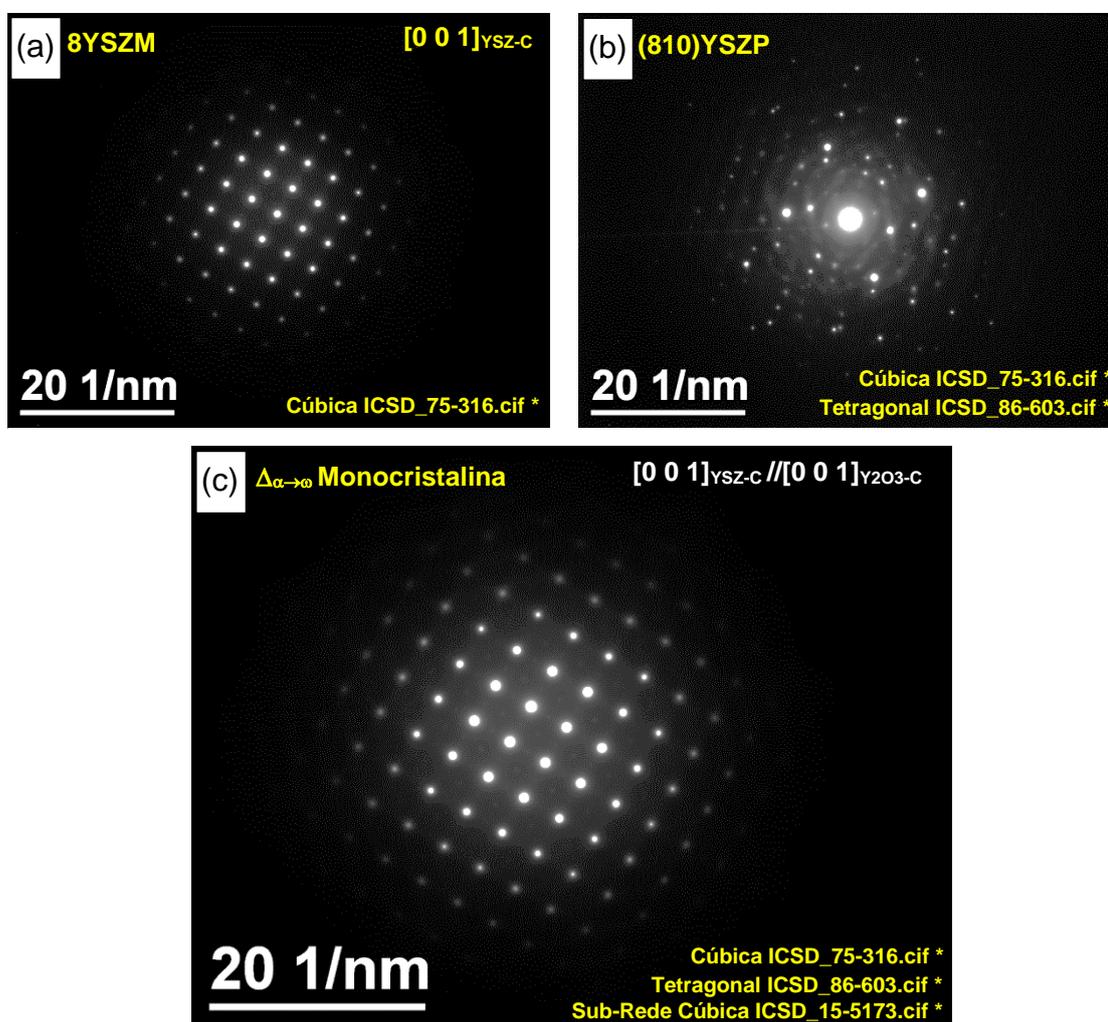


Figura 5.41 Difração de elétrons de áreas selecionadas (SAD), usando um feixe de 7 nm de diâmetro, do monocrystal 8YSZM, da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ e da matriz (810)YSZP para o compósito homogêneo (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

Na Figura 5.41 (a) é apresentada a difração de elétrons em uma pequena área selecionada no monocristal no composto (810)YSZP-8YSZMF usando um feixe com 7 nm de diâmetro. O feixe de elétrons foi difratado para famílias de planos de simetria cúbica. O padrão de difração é semelhante à simulação da difração de elétrons para a ficha 10YSZP ICSD_75-316.cif usando o software JEMS[®] disponível no LCE-Dema. Para essa difração pode-se afirmar com certeza que o monocristal 8YSZM é composto somente pela fase cúbica da YSZ. Na Figura 5.41 (b) os valores calculados para as distâncias interplanares, usando o software ImageJ[®], coincidem com as mesmas distâncias de planos de difração para a simetria cúbica e tetragonal da YSZ. Para a matriz (810)YSZP, Figura 5.41 (b) o padrão de difração é semelhante à simulação da difração de elétrons para a ficha 10YSZP ICSD_75-316.cif cúbica e $(Zr_{0.96}Y_{0.04})O_{1.984}$ 0,02TZP ICSD_86-603.cif tetragonal usando o software JEMS[®]. Portanto, o padrão de difração para a matriz policristalina da Figura 5.41 (b) apresenta simetrias da fase cúbica e tetragonal da YSZ.

Na difração de uma área selecionada da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$, Figura 5.41 (c), os *spots* mais intensos coincidem com a simetria da fase cúbica e tetragonal. Neste caso ocorre o fenômeno de dupla difração de elétrons quando dois cristais de simetrias iguais, mas distâncias interplanares diferentes difratam o feixe de elétrons formando além dos *spots* mais intensos outros menos intensos, ou seja, uma subrede cristalina. Para a subrede, os valores das distâncias interplanares coincidem exatamente com a simetria cúbica da Y_2O_3 quando comparada com a simulação da difração de elétrons para a ficha Y_2O_3 ICSD_15-5173.cif.

Na indexação das imagens de difração para todos os valores das distâncias interplanares foi considerado o erro de 0,06 1/nm da calibração do microscópio TEM e do software ImageJ[®].

Nesta discussão, pode-se afirmar com certeza que a análise cristalográfica para a área selecionada do monocristal 8YSZM e da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ confirma a presença da fase cúbica da YSZ e Y_2O_3 , respectivamente. Entretanto, não se pode afirmar exatamente se a coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ e a matriz (810)YSZP são formados pelas fases cúbica ou tetragonal da YSZ ou ambas.

Na Figura 5.42 são apresentadas micrografias TEM de alta resolução (HRTEM) da interface entre o monocristal 8YSZM e a coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas. Para as micrografias HRTEM (b) e (c) é apresentado no canto direito superior o padrão de difração de elétrons obtidos pela transformada de Fourier para cada micrografia HRTEM.

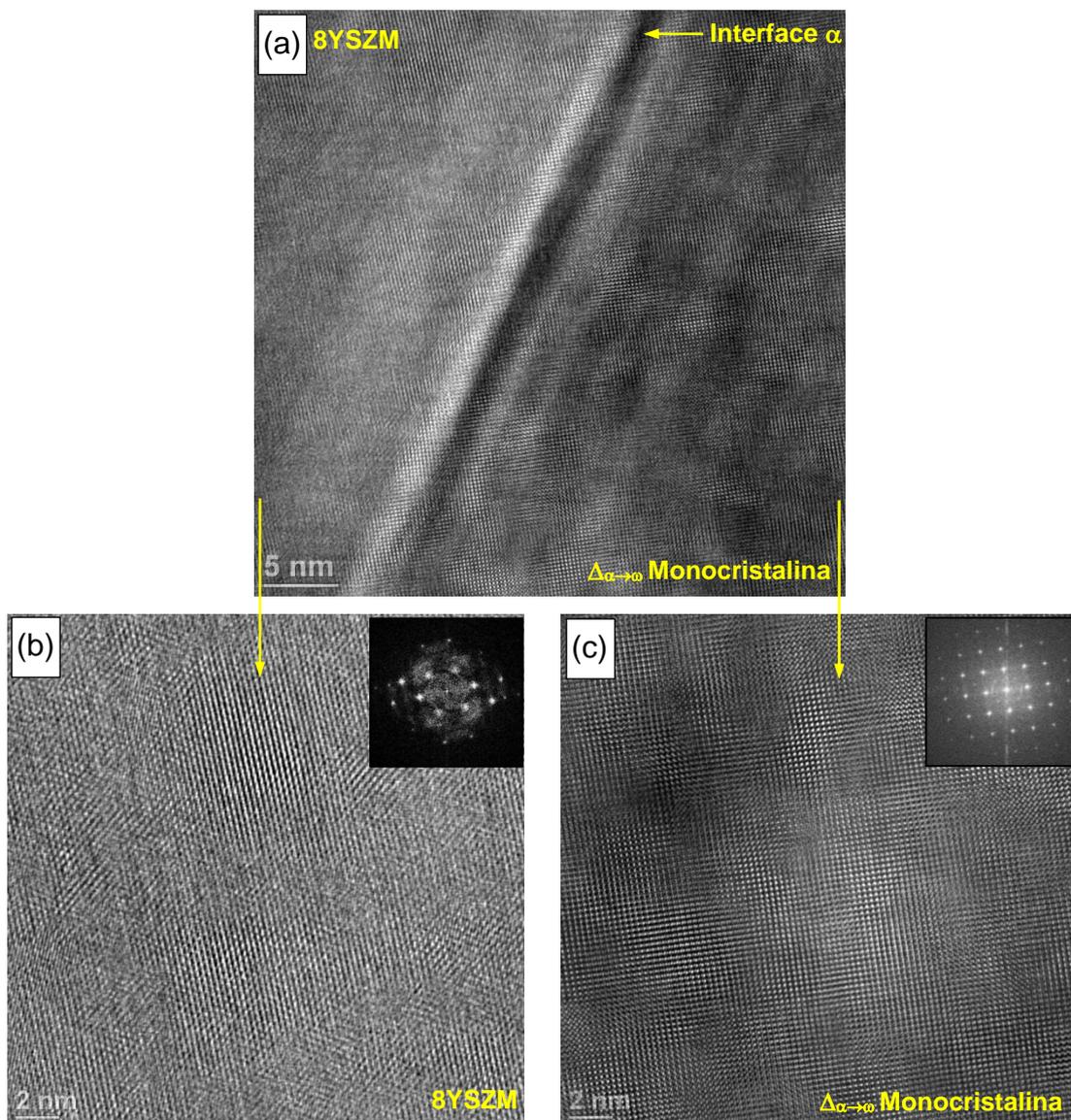


Figura 5.42 (a) micrografias de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons da interface do: (b) monocristal 8YSZM e da (c) coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina do compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

Na Figura 5.42 verifica-se o empilhamento das colunas de átomos da (a) interface entre o (b) monocristal 8YSZM e a (c) coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina. Nota-se a distorção da estrutura da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ formando microdomínios.

Na Figura 5.43 são apresentadas micrografias STEM de campo claro e escuro em baixa e média magnificações para o compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

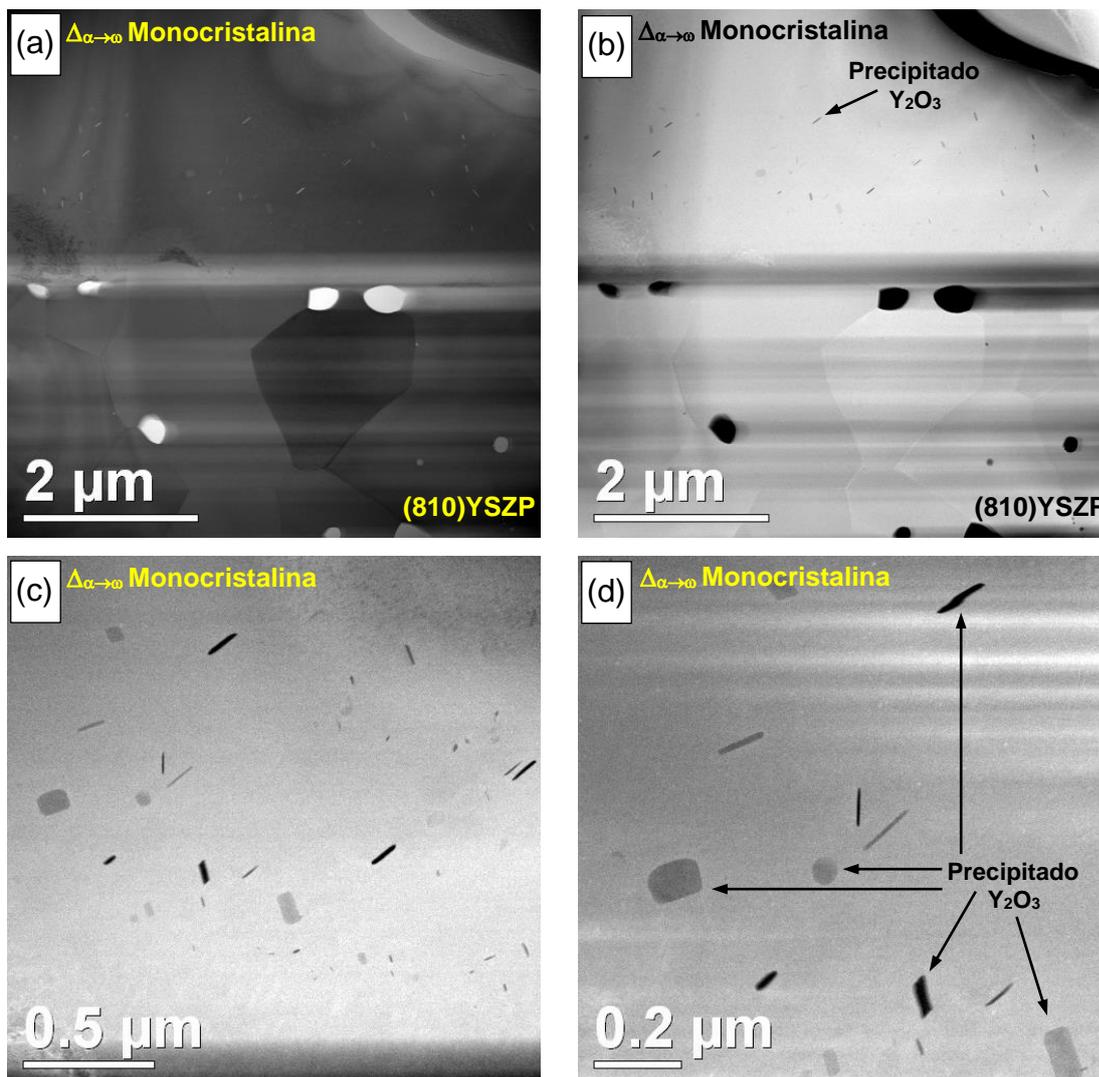


Figura 5.43 Micrografias STEM em campo claro (a) e escuro (b) da interface entre coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina e matriz (810)YSZP policristalina em baixa magnificação e da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina (c) e (d) em campo claro em média magnificação para o compósito (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

Na Figura 5.43 (a) e (b), campo claro e escuro, respectivamente, fica evidente os precipitados cristalinos na forma de plaquetas com comprimento e largura de aproximadamente 100 e 80 nm, respectivamente, e com espessura de 7 nm. Os dados de difração de raios X para os compósitos homogêneos (810)YSZP-8YSZMF confirmam a desestabilização parcial da fase cúbica da YSZ nas fases romboédrica e tetragonal da YSZ e cúbica da Y_2O_3 . Na difração de elétrons em área selecionada (SAD), Figura 5.41 (c), para a coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina foi confirmada a difração dupla da fase cúbica/tetragonal da YSZ e a fase cúbica da Y_2O_3 .

Toda a discussão apresentada até o momento confirma a distorção da estrutura cristalina da interface para compósitos homogêneos através do ensaio de condutividade elétrica, difração de raios X e micrografias de fratura.

O efeito da tensão de cisalhamento sobre a coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina durante a retração de queima provoca a desestabilização da estrutura cristalina cúbica da YSZ iniciando a transformação martensítica cúbica \rightarrow tetragonal a 1600 °C em fases mais estáveis termodinamicamente. Na transformação martensítica a coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina cúbica 8YSZ sofre distorção de um dos parâmetros de rede transformando-se parcialmente na fase tetragonal da YSZ. Essa transformação requer precipitação parcial da Y_2O_3 cúbica, pois o limite de solubilidade do Y^{+3} na fase tetragonal é menor que na fase cúbica. Na Figura 5.43 (c) e (d) as plaquetas vistas por STEM são Y_2O_3 cúbica imersa na matriz da coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina cúbica/tetragonal após transformação martensítica.

Na Figura 5.44 é apresentado o mapeamento cristalográfico da interface ω , ou seja, a região entre a matriz (810)YSZP policristalina e a coroa $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ monocristalina 8YSZM realizado com auxílio do ASTAR[®] no Tecnai[®] que se encontra no LCE-DEMa. O mapeamento foi feito para a estrutura cristalina da 10YSZ cúbica usando a ficha ICSD_75-316.cif.

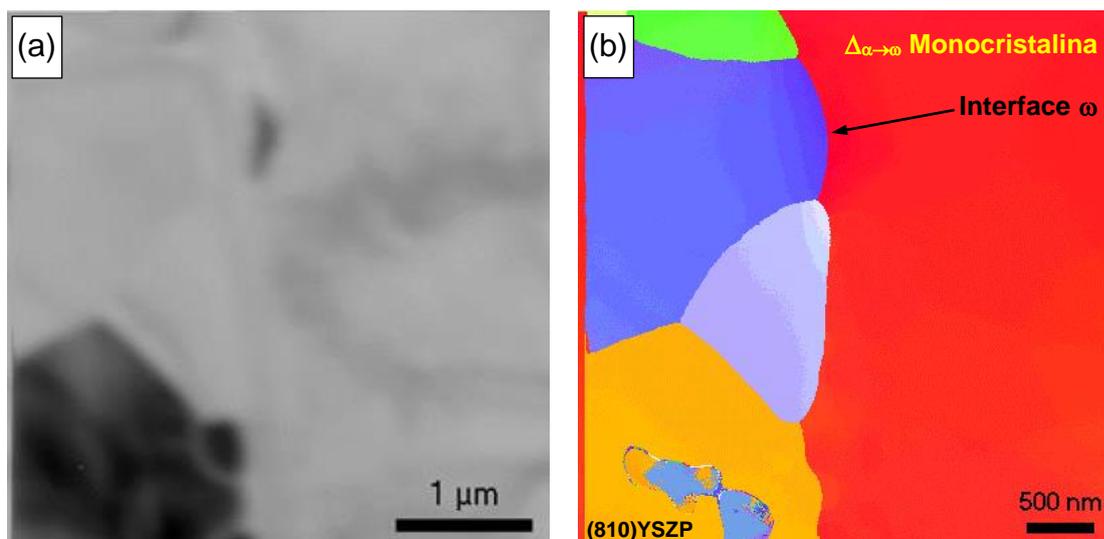


Figura 5.44 (b) mapeamento cristalográfico da (a) micrografia obtida por TEM em baixa magnificação (campo claro) da interface ω entre a coroa ($\Delta\alpha \rightarrow \omega$) 8YSZM monocristalina e matriz (810)YSZP policristalina do composto (810)YSZP-8YSZMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

No mapeamento ASTAR do TEM Tecnai[®] nenhuma fase diferente da cúbica 10YSZ ICSD_75-316.cif foi detectada. Na Figura 5.45 são apresentadas as células unitárias obtidas via simulação dos padrões de difração de elétrons para as fichas de qualidade *star* YSZ ICSD_75-316.cif cúbica, 0,02Y-TZP ICSD_86-603.cif tetragonal e Y₂O₃ ICSD_15-5173.cif cúbica.

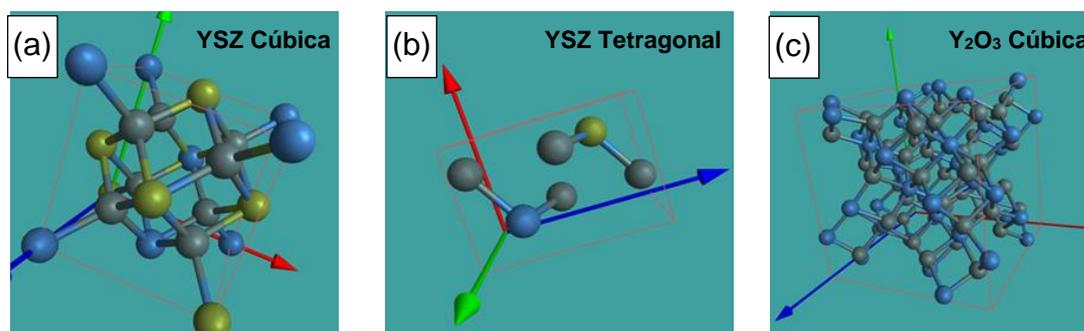


Figura 5.45 Células unitárias obtidas via simulação dos padrões de difração de elétrons para as fichas (a) YSZ ICSD_75-316.cif cúbica, (b) 0,02Y-TZP ICSD_86-603.cif tetragonal e (c) Y₂O₃ ICSD_15-5173.cif cúbica. Legenda: Cinza → O²⁻, Azul → Y³⁺, Dourado → Zr⁴⁺.

5.2 Obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos (810)YSZP-SM-5V, (810)YSZP-SM-10V e (810)YSZP-SMF.

Neste item serão apresentados os resultados referentes aos compósitos heterogêneos com fase monocristalina de Al_2O_3 (fibra de safira moída) dispersa e orientada (fibra de safira) em matriz (810)YSZP. Os resultados serão apresentados desde a obtenção das fibras monocristalinas de safira, conformação dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V com fase monocristalina dispersa e (810)YSZP-SMF com fase monocristalina orientada.

5.2.1 Fibras monocristalinas de Al_2O_3 M (SMF)

Fibras monocristalinas de safira foram crescidas pelo método LHPG da mesma maneira que as fibras 8YSZMF, salvo que alguns parâmetros foram alterados para garantir a estabilidade da zona de fusão-solidificação do pedestal composto por partículas de α -alumina garantindo o controle dimensional do diâmetro da fibra.

O controle dos parâmetros de processo deve ser ajustado, pois a cristalização e crescimento da fibra monocristalina com diâmetro adequado depende da condutividade térmica e da temperatura de fusão para cada material demandando valores de potência diferentes para o feixe de laser de CO_2 . O processo de obtenção dessas fibras foi descrito no item 4.2 do procedimento experimental.

Os monocristais de safira foram tratados superficialmente de acordo com o que foi descrito no item 4.4 do procedimento experimental. Na Figura 5.46 são apresentadas micrografias ópticas das fibras monocristalinas de safira apenas lixadas, polidas e tratadas termicamente a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas.

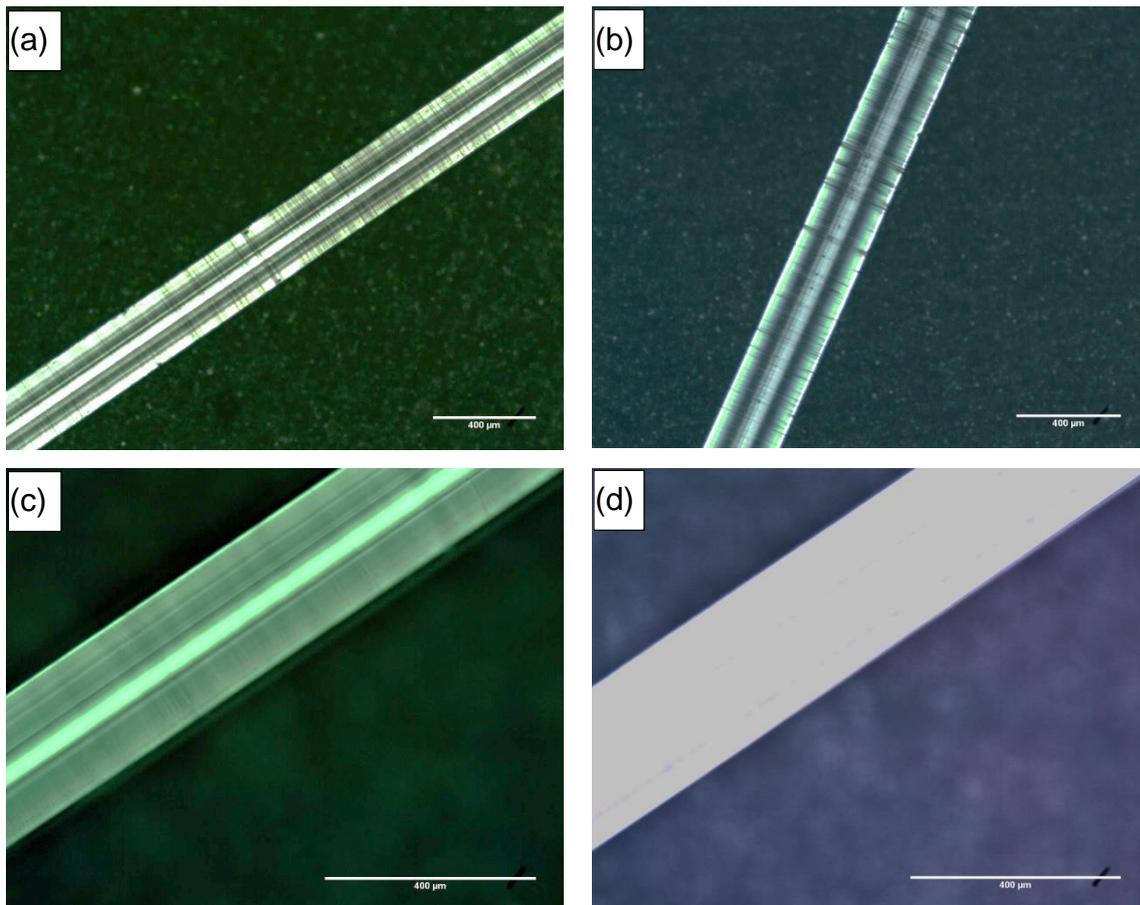


Figura 5.46 Micrografias óptica de fibras de safira obtida por LHPG.

Nenhuma heterogeneidade foi observada por microscopia óptica na superfície das fibras de safira. As superfícies ficaram extremamente lisas e com diâmetro constante.

Nos primeiros testes de compatibilização e adesividade da fibra monocristalina de safira na matriz (810)YSZP nenhum acabamento superficial diferente do polimento e tratamento térmico foi realizado.

5.2.2 Compósitos heterogêneos (810)YSZP-SM-5V e (810)YSZP-SM-10V

Fibras de safira (dielétrico) polidas e tratadas termicamente a 1600 ° C durante duas horas foram moídas e misturadas com o pó de (810)YSZP (condutor iônico) de acordo com o procedimento experimental descrito no item 4.7. Compósitos heterogêneos com 5 e 10 % em volume de safira em matriz (810)YSZP foram conformados e sinterizados. Na Figura 5.47 são

apresentadas as micrografias de fratura e superfície polida em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C durante duas horas. As fraturas e superfície polidas foram atacadas termicamente a 1500 °C por 6 minutos. Na figura A.4 do apêndice A é explicado como as micrografias de superfícies polida e de fratura da Figura 5.47 (a), Figura 5.47 (b) e Figura 5.47 (c) foram obtidas.

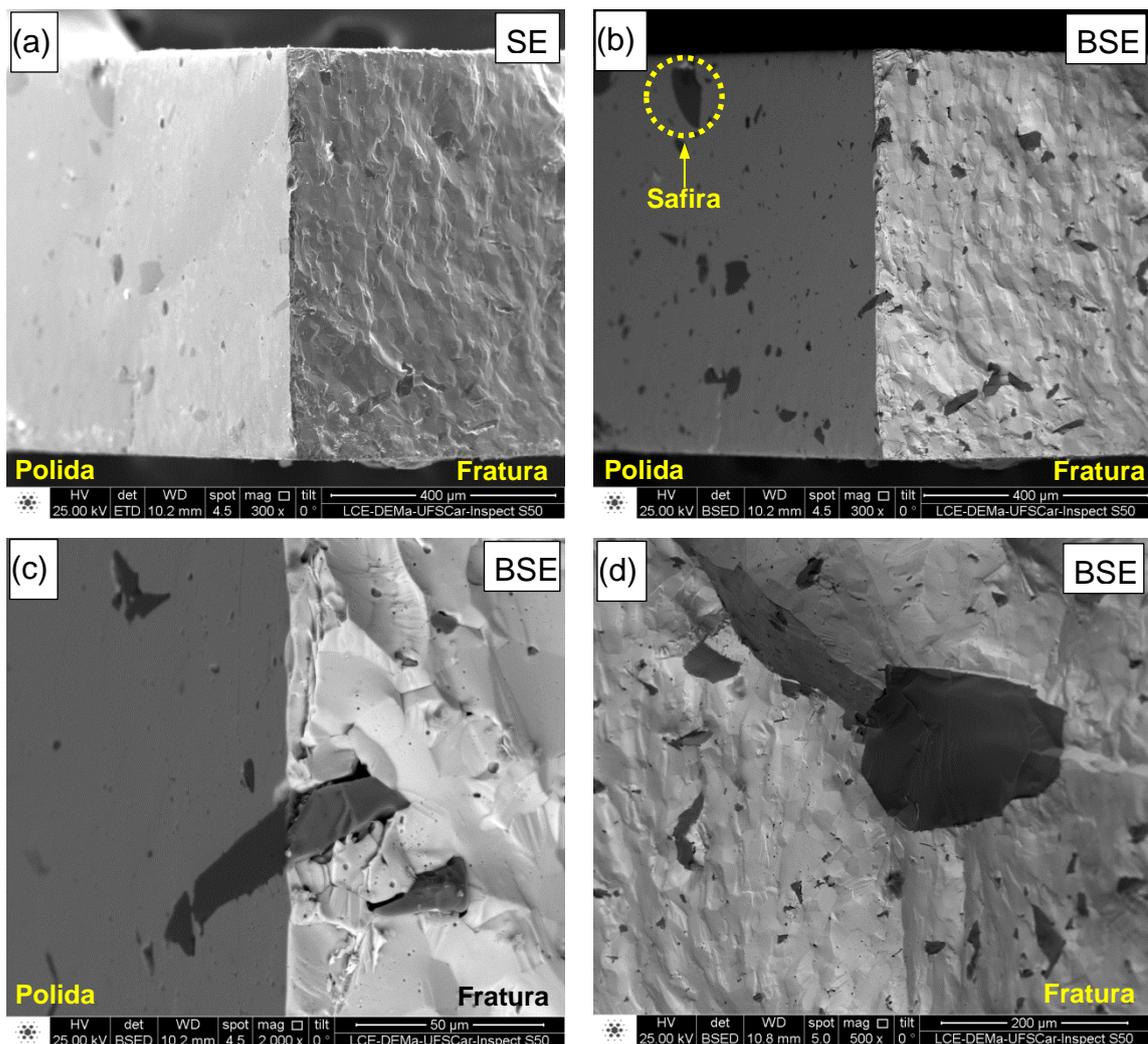


Figura 5.47 Micrografias de superfícies de fratura e polida em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C durante duas horas de patamar. Fraturas e superfícies polidas atacadas termicamente a 1500 °C por 6 minutos.

O padrão de fratura da matriz (810)YSZP apresenta tanto característica intergranular da 8YSZ cúbica (clivagem do grão) e intragranular da Y-TZP tetragonal (fratura pelo contorno de grão) conforme micrografias da Figura 5.47 (c) e (d). Após a fratura, observa-se que algumas interfaces entre a safira e a matriz (810)YSZP permanecem compatibilizadas. Na Figura 5.48 são apresentadas micrografias de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1500 °C por 6 minutos em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizadas a 1600 °C durante duas horas.

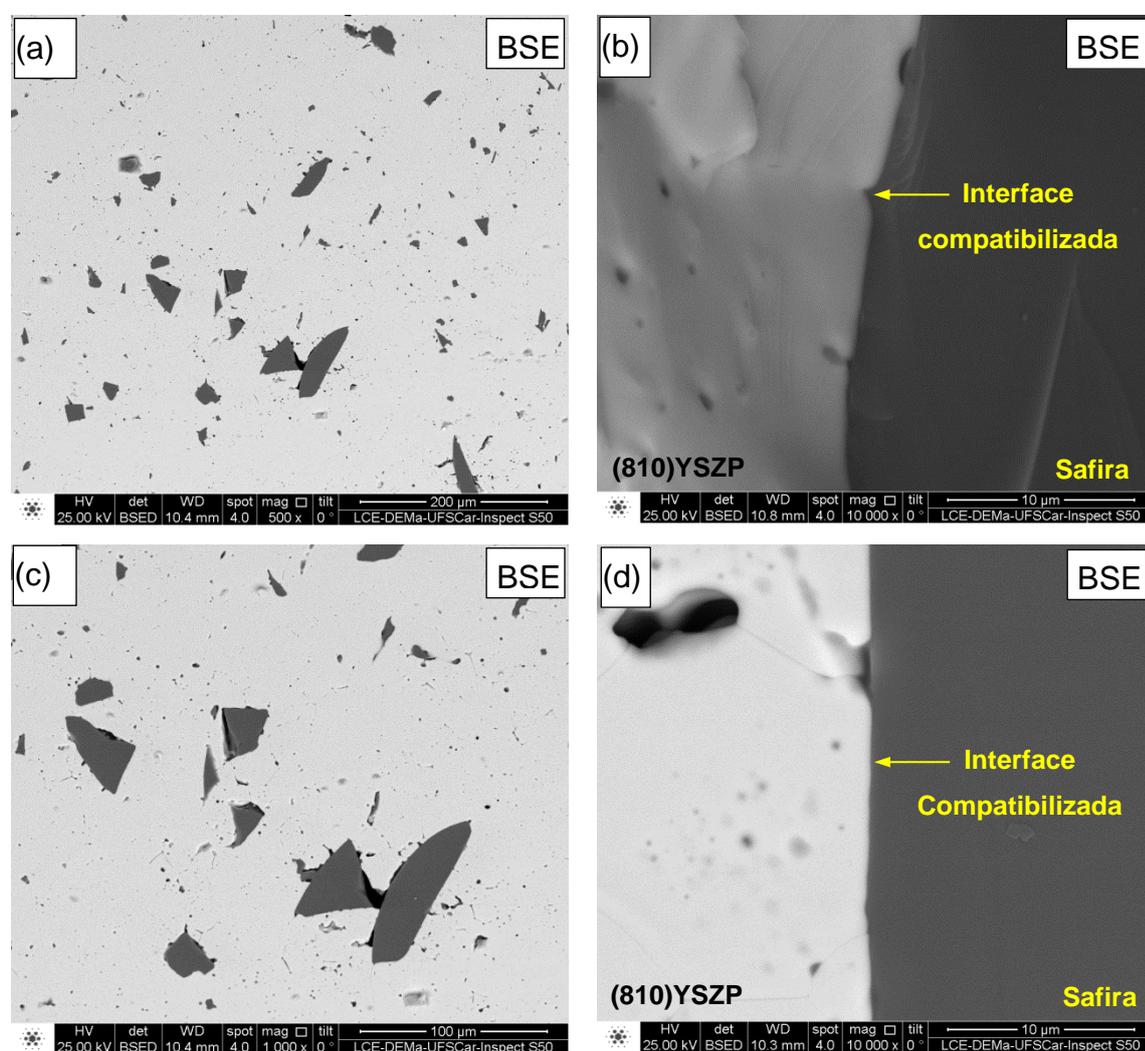


Figura 5.48 Micrografias de superfícies polidas e atacadas termicamente a 1500 °C - 6min em topografia (SE) e por contraste químico (BSE) do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C - 2h.

Na Figura 5.49 são apresentadas micrografias obtidas por mapeamento químico da emissão de raios X para uma imagem de fratura, obtida em SE, do compósito (810)YSZP-SM-5V.

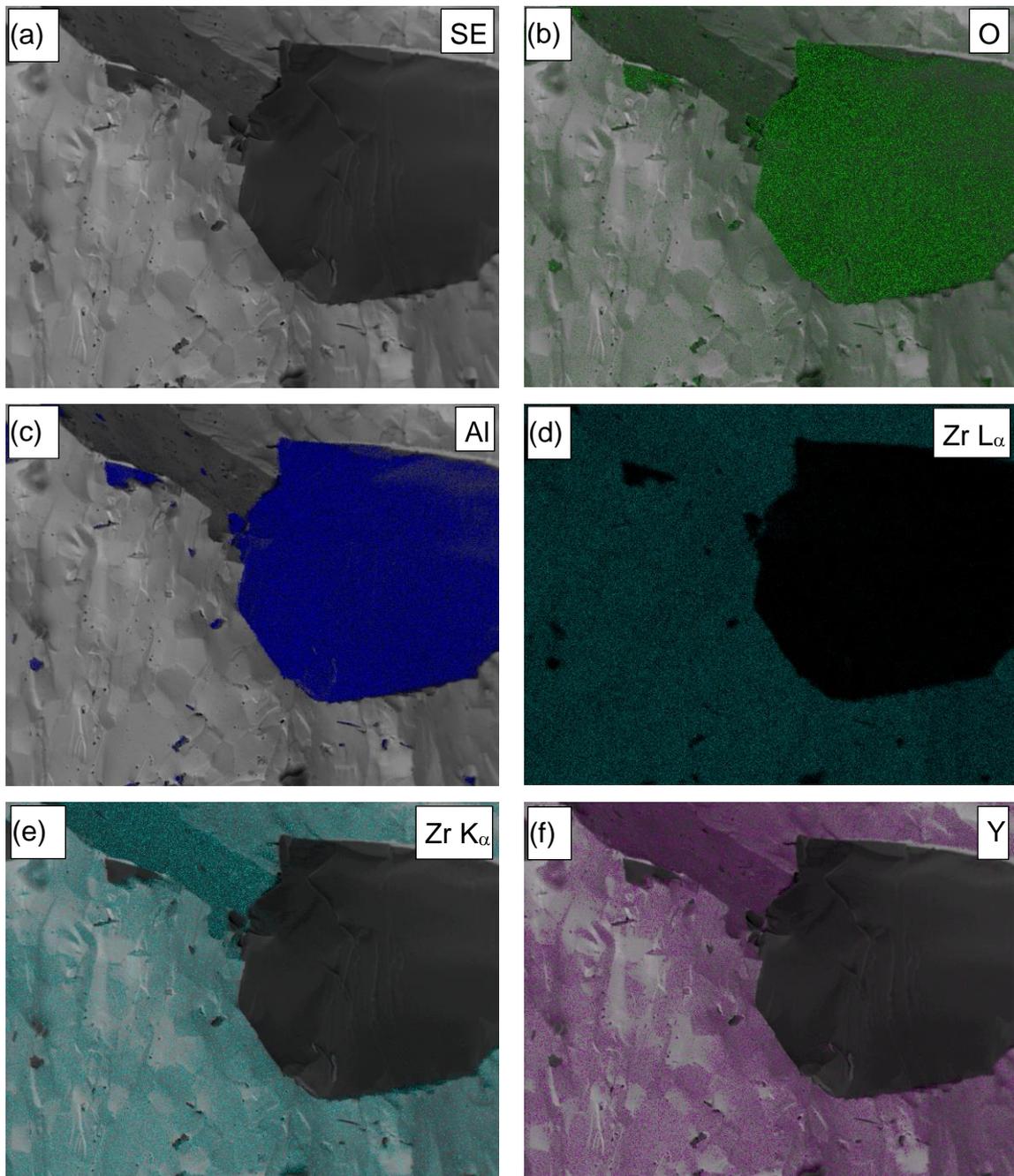


Figura 5.49 Mapeamento químico da micrografia (a) da superfície de fratura do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C – 2h. Imagens com 500 vezes de aumento.

O mapeamento de raios X para o ítrio e para o modo de emissão K_{α} do zircônio, Figura 5.49 (f) e Figura 5.49 (e), respectivamente, apresentam descontinuidades do sinal na matriz (810)YSZP (pontos em ciano para o ZrK_{α} e magenta para o Y). O mapeamento de raios X mostra que o ítrio encontra-se concentrado preferencialmente em regiões específicas da fratura da matriz (810)YSZP. Na Figura 5.50 a micrografia de fratura da Figura 5.49 é apresentada ampliada para melhor visualização dessas regiões.

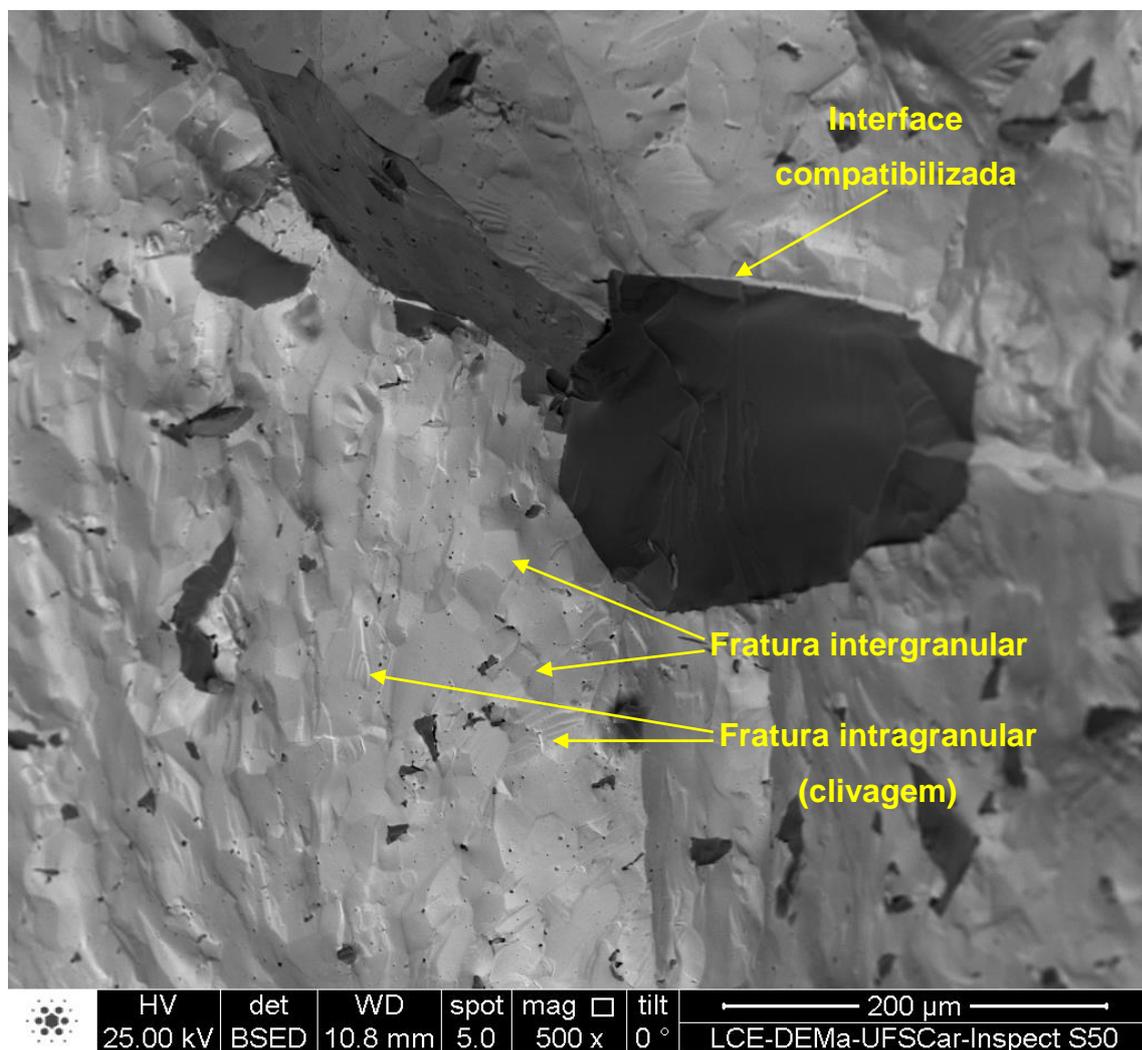


Figura 5.50 Ampliação da micrografia da Figura 5.49.

Heterogeneidades no sinal de raios X para o elemento ítrio pode estar associado à segregação desse dopante durante a transformação martensítica

da fase cúbica para tetragonal da matriz (810)YSZP na sinterização devido as tensões geradas na retração de queima.

Na Figura 5.51 são apresentadas micrografias de fratura em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-10V sinterizado a 1600 °C durante 2 horas.

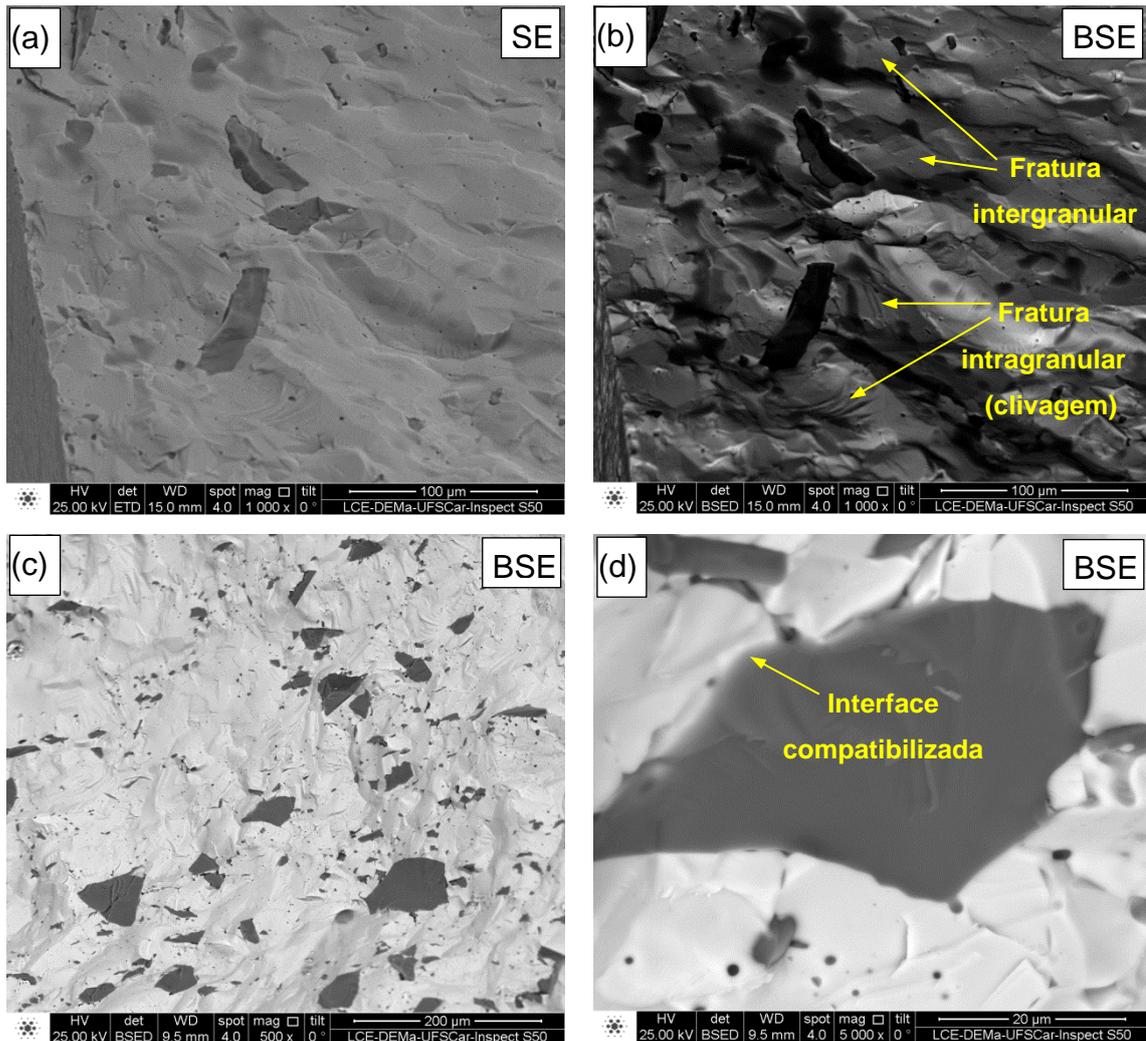


Figura 5.51 Micrografias de fraturas em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-10%V sinterizado a 1600 °C – 2h.

O mesmo padrão de fratura da matriz (810)YSZP da micrografia da Figura 5.50 é verificado quando a fração volumétrica ϕ_V da safira passa de 5 para 10%.

Na Figura 5.52 são apresentadas micrografias de superfícies polidas em topografia (modo SE) e por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-10V sinterizado a 1600 °C durante duas horas. As superfícies polidas foram atacadas termicamente a 1500 °C por 6 minutos.

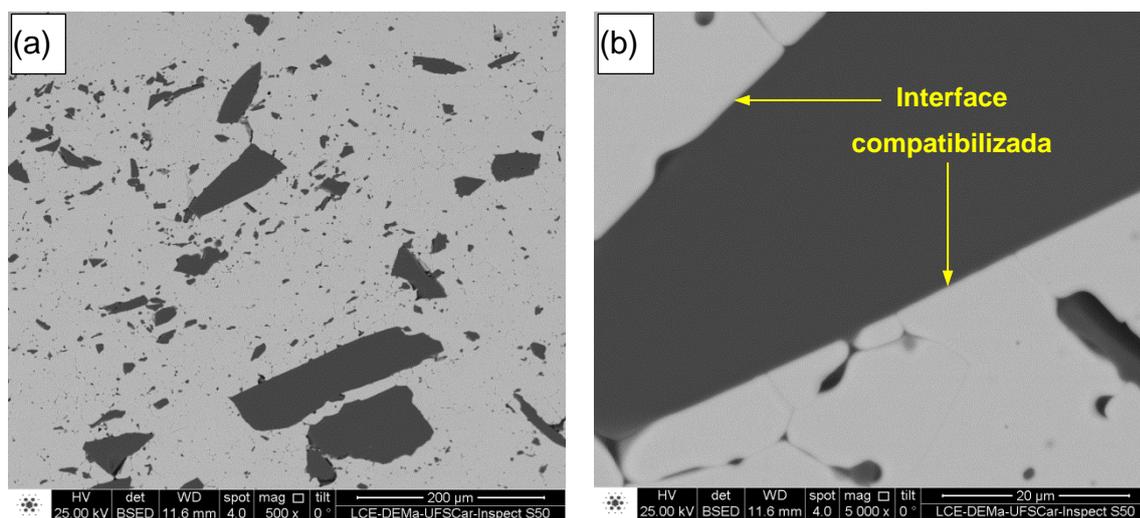


Figura 5.52 Micrografias de superfícies polidas obtidas por contraste químico (modo BSE) do compósito (810)YSZP-SM-10V sinterizado a 1600 °C - 2h. Superfícies polidas e atacadas termicamente a 1500 °C - 6 min.

Observa-se que as microestruturas de fratura apresentada na Figura 5.47, Figura 5.49, Figura 5.50 e Figura 5.51 dos compósitos (810)YSZP-SM-5V e (810)YSZP-SM-10V apresentam modos de fraturas inter e intragranular indicando possivelmente uma transição de fases cúbica para tetragonal. Essa transição pode estar associada com a transformação martensítica. Essa transformação pode ocorrer durante a sinterização, ou no resfriamento da cerâmica na compressão, pois os coeficientes de expansão da safira e da matriz (810)YSZP são diferentes.

Como já discutido, para compósitos homogêneos no item 5.1, a fase cúbica da YSZ sob tensão se transforma para a fase tetragonal. Essa transição pode ocorrer na matriz (810)YSZP policristalina próximo às partículas de safira durante a sinterização, no resfriamento ou na fratura para compósitos (810)YSZP-SM-5V e (810)YSZP-SM-10V.

Na Figura 5.53 são apresentados os difratogramas de raios X para a cerâmica (810)YSZP, para os compósitos (810)YSZP-SM-5V e (810)YSZP-SM-10V, sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar, e para as fichas JCPDS Card 82-1246, Card 1468 e Card 46-1212 referentes às cerâmicas 10YSZP, 8YSZP e a Al₂O₃ Alpha Corundum (estrutura cristalina da safira).

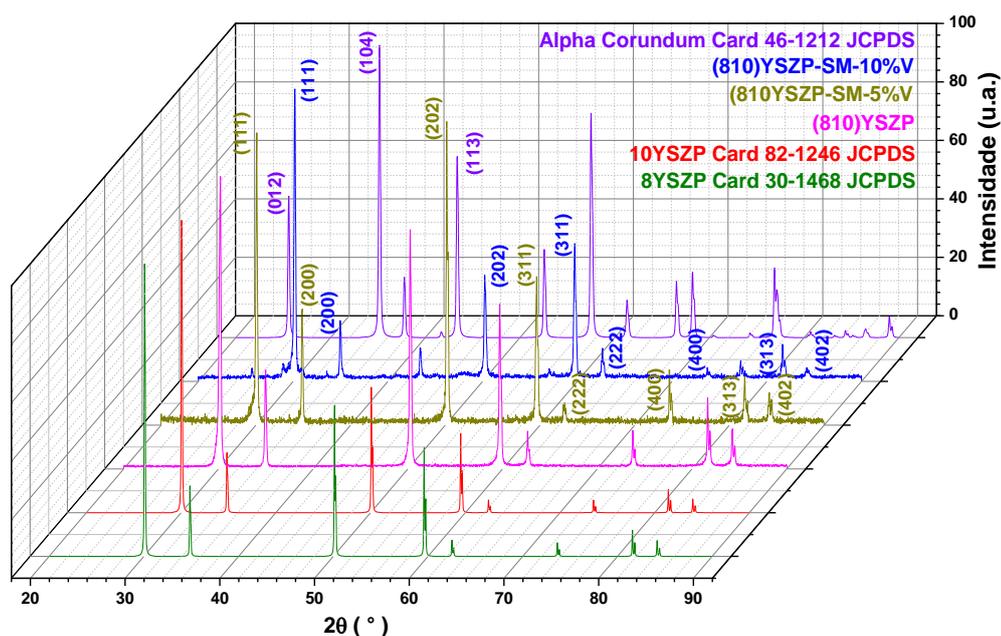


Figura 5.53 Difratogramas de raios X para a cerâmica (810)YSZP, para os compósitos (810)YSZP-SM-5V e (810)YSZP-SM-10V, sinterizados a 1600 °C - 2h comparado com fichas JCPDS para as cerâmicas 10YSZP e 8YSZP e Al₂O₃ Alpha Corundum.

Para o compósito (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V a principal fase detectada foi a cúbica de face centrada da YSZ (8YSZ e 10YSZ) entretanto com o aumento da ϕ_v da safira, picos da Al₂O₃ Alpha Corundum (safira) são também observados nos difratogramas do compósito (810)YSZP-SM-10%V. Para os dois compósitos o feixe difratado pelas famílias de planos (111), (202) e (311) do compósito (810)YSZP-8YSZM-10%V apresentam em baixas intensidades alargamento dos picos, ou seja, inicia-se a difração do feixe em menores ângulos 2θ quando comparado com os padrões de difração

de raios-X da 10YSZP e 8YSZP. Na Figura 5.54 é apresentada a análise qualitativa do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-SM-5V para ângulos de difração 2θ entre 28 e 36°.

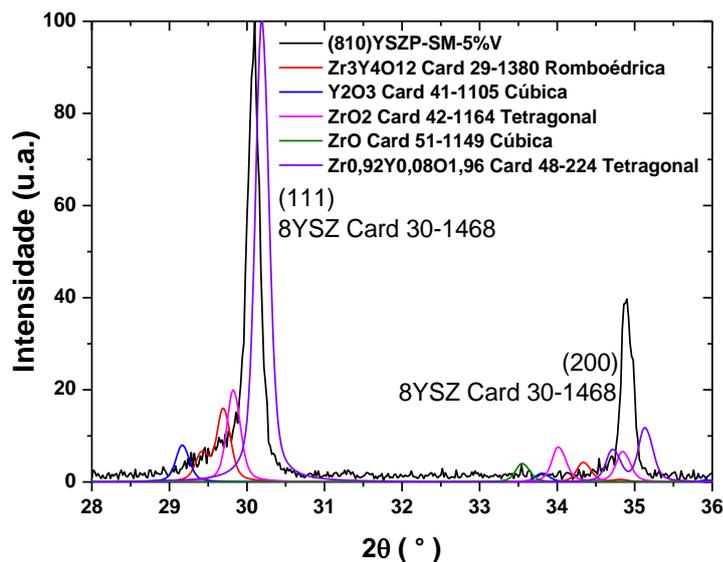


Figura 5.54 Análise qualitativa entre 28 e 36° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-SM-5%V sinterizado a 1600 °C durante duas horas comparado com fichas JCPDS.

Da mesma maneira que ocorreu nos compósitos homogêneos há desestabilização da fase cúbica YSZ (8YSZ e 10YSZ). Novas fases difratam próximas dos picos de difração mais intensos das famílias de planos (111) e (200) da simetria cúbica da YSZ. A estrutura cristalina cúbica desestabiliza parcialmente formando principalmente as fases $Zr_3Y_4O_{12}$ romboédrica e ZrO_2 tetragonal. Essa transição é acompanhada pela separação de fases entre YSZ cúbica e tetragonal e precipitação de uma nova fase rica em Y_2O_3 cúbica muito provavelmente durante a sinterização e resfriamento, pois o ensaio de difração de raios X aconteceu logo após a sinterização e antes da fratura. Como toda transformação martensítica sob tensão envolve difusão atômica limitada pelo tempo, espera-se que os precipitados não tenham tempo suficiente para crescerem por longas distâncias formando microdomínios no interior de grãos de simetria tetragonal ou cúbica dando origem a novas interfaces. Esses

resultados confirmam o que foi observado nas micrografias das Figura 5.47 e Figura 5.49 e principalmente no mapeamento de raios X. Na Figura 5.55 é apresentada a análise qualitativa do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-SM-10%V para ângulos de difração 2θ entre 25 e 45° .

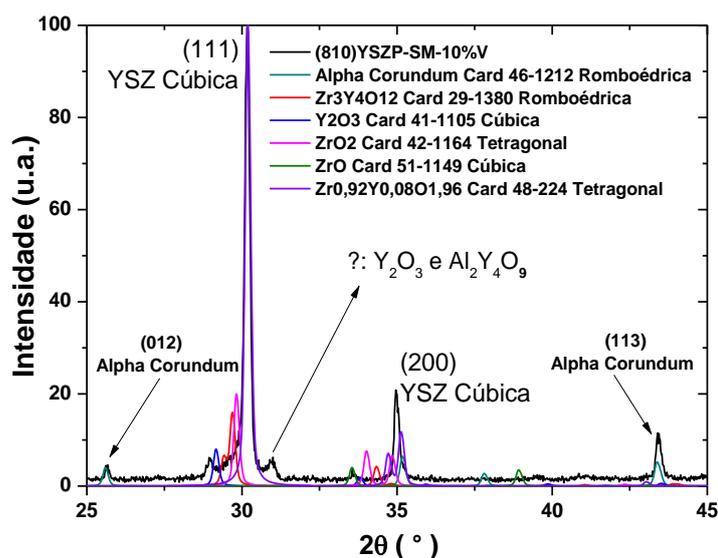


Figura 5.55 Análise qualitativa entre 25 e 45° do difratograma de raios X do compósito (810)YSZP-SM-10%V sinterizado a 1600°C - 2h comparado com fichas JCPDS.

Com o aumento da ϕ_V da safira no compósito (810)YSZP-SM forma-se picos bem definidos próximo do pico de difração da família de planos (111) para a estrutura cúbica da YSZ. Picos de difração para os planos (012) e (113) da safira coincidem com o padrão da Alpha Corundum romboédrica (Card 46-1212 JCPDS). O pico mais intenso da Alpha Corundum referente à família (104) coincide com o pico da família de planos (200) da YSZ. Os resultados apresentados do modo de fratura dos compósitos heterogêneos confirmam a presença de fases diferentes da cúbica YSZ detectadas por difração de raios X. Na análise e comparação dos difratogramas com os padrões foi considerado apenas fichas JCPDS de alta qualidade (*Star*). O pico de difração a 31° não foi analisado qualitativamente, apenas duas fichas JCPDS de origem duvidosa indicaram o pico sendo os compostos Y_2O_3 e $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$.

Os difratogramas da composição (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V também foram refinados pelo método Rietveld usando o software *Materials Analysis Using Diffraction - Maud*[®]. No item 5.1.2 foi explicado detalhadamente o procedimento dessa análise cristalográfica. Para refinamento da 8YSZP Card 30-1468 e 10YSZP Card 82-1246 já havia sido usado os dados de cristalografia da ficha de qualidade (*Star*) ICSD_75-316.CIF da 10YSZ cúbica. Essa mesma ficha foi usada para refinar os difratogramas de raios X da cerâmica (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V. Na Tabela 5.8 são apresentados os valores médios dos parâmetros de rede calculados a partir do refinamento dos difratogramas da Figura 5.53 para a estrutura cristalina cúbica da cerâmica (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V comparados com o parâmetro de rede fornecido pelas fichas JCPDS para as cerâmicas 8YSZP e 10YSZP cúbicas e para a Al₂O₃ Alpha Corundum romboédrica.

Tabela 5.8 Parâmetros de rede da cerâmica (810)YSZ e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C durante duas horas comparados com os valores fornecidos pelas fichas JCPDS para as cerâmicas 8YSZP e 10YSZP cúbicas e Al₂O₃ Alpha Corundum romboédrica.

	Parâmetro de Rede (Ångstrons)	
8YSZP Card 30-1468 Cúbica	a = b = c = 5,13900 (JCPDS)	
10YSZP Card 82-1246 Cúbica	a = b = c = 5,14728 (JCPDS)	
Al ₂ O ₃ Alpha Corundum Romboédrica ICSD_10-425	a = b = 4,754 (CIF) c = 12,99 (CIF)	
(810)YSZP Cúbica	a = b = c = 5,1331 ± 0,0001	
(810)YSZP-SM-5%V Cúbica	a = b = c = 5,1380 ± 0,0001	
(810)YSZP-SM-10%V Cúbica e Romboédrica	a=b=c= 5,1413 ± 0,0004	a=b= 4,761 ± 0,001 c = 13,006 ± 0,005

Quando a safira é adicionada na forma dispersa na matriz (810)YSZP o parâmetro de rede aumenta. Com o aumento da ϕ_v de 5 para 10% em volume também há um incremento no valor do parâmetro de rede. O parâmetro de rede da safira também aumenta quando 10% em volume se encontra dispersa na matriz (810)YSZP comparando com o parâmetro de rede fornecido pela ficha ICSD_10-425.CIF. Os resultados apresentados para os compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V até a presente discussão confirmam a distorção da estrutura cristalina da matriz (810)YSZP na presença de safira como fase dispersa.

Na Figura 5.56 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total das cerâmicas 8YSZP, (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V.

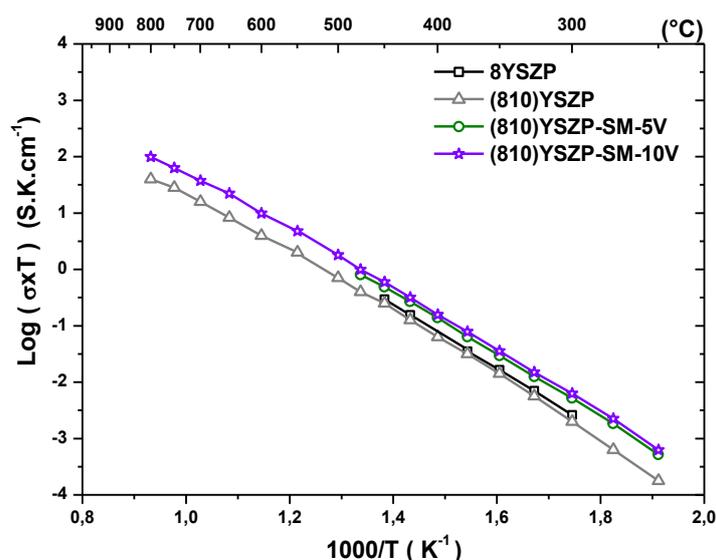


Figura 5.56 Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, (810)YSZP e dos compósitos cerâmicos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C - 2h. Desvio padrão $s: \pm 0,006$.

O aumento na condutividade elétrica total dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V é justificado pelo estado de tensão dos grãos da matriz policristalina (810)YSZP próximo das partículas de safira.

Comparando com a cerâmica (810)YSZP o aumento do compósito (810)YSZP-SM-10%V a 350 °C foi de 4 vezes o que é consideravelmente maior que o aumento obtido com o compósito (810)YSZP-8YSZM-10V como mostrado na Figura 5.10. Na Tabela 5.9 são apresentados os valores das energias de ativação para a cerâmica 8YSZP, (810)YSZP e para os compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V de 250 até 500 °C e entre 500 e 800 °C. Também são apresentados os valores da condutividade elétrica total (σ_{Total} (S.cm⁻¹)) a 800 °C para a cerâmica (810)YSZP e para o compósito (810)YSZP-SM-10%V. O valor da σ_{Total} a 800 °C, fornecida pelo site da empresa Tosoh®, para a 8YSZP obtida por prensagem a quente a 1700 °C é de 0,048 S.cm⁻¹. Medida feita por quatro pontos em CC.

Tabela 5.9 Energia de ativação para a condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, (810)YSZP do compósito (810)YSZP-8YSZM-10%V e valores da condutividade elétrica total a 800 °C (σ_{Total} (S.cm⁻¹)).

	E_{at-total}(eV) até 500 // 500-800 °C	σ_{Total} (S.cm⁻¹)
8YSZP	1,12 // -	0,050
(810)YSZP	1,07 // 0,94	0,037
(810)YSZP-SM-5%V	1,10 // -	-
(810)YSZP-SM-10%V	1,10 // 0,93	0,160

* $\sigma_{8\text{YSZP Tosoh TOTAL } 800 \text{ °C}} = 0,05 \text{ S.cm}^{-1}$. Medida feita por quatro pontos em CC para corpo de prova prensado a quente a 1700 °C.

Não há variação significativa da energia de ativação para a condutividade elétrica total comparando os compósitos com safira dispersa em matriz (810)YSZP. O mecanismo de transporte da matriz (810)YSZP e do compósito são os portadores de carga vacâncias de oxigênio. Comparando a matriz (810)YSZP, os compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V com a cerâmica 8YSZP nota-se a diminuição da energia de ativação indicando melhoria na mobilidade iônica. Esse fenômeno também pode estar associado à abertura da rede cristalina.

Na Figura 5.57 são apresentados os espectros de impedância obtidos a 350 °C para a cerâmica de referência 8YSZP, (810)YSZP e para os compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar. Os valores de condutividade elétrica apresentados na Figura 5.56 foram obtidos a partir do *fitting* dos espectros de impedância obtidos em várias temperaturas.

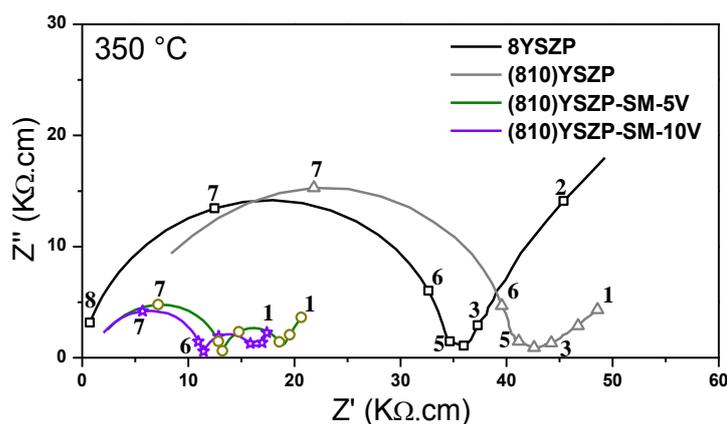


Figura 5.57 Espectros de impedância das cerâmicas 8YSZP, (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C - 2h.

Na Figura 5.58 são apresentados os valores de reatância capacitiva (Z'') a 350 °C em função da frequência do campo aplicado.

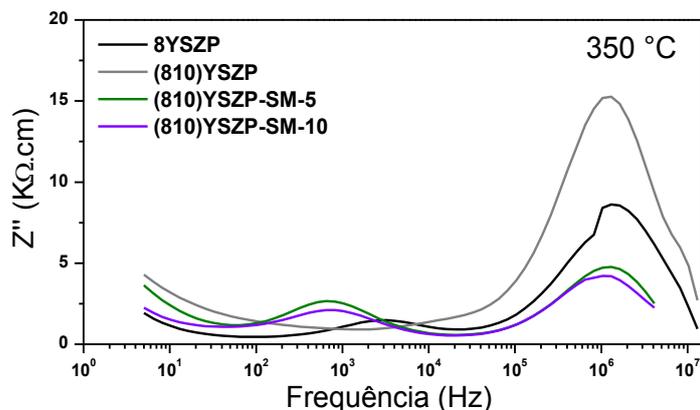


Figura 5.58 Reatância capacitiva vs logaritmo da frequência da 8YSZP, (810)YSZP e dos compósito (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C – 2h.

O tempo de relaxação (τ) dos portadores de carga no grão da cerâmica (810)YSZP é levemente superior ao da cerâmica 8YSZP. O mesmo acontece quando aumenta a ϕ_V de safira na matriz (810)YSZP, ou seja, apenas comparando os compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V. Para 8YSZP e (810)YSZP o tempo de relaxação (τ) dos portadores de carga em baixa frequência, aproximadamente $3 \cdot 10^3$ Hz, não se altera (Figura 5.57 e Figura 5.58). Entretanto, para os compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V outro mecanismo surge em frequências da ordem de 600 Hz.

Na Figura 5.59 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condução elétrica no grão (G) e no contorno de grão (CG) para as cerâmicas 8YSZP, (810)YSZP e para os compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a $1600^\circ\text{C} - 2\text{h}$.

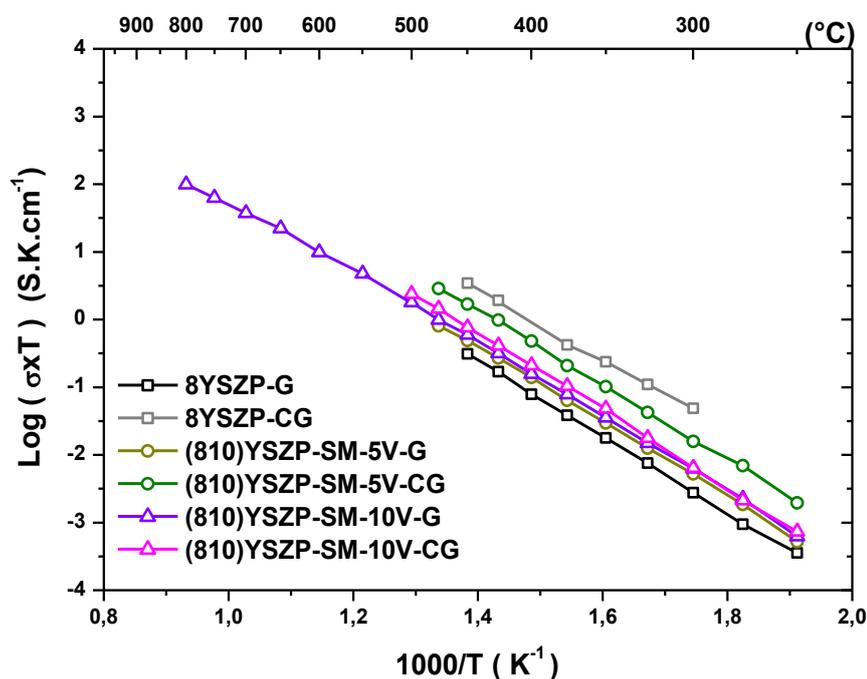


Figura 5.59 Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica no grão (G) e no contorno de grão (CG) e da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a $1600^\circ\text{C} - 2\text{h}$. Desvio padrão $s: \pm 0,006$.

O aumento da ϕ_V de safira aumenta a condutividade elétrica do grão dos compósitos (810)YSZP-SM. Entretanto, cabe ressaltar que a condutividade elétrica em baixa frequência (600 Hz) dos compósitos parece não ser a mesma resposta do contorno de grão da 8YSZP e (810)YSZP ($3 \cdot 10^3$ Hz) conforme verificado e discutido nas figuras Figura 5.57 e Figura 5.58. Na Tabela 5.10 são apresentados os valores da energia de ativação para o G e o CG da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar.

Tabela 5.10 Energia de ativação para a condutividade elétrica do G ($E_{at-Grão}$) e do CG (E_{at-CG}) da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V.

	$E_{at-Grão}$ (eV)	E_{at-CG} (eV)
8YSZP	1,12	1,02
(810)YSZP-SM-5%V	1,10	1,10
(810)YSZP-SM-10%V	1,10 // 0,93	1,14

Muito provavelmente, essa resposta em baixa frequência deve estar associada com outro tipo de interface diferente do contorno de grão da YSZ. Os valores da energia de ativação para a condução do grão dos compósitos são semelhantes e para o contorno de grão ocorre um aumento. Por enquanto pode-se dizer que há outro tipo de interface nos compósitos que responde ao campo elétrico aplicado em frequências da ordem de 600 Hz. O efeito da distorção do grão da (810)YSZP reflete o aumento observado na condutividade elétrica total dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V sinterizados a 1600 °C durante 2 horas de patamar.

Os resultados discutidos até o momento indicam que o efeito da tensão de tração na matriz (810)YSZP favorece a condutividade elétrica dos compósitos (810)YSZP-SM-5%V e (810)YSZP-SM-10%V. Nas micrografias das Figura 5.48 (b) e Figura 5.48 (d) observa-se que a região da interface entre matriz (810)YSZP e safira apresentam regiões compatibilizadas. Na micrografia da Figura 5.50 comprova-se a transformação da fase cúbica para tetragonal

pelo padrão de fratura. Nas micrografias da Figura 5.51 fica evidente que a interface monocristal-matriz não percolou. Todas as discussões apresentadas confirmam a transferência de tensão da safira para a matriz (810)YSZP colocando-a a sobre um estado de tração forçando mudanças de fases e novas interfaces mais condutivas são criadas. Para obter informações da existência ou não de algum efeito de interface na condutividade elétrica desses compósitos foram preparadas amostras com as fibras orientadas e os resultados obtidos são apresentados no próximo item.

5.2.3 Compósitos heterogêneos (810)YSZP-SMF

Fibras monocristalinas de safira foram polidas e tratadas termicamente conforme descrito no item 4.4.

Compósitos cerâmicos (810)YSZP-SMF com uma fibra monocristalina de safira orientada foram conformados e sinterizados a 1600 °C durante duas horas de patamar conforme descrito no item 4.6.

Para estas condições de sinterização todas as peças cerâmicas fraturaram durante o resfriamento dentro do forno.

Na Figura 5.60 são apresentadas micrografias do compósito (810)YSZP-SMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas de patamar.

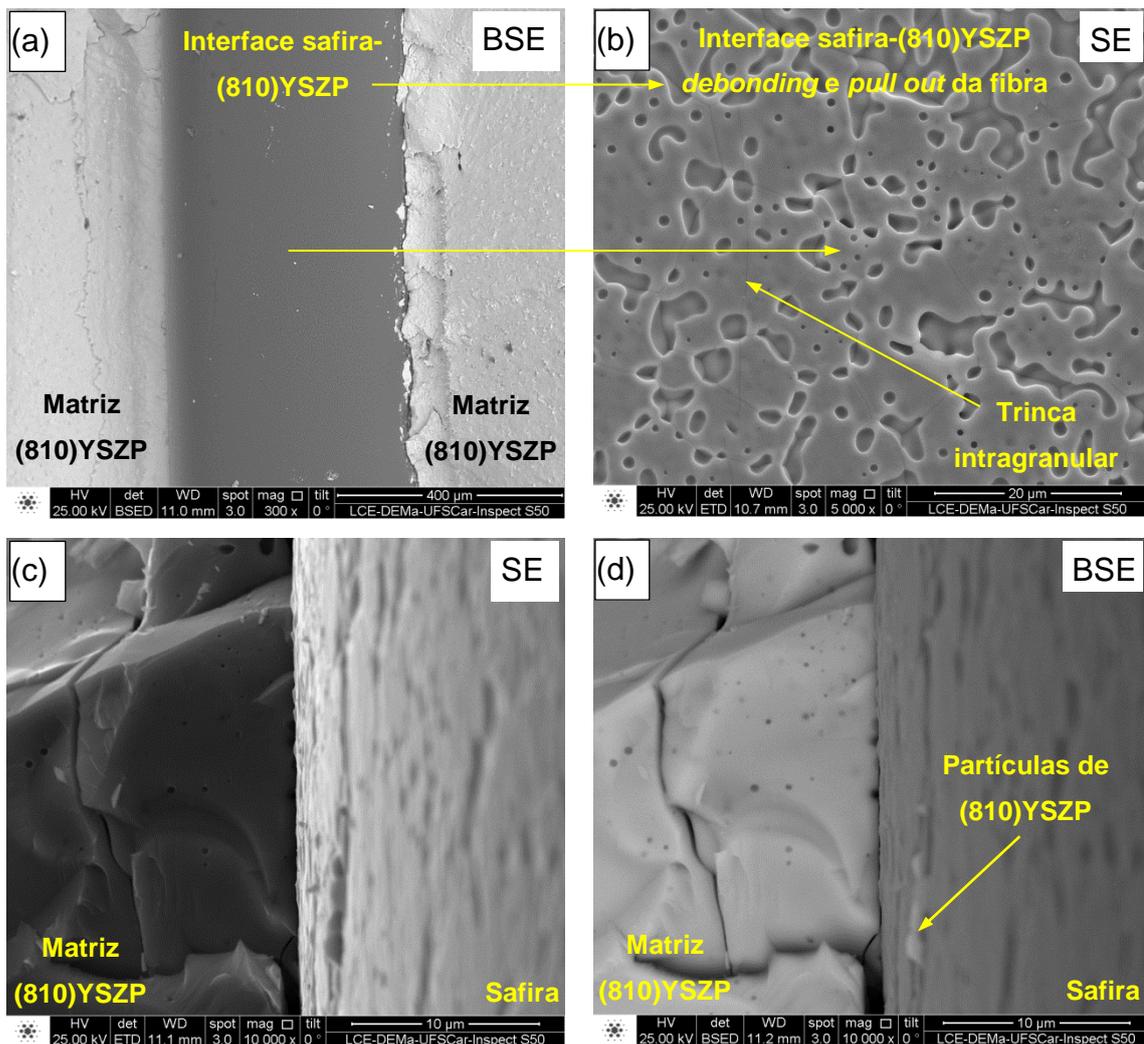


Figura 5.60 Micrografias do compósito (810)YSZP-SMF sinterizado a 1600 °C durante 2 horas logo após resfriamento e fratura dentro do forno.

Na micrografia da Figura 5.60 (a) observa-se a superfície côncava da interface safira-(810)YSZP sem a fibra de safira depois do *debonding* e *pull out*. Na Figura 5.60 (b) é apresentada a ampliação dessa região e a interface da fibra monocristalina de safira e a matriz (810)YSZP policristalina. Na micrografia da Figura 5.60 (d) observa-se um grão da matriz (810)YSZP que não se descolou da superfície da fibra. A rugosidade observada na safira mostrada na Figura 5.60 bem como grãos de (810)YSZP aderidos na fibra é um bom indicativo da boa compatibilidade entre a safira e a matriz (810)YSZP.

Os compósitos heterogêneos (810)YSZP-SMF apresentaram *debonding* e *pull-out* da safira em relação à matriz. O coeficiente de expansão linear da

YSZ é de $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e os coeficientes de expansão lineares para a safira são $6,66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ paralelo ao eixo c e $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ perpendicular ao mesmo eixo (valores obtidos a 323 K) [137]. Durante a retração de queima e o resfriamento do compósito (810)YSZP-SMF, o policristal (810)YSZP contrai mais que o monocristal e o efeito resultante é uma tensão mecânica de tração da interface sobre a matriz que dependendo do nível pode ocorrer fratura após o resfriamento ou manuseio.

Visando diminuir a tensão criada durante o resfriamento devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica decidiu-se diminuir a temperatura de sinterização.

Na Figura 5.61 são apresentadas micrografias do mesmo compósito, porém sinterizado a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas de patamar. Os corpos de prova permaneceram inteiros, mas fraturaram no manuseio.

Na Figura 5.62 são apresentadas micrografias do mesmo compósito, porém sinterizado a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas de patamar. Para essa temperatura de sinterização os corpos de prova permaneceram íntegros e suportaram ao manuseio mesmo quando brusco, mas não suportaram ao corte com disco diamantado.

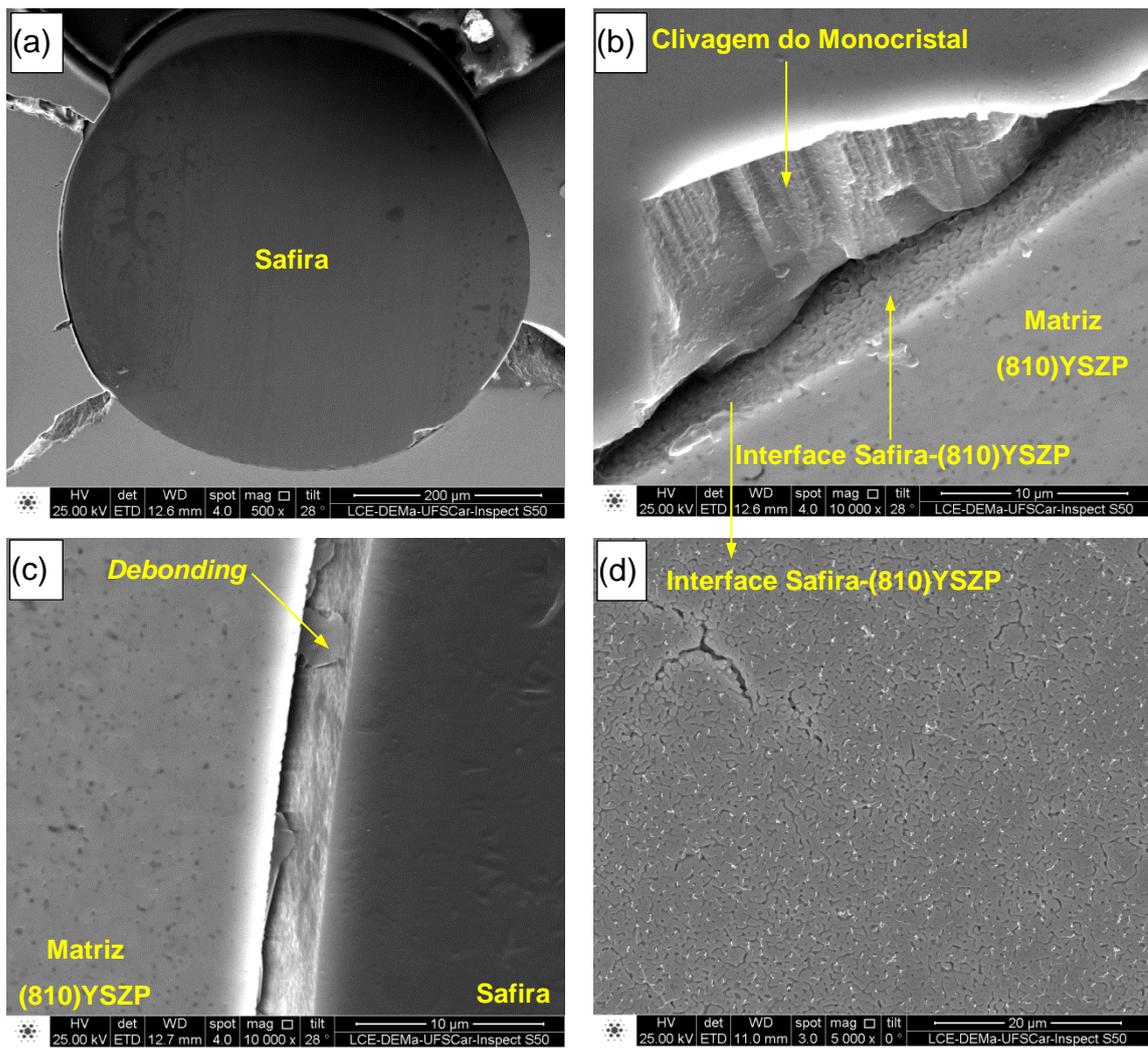


Figura 5.61 Micrografias do compósito (810)YSZP-SMF sinterizado a 1400 °C – 2h após resfriamento e fratura durante manuseio.

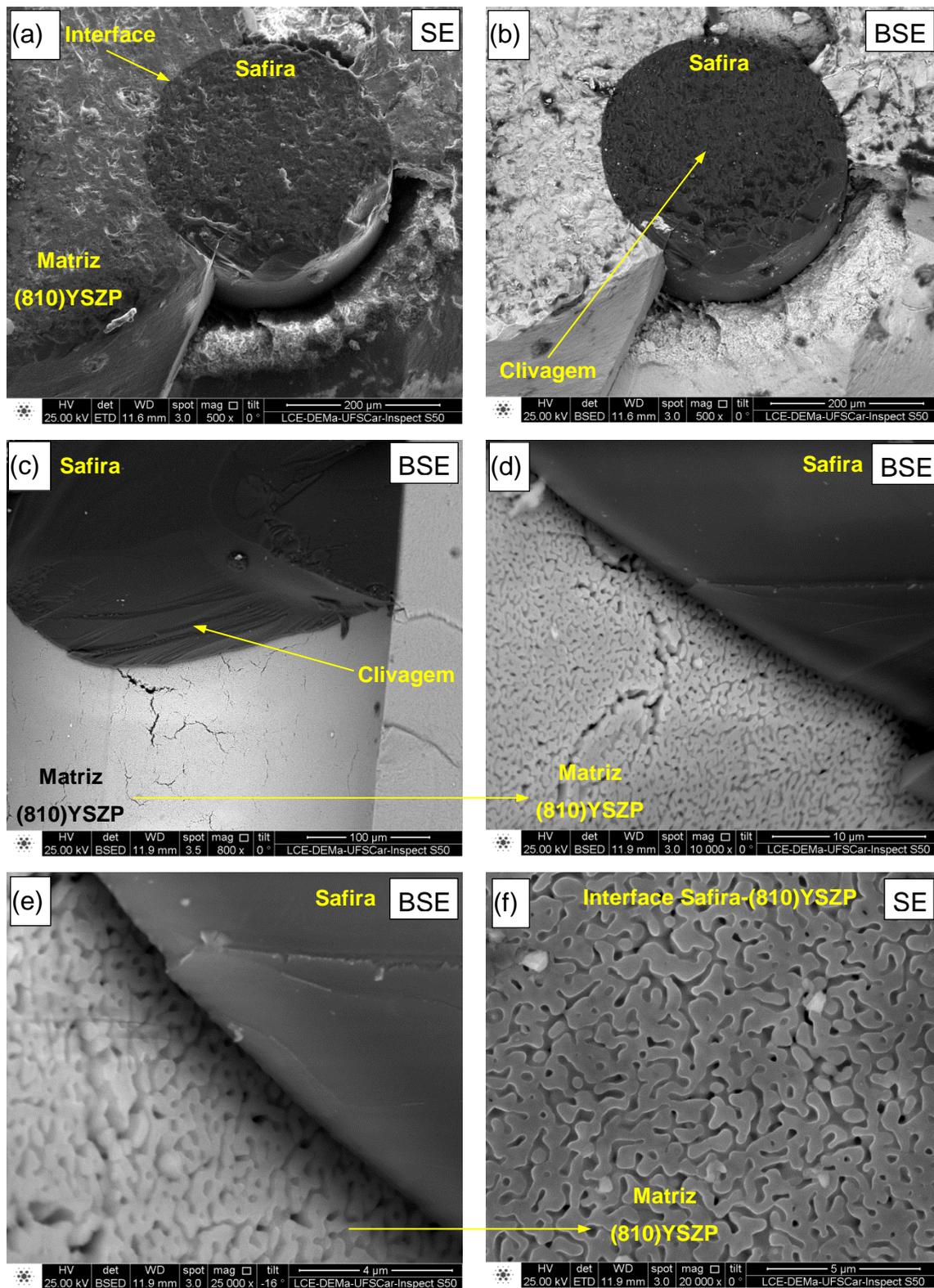


Figura 5.62 Micrografias do compósito (810)YSZP-SMF sinterizado a 1300 °C – 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado ultrafino.

Peças cerâmicas do compósito (810)YSZP sinterizado a 1300 °C durante 2 horas de patamar apresentaram as melhores propriedades mecânicas mas não adequadas para a extração de um corpo de prova para análise das propriedades elétricas paralelamente à interface fibra-matriz. Comparando as micrografias da superfície da matriz sobre a safira, Figura 5.60 (b), Figura 5.61 (d) e Figura 5.62 (f), percebe-se que a difusão atômica de Zr^{+4} , Y^{+3} e O^{-2} das partículas cerâmicas (810)YSZP ocorre preferencialmente para suprir a densificação da matriz (810)YSZP e não para recobrir a superfície da safira durante a sinterização. Esse resultado indica que a energia de interface entre safira (Al_2O_3 Alpha Corundum romboédrica) e (810)YSZP cúbica é tão elevada que a compatibilização da interface deve ocorrer muito provavelmente com a distorção do parâmetro de rede da estrutura cristalina de ambas fases, conforme mostrado nos ensaios de difração de raios X das Figura 5.53, Figura 5.54 e Figura 5.55, para os compósitos com safira dispersa em matriz (810)YSZP. Como mais uma tentativa para aliviar a tensão estabelecida durante o resfriamento, as fibras de safira foram tratadas quimicamente e uma fina camada de sol gel de ZrO_2 , 8YSZ ou eutético ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 foi aplicada na superfície para melhor acomodar as tensões entre safira e matriz (810)YSZP durante o resfriamento. Esse procedimento foi explicado detalhadamente no final dos itens 4.4 e 4.6. Compósitos entre (810)YSZP e fibras monocristalinas recobertas com sol gel de ZrO_2 , 8YSZ e ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 eutético foram conformados e denominados de (810)YSZP-SMF-SG ZrO_2 , (810)YSZP-SMF-SG8YSZ e (810)YSZP-SMF-SGEut, respectivamente, e sinterizados a 1300 °C durante duas horas de patamar, de acordo com o procedimento descrito no item 4.6. Em uma análise empírica observou-se que a resistência mecânica melhorou muito, porém não foi possível extrair corpos de provas, semelhante à Figura 4.4 (b) para análise das propriedades elétricas por espectroscopia de impedância. Na Figura 5.63, Figura 5.64 e Figura 5.65 são apresentadas micrografias de superfícies polidas dos compósitos (810)YSZP-SMF-SG ZrO_2 , (810)YSZP-SMF-SG8YSZ e (810)YSZP-SMF-SGEut sinterizados a 1300 °C durante duas horas de patamar depois da tentativa de corte em disco diamantado.

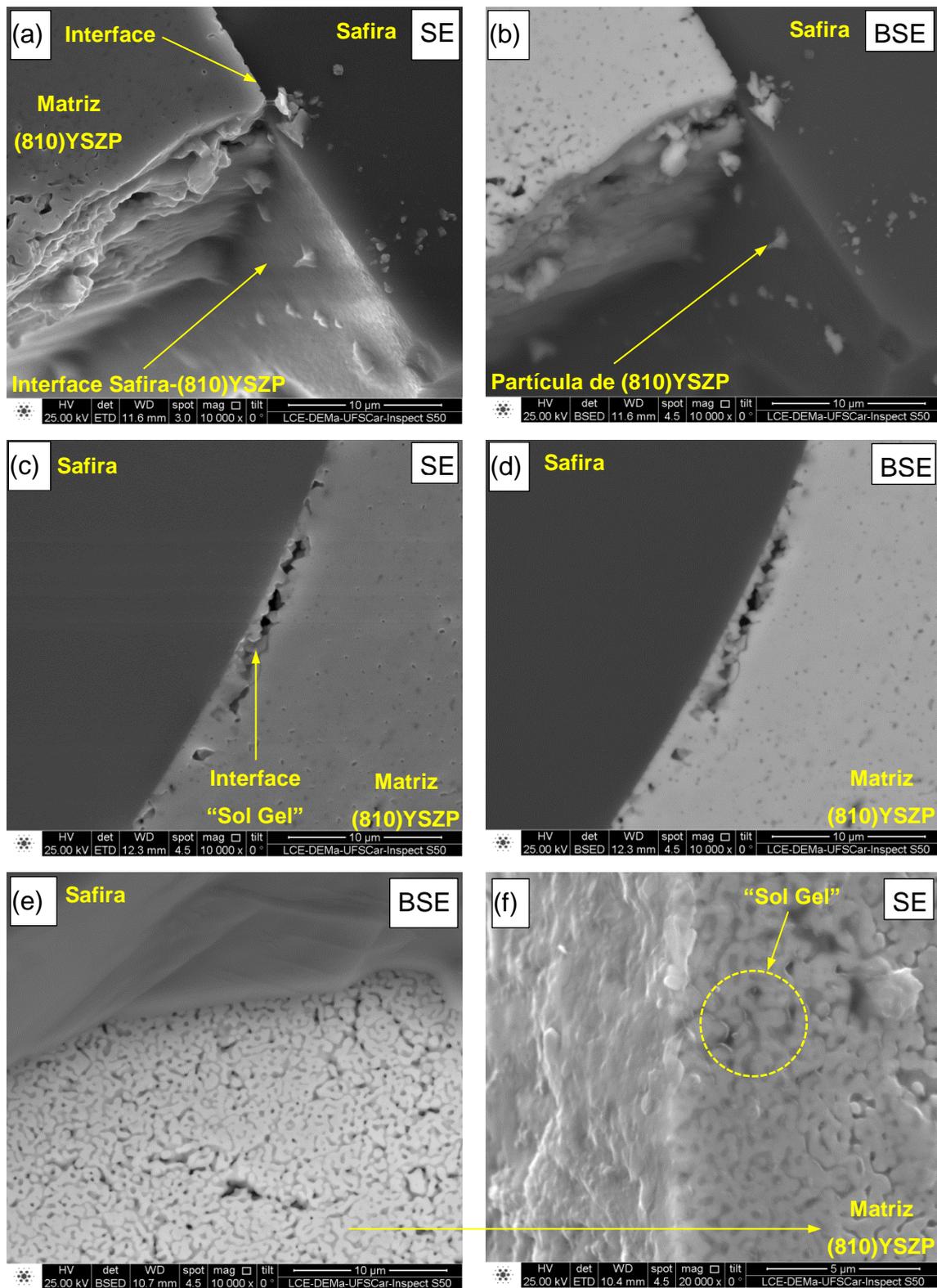


Figura 5.63 Micrografias de superfícies polidas do compósito (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ sinterizado a 1300 °C - 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado.

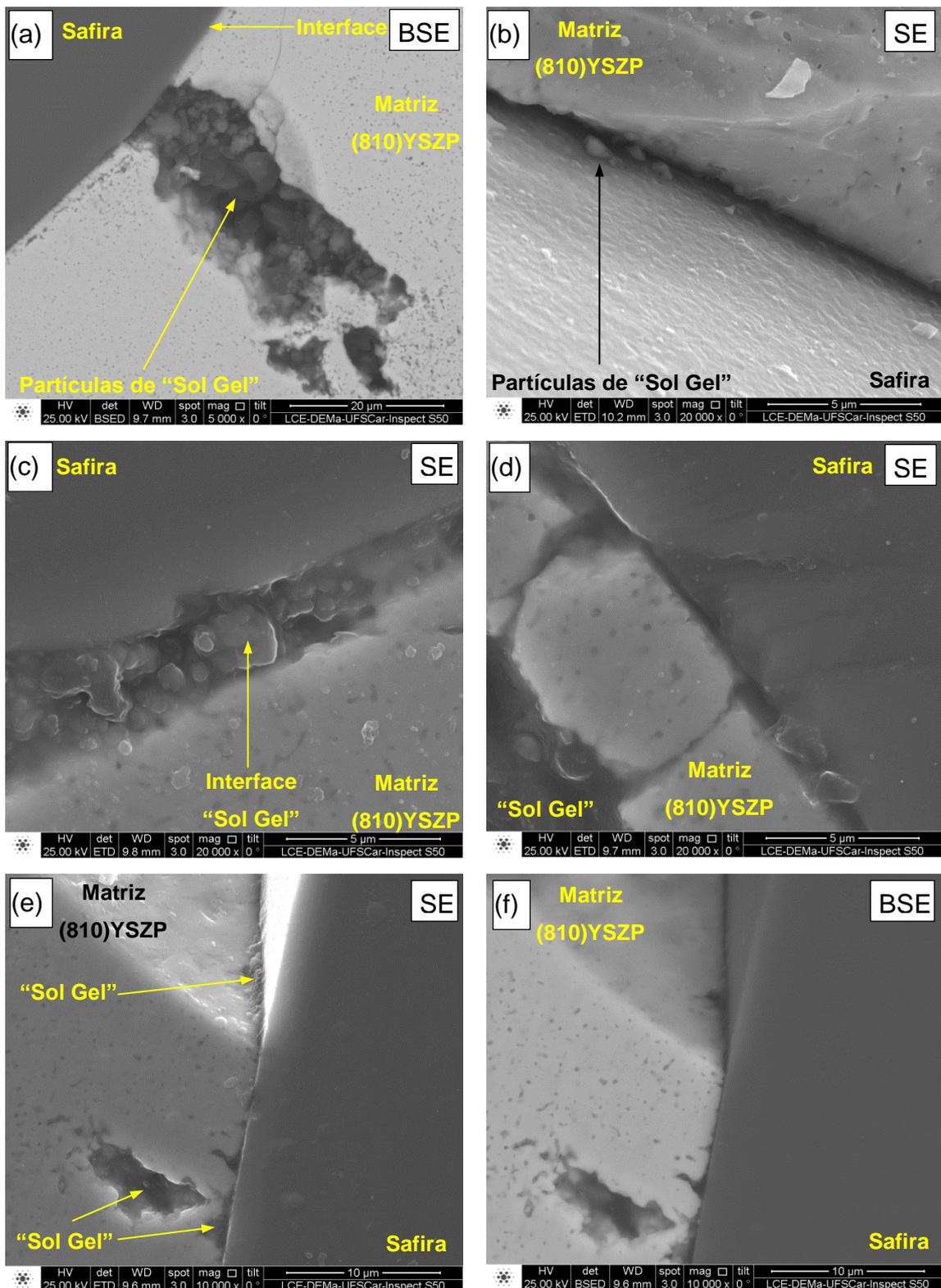


Figura 5.64 Micrografias de superfícies polidas do compósito (810)YSZ-SMF-SG8YSZ sinterizado a 1300 °C - 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado.

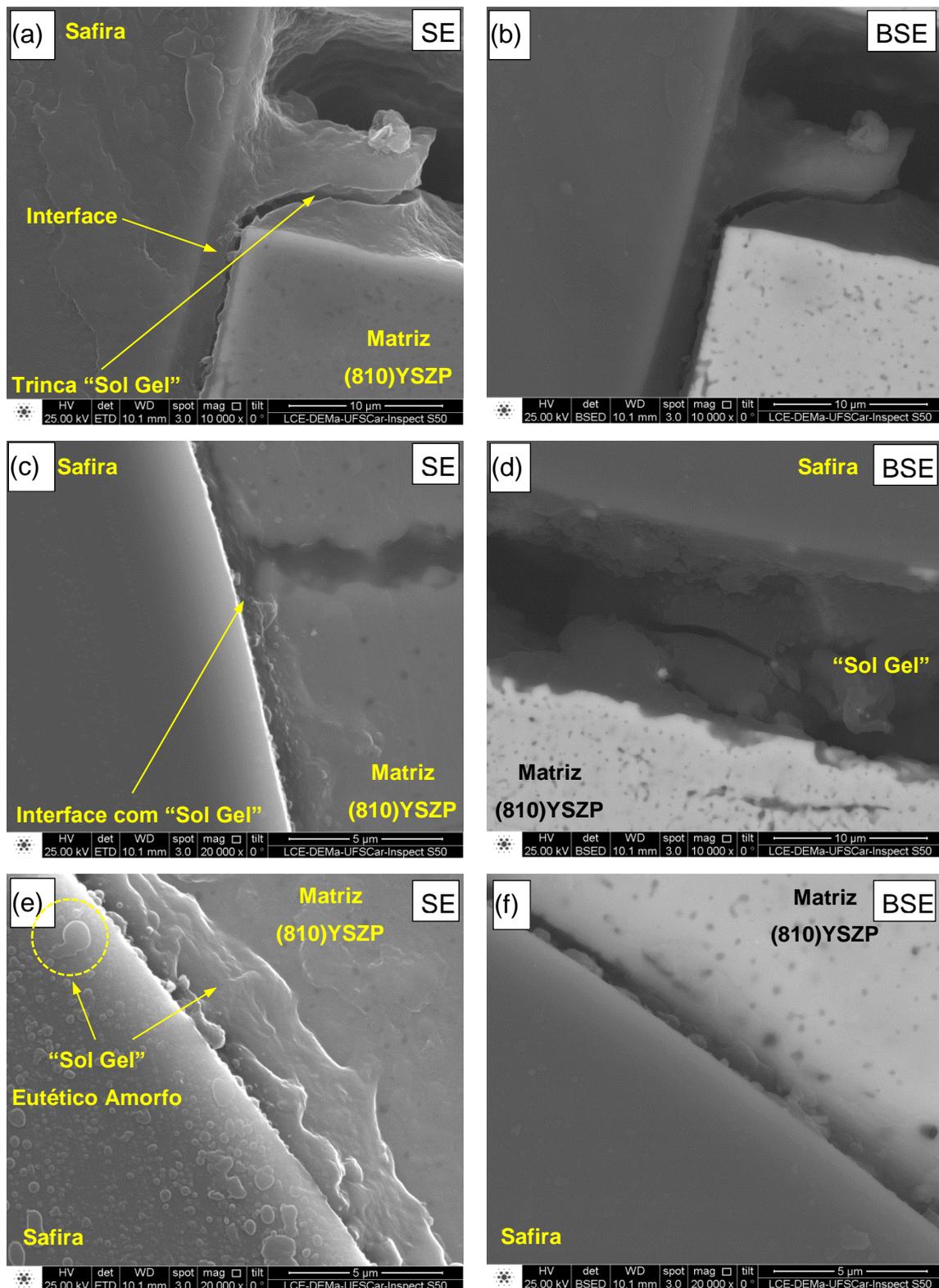


Figura 5.65 Micrografias de superfícies polidas do compósito (810)YSZP-SMF-SEut sinterizado a 1300 °C - 2h depois da fratura durante corte em disco diamantado.

O procedimento de tratamento químico da fibra para remover uma fina camada de óxido e recobrimento com sol gel produziram peças cerâmicas do compósito (810)YSZP-SMF-SG sinterizadas a 1300 °C durante 2 horas com melhor resistência mecânica mas não adequada para extração do corpo de prova para avaliação do efeito de interface sobre as propriedades elétricas. Dentre os três tipos de recobrimento via sol gel, os compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ foram os que apresentaram propriedades mecânicas superiores indicando compatibilização mecânica entre a safira e a matriz (810)YSZP. Entre esses dois compósitos o que apresentou qualitativamente melhor tenacidade à fratura durante o corte em disco diamantado foi o compósito (810)YSZP-SMF-SG8YSZ. Para o compósito (810)YSZP-SMF-SGEut a interface apresentou pouca compatibilização mecânica mesmo a 1300 °C pois o sol gel com a composição do eutético entre o triaxial ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ atinge a reação invariante a aproximadamente 1715 °C. Como as partículas sol gel são muito finas o fim da cristalização (iniciada a 150 °C na secagem em estufa) e o processo de sinterização a 1300 °C ocorre via fase líquida resultando na amorfização da estrutura eutética. Essa estrutura não suportou a tensão na interface e acabou fraturando mais facilmente comparando com as outras composições onde foi usado para recobrimento, sol gel de ZrO₂ e 8YSZ. Este resultado é confirmado nas micrografias Figura 5.65 (a), (d) e (e). Nas micrografia da Figura 5.63, Figura 5.64 e Figura 5.65 o termo “sol gel” indica que o precursor era um sol gel ou de ZrO₂, 8YSZ ou do eutético ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃.

Para confirmar a presença dos elementos Zr, Y, Al e O da camada de sol gel sobre a fibra na interface entre a safira e a matriz (810)YSZP mapeamentos de raios X foram realizados mostrando a difusão desses elementos químicos entre a safira e a matriz. Para esse ensaio foi escolhido o compósito (810)YSZP-SMF-SGEut devido a maior concentração desses elementos e melhor contraste e nitidez do sinal de raios X.

Na Figura 5.66 são apresentadas micrografias do ensaio de mapeamento químico por emissão de raios X para a micrografia da Figura

5.65 (d) da superfície polida de fratura do compósito (810)YSZP-SMF-SGEut sinterizado a 1300 °C durante 2 horas de patamar.

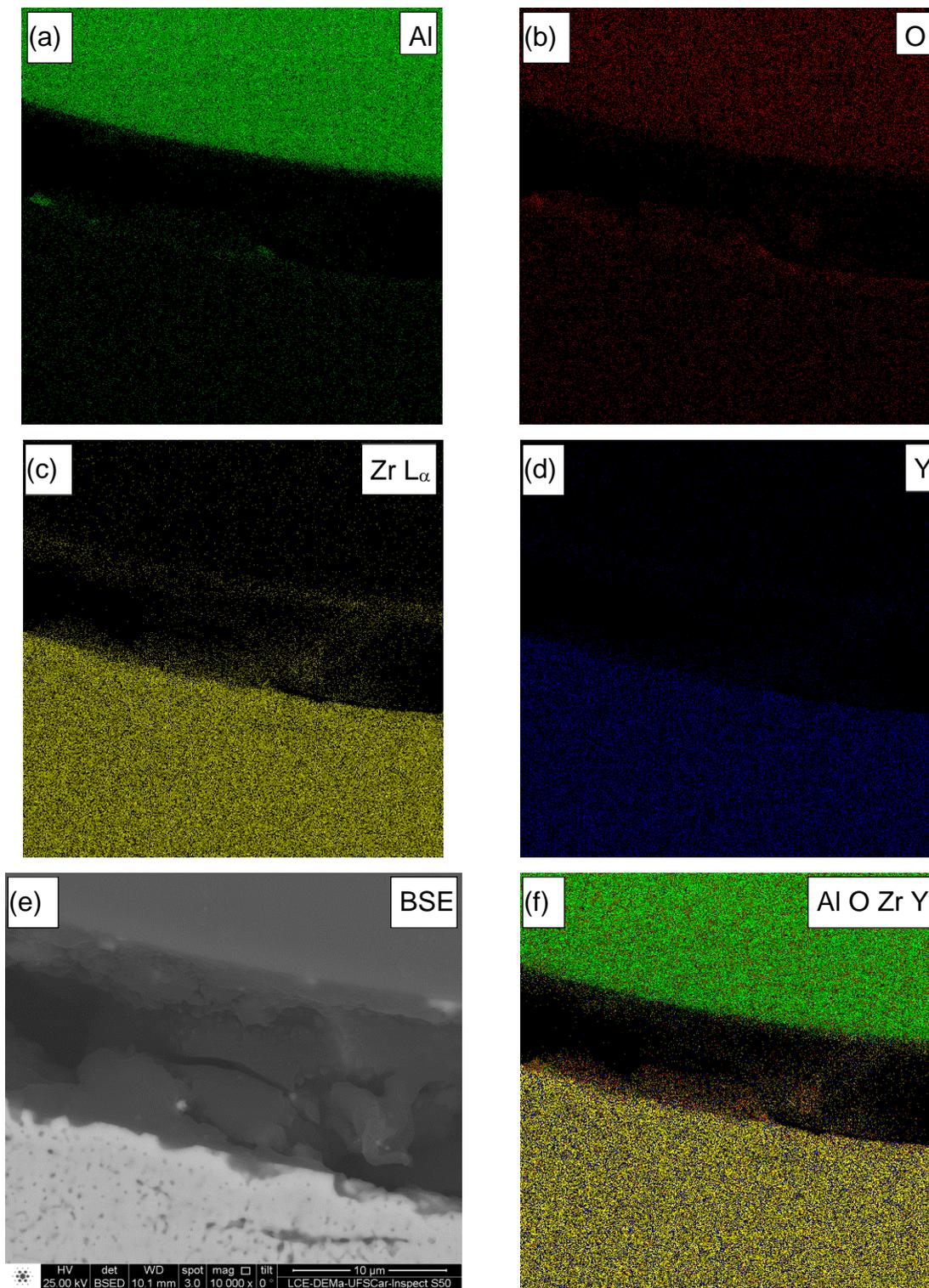


Figura 5.66 Mapeamento químico da emissão de raios X para a micrografia 4.65 (d) da superfície polida da fratura do compósito (810)YSZP-SMF-SGEut sinterizado a 1300 °C – 2h de patamar.

Como os compósitos (810)YSZP-SMF fraturavam durante o corte, não foi possível obter um corpo de prova onde a interface safira - matriz (810)YSZP fosse totalmente percolada para análise por espectroscopia de impedância ao longo da fibra e avaliação de efeito de interface. Porém, para os compósitos que apresentaram melhor tenacidade a fratura, ou seja, (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ eletrodos foram depositados nas faces da pastilha para medida perpendicular à interface Safira-(810)YSZP para avaliação da condutividade elétrica da matriz (810)YSZP sob tensão. Essa disposição geométrica é semelhante à Figura 4.4 (c) do procedimento experimental exceto que apenas uma fibra de safira recoberta com o respectivo sol gel estava presente no compósito.

A Figura 5.67 (a) compara os espectros de impedância da cerâmica de referência 8YSZP e (810)YSZP e para os compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sinterizados a 1300 °C durante 2 horas de patamar. A Figura 5.67 (b) compara os espectros de impedância para os compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ.

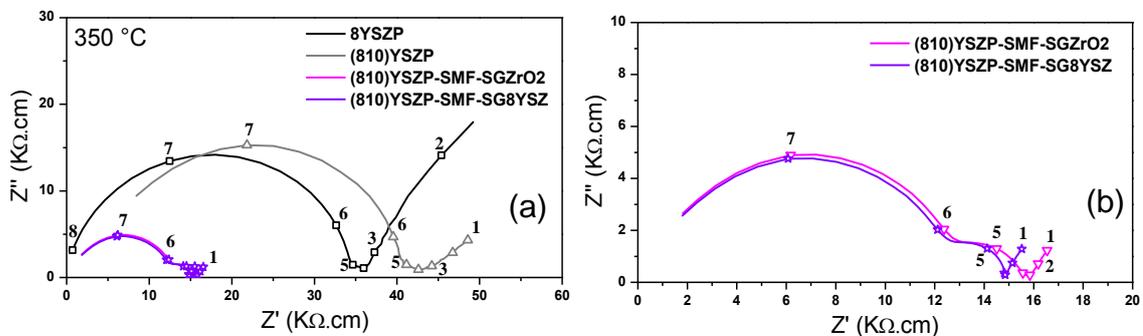


Figura 5.67 (a) espectros de impedância das cerâmicas 8YSZP e (810)YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sinterizados a 1300 °C durante 2 horas de patamar; (b) apenas os espectros dos compósitos.

Na Figura 5.68 é apresentado os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total dos compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ comparados com os das cerâmicas 8YSZP e

(810)YSZP onde pode ser observado que os corpos compósitos apresentaram maior condutividade.

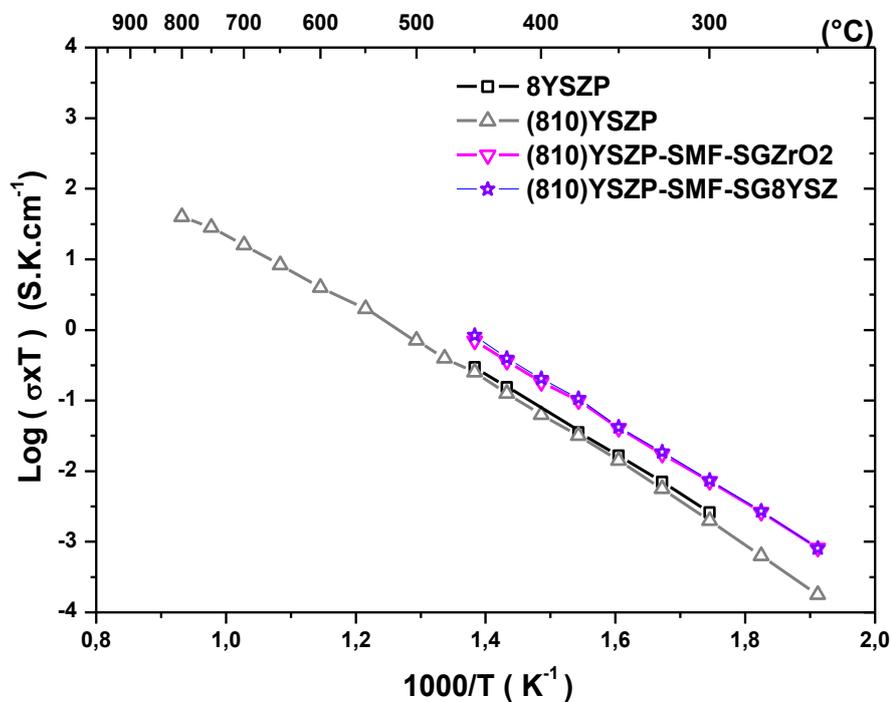


Figura 5.68 Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total da cerâmica 8YSZP, (810)YSZP e dos compósitos cerâmicos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ. Todos sinterizados a 1300 °C – 2h. Desvio padrão de $s: \pm 0,006$.

A maior condutividade elétrica total dos compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ pode ser atribuída ao estado de tensão dos grãos da matriz policristalina (810)YSZP próximo da fibra de safira. A maior condutividade, a 350 °C, foi obtida para o compósito (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sendo 2,3 vezes a condutividade da cerâmica de referência 8YSZP conforme mostra a Tabela 4.1 que também mostra os valores de energia de ativação.

Tabela 5.11 Condutividade elétrica total a 350 °C e energia de ativação total para a cerâmica 8YSZP e para os compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ

	$E_{at-total}(eV)$ até 500 // 500-800 °C	σ_{Total} (S.cm ⁻¹)
8YSZP	1,12 // -	$2,85 \cdot 10^{-5}$
(810)YSZP-SMF-SGZrO ₂	1,10	$6,39 \cdot 10^{-5}$
(810)YSZP-SMF-SG8YSZ	1,12	$6,69 \cdot 10^{-5}$

A Figura 5.69 compara os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do grão (G) e do contorno de grão (CG) da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sinterizados a 1300 °C por 2 horas. A condutividade elétrica do grão nos compósitos são maiores que a da cerâmica 8YSZ mostrando então que a maior condutividade total dos compósitos, mostrada na Figura 5.69, é devido à maior condutividade dos grãos.

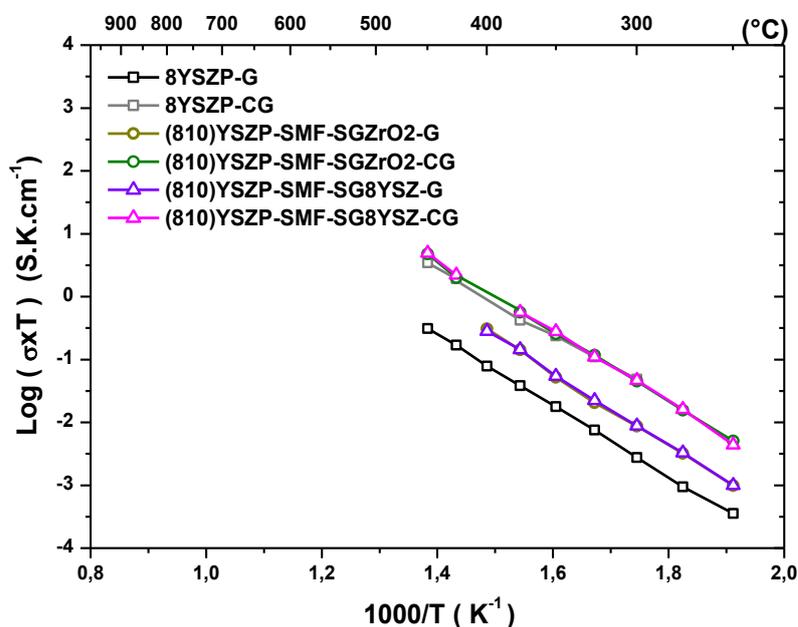


Figura 5.69 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (G) e contorno de grão (CG) da cerâmica 8YSZP e dos compósitos (810)YSZP-SMF-SGZrO₂ e (810)YSZP-SMF-SG8YSZ sinterizados a 1300°C - 2h. S: $\pm 0,006$.

Os resultados mostrados na Figura 5.69 indicam que o recobrimento da fibra de safira com sol gel de ZrO_2 e 8YSZ cumpriu sua funcionalidade de compatibilização mecânica transferindo o estado de tensão da safira (em compressão) para a matriz (810)YSZP policristalina (em tração) através da interface. O incremento da condutividade elétrica do grão não muda quando é utilizado sol gel de ZrO_2 ou 8YSZ.

Na tentativa de buscar mais informações sobre a interface entre a safira e o compósito (810)YSZP foram preparadas interfaces de mesma natureza, ou seja, iônico-dielétrico, com microestruturas diferentes mas de mesma estrutura cristalina. No lugar da safira monocristalina (Al_2O_3 α -Corundum romboédrica) e da matriz (810)YSZP cúbica foram usadas partículas de Al_2O_3 α -Corundum romboédrica e 8YSZP cúbica para preparar compósitos policristalinos heterogêneos na forma de filmes multicamadas Al_2O_3 P-8YSZP sobre substratos isolantes de Al_2O_3 policristalino (α -Corundum romboédrica) e rubi (Corundum monocristalino dopado com Cr). Os resultados obtidos e apresentados no próximo item, mesmo que preliminares, corroboram os resultados obtidos para os compósitos monolíticos safira-8YSZ.

5.3 Obtenção e caracterização de compósitos heterogêneos 8YSZP- Al_2O_3 P na forma de filmes multicamadas.

Para a obtenção de filmes cerâmicos com microestrutura homogênea e livres de defeitos, suspensões cerâmicas (SC) estáveis com viscosidade η adequada foram preparadas de acordo com o item 4.9 do procedimento experimental. Na Figura 5.70 são apresentados o comportamento reológico das suspensões cerâmicas 8YSZ e Al_2O_3 .

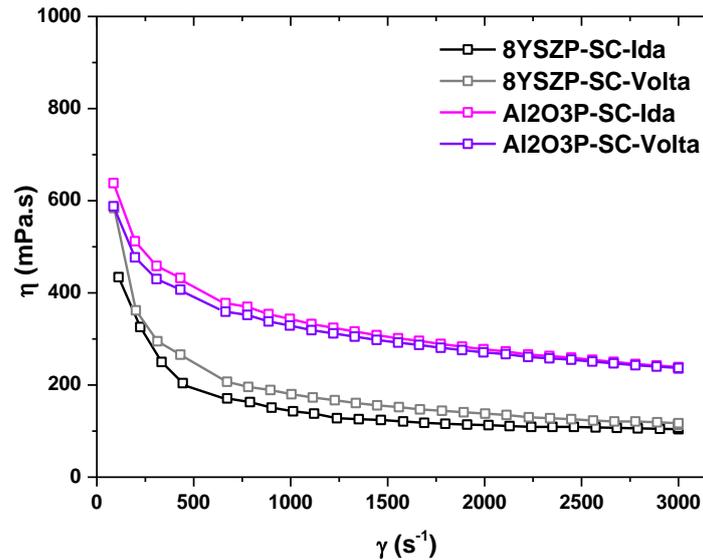


Figura 5.70 Comportamento reológico das suspensões cerâmicas de partículas de Al_2O_3 e de 8YSZ na temperatura ambiente.

Filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$ e 8YSZP de alta qualidade microestrutural foram depositados sobre substratos policristalinos de Al_2O_3 (tape NGK[®]). Suspensões cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$ apresentam maiores η comparada com suspensões 8YSZP. O comportamento de suspensões cerâmicas em função do tempo não é tão importante na conformação por *spin coating*, pois a maior parte do álcool isopropílico evapora durante a rotação do substrato. Neste trabalho suspensões de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}$ e 8YSZP são reopéxico e tixotrópico, respectivamente. Para fluidos reopéxicos e tixotrópicos a η aumenta e diminui em função do tempo de cisalhamento, respectivamente. A área entre as curvas de η (mPa.s) vs γ (s⁻¹) na ida e na volta mede o grau de tixotropia e reopexia. Como a conformação por *spin coating* envolve altas taxas de evaporação o comportamento do fluido em função do tempo não é um parâmetro que influencia na espessura do filme a verde e após sinterizado.

Na Figura 5.71 são apresentados os comportamentos reológicos das soluções sol gel (SG) de 8YSZ e Al_2O_3 .

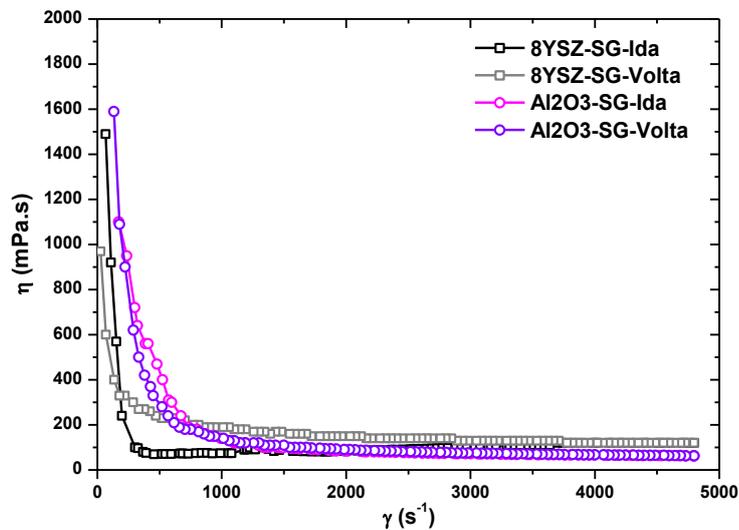


Figura 5.71 Comportamento reológico das soluções sol gel Al_2O_3 e de 8YSZ na temperatura ambiente.

Na taxa de 3000 s^{-1} a η do sol gel de Al_2O_3 é menor do que a η do sol gel 8YSZ. Soluções sol gel de Al_2O_3 e 8YSZ apresentam tixotropia.

Na Figura 5.72 são apresentadas as micrografias dos compósitos heterogêneos na forma de heterofilmes 8YSZ-SC- SAI_2O_3 P (uma camada 8YSZ sobre substrato policristalino Al_2O_3) e 8YSZ- Al_2O_3 -SC- SAI_2O_3 P (três camadas 8YSZ e 2 camadas Al_2O_3 sobre substrato policristalino Al_2O_3 ; ver nomenclatura na tabela 4.6 no item 4.9 do procedimento experimental) obtidos com suspensões cerâmicas depositadas sobre substratos policristalinos de Al_2O_3 tratado superficialmente conforme procedimento experimental do item 4.9.

Os filmes foram sinterizados a $1475 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

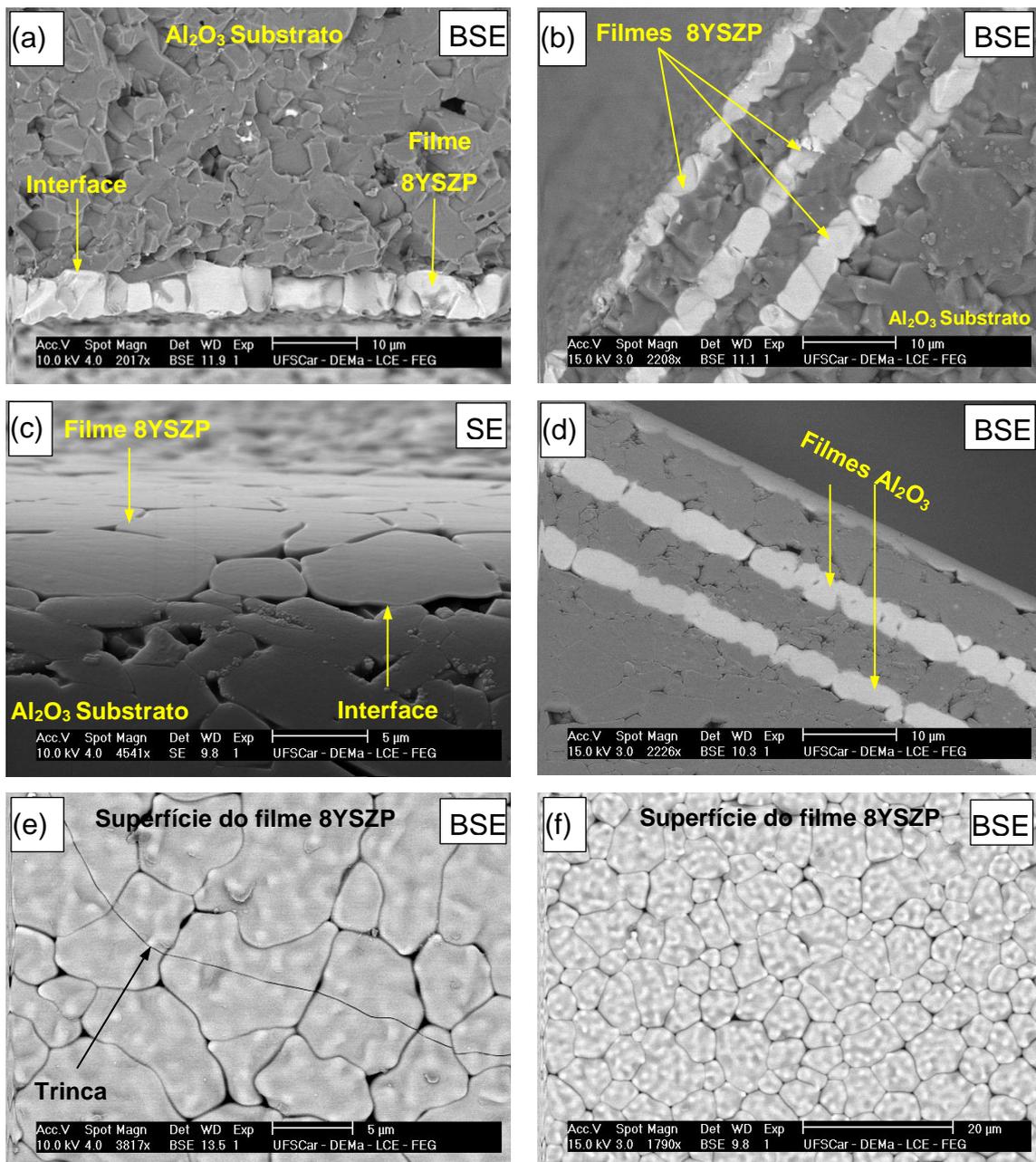


Figura 5.72 Micrografias de filmes multicamada obtidos com suspensões cerâmicas depositadas sobre substratos policristalinos de Al_2O_3 : (a), (c) e (e) para 8YSZ-SC- $\text{SAI}_2\text{O}_3\text{P}$ e (b), (d) e (f) para 8YSZ- Al_2O_3 -SC- $\text{SAI}_2\text{O}_3\text{P}$. (a) e (b): superfície de fratura; (c) e (d): superfície polida e atacada.

Na Figura 5.73 são apresentadas as micrografias dos filmes multicamadas 8YSZ3C- Al_2O_3 2C-SG-SRubiM e 8YSZ7C- Al_2O_3 6C-SG-SRubiM obtidos a partir de Sol Gel 8YSZ e Al_2O_3 depositados sobre substratos

monocristalinos de rubi tratado superficialmente conforme procedimento experimental do item 4.9. Os filmes foram tratados termicamente a 1000 °C durante 2 horas.

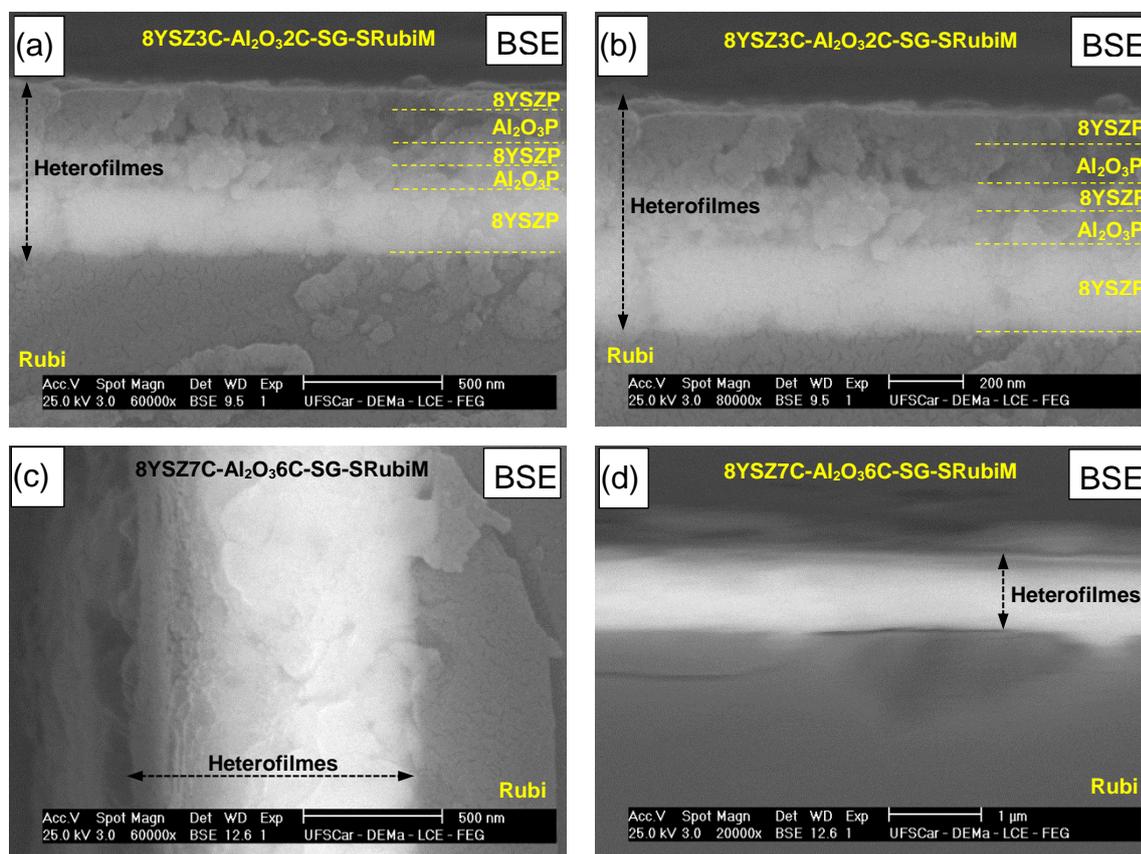


Figura 5.73 Micrografias de superfícies polidas de filmes multicamada 8YSZ3C-Al₂O₃2C-SG-SRubiM (a) e (b) e 8YSZ7C-Al₂O₃6C-SG-SRubiM (c) e (d) tratados termicamente a 1000 °C durante duas horas.

Na Figura 5.74 são apresentadas as micrografias de filmes multicamadas 8YSZ3C-Al₂O₃2C-SG-SAl₂O₃P e 8YSZ7C-Al₂O₃6C-SG-SAl₂O₃P obtidos a partir de Sol Gel 8YSZ e Al₂O₃ depositados sobre substratos policristalinos de Al₂O₃ tratados superficialmente conforme procedimento experimental do item 4.9. Os filmes foram tratados termicamente a 1000 °C durante 2 horas.

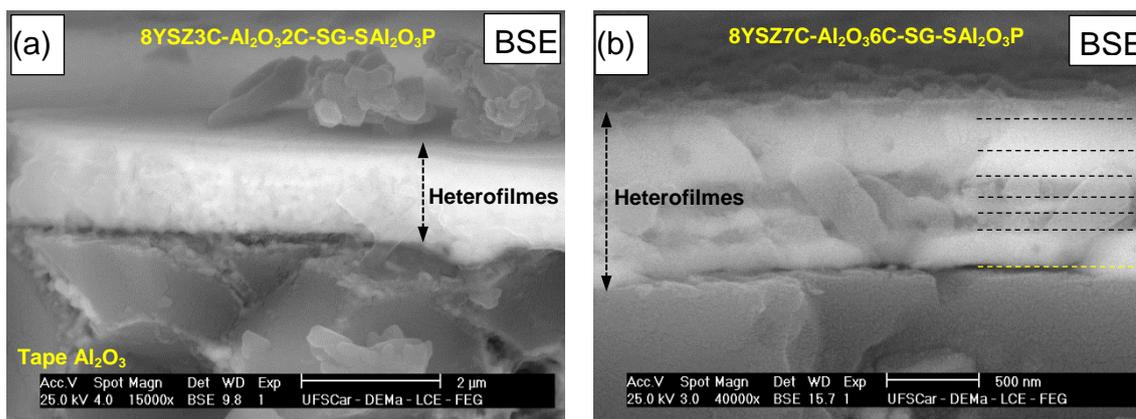


Figura 5.74 Micrografias de superfícies polidas dos filmes multicamada 8YSZ3C-Al₂O₃2C-SG-SAl₂O₃P (a) e 8YSZ7C-Al₂O₃6C-SG-SAl₂O₃P (b) tratados termicamente a 1000 °C durante duas horas.

Os valores da espessura efetiva da camada condutora 8YSZP para o cálculo da σ_{Total} dos compósitos heterogêneos depositados via suspensões cerâmicas foram extraídos, usando o software ImageJ®, a partir das micrografias de MEV apresentadas na Figura 5.72. Para os filmes depositados via sol gel, apresentados nas micrografias da Figura 5.73 e Figura 5.74 em elevadas magnificações, não foi possível estimar a espessura de cada camada 8YSZP. Considerando a dificuldade de polimento e a captura do sinal BSE em elevadas magnificações para regiões inclinadas, pode-se dizer que as interfaces 8YSZP-Al₂O₃P estão presentes, mas o sinal BSE não é adequado para resolver as camadas 8YSZP e Al₂O₃. O filme pode ter sido fragmentado na fratura e no polimento dificultando análise de regiões perfeitas. Neste caso, para heterofilmes depositados via sol gel, os valores de espessura efetiva da camada condutora iônica foram calculados empiricamente considerando a espessura do modelo padrão de uma camada 8YSZP depositada sobre rubi.

Na Figura 5.75 e Figura 5.76 são apresentadas micrografias do compósito heterogêneo 8YSZ4C-SG-SRubiM. A espessura desse filme foi usada como modelo empírico para cálculo efetivo da espessura do filme 8YSZP em filmes multicamadas.

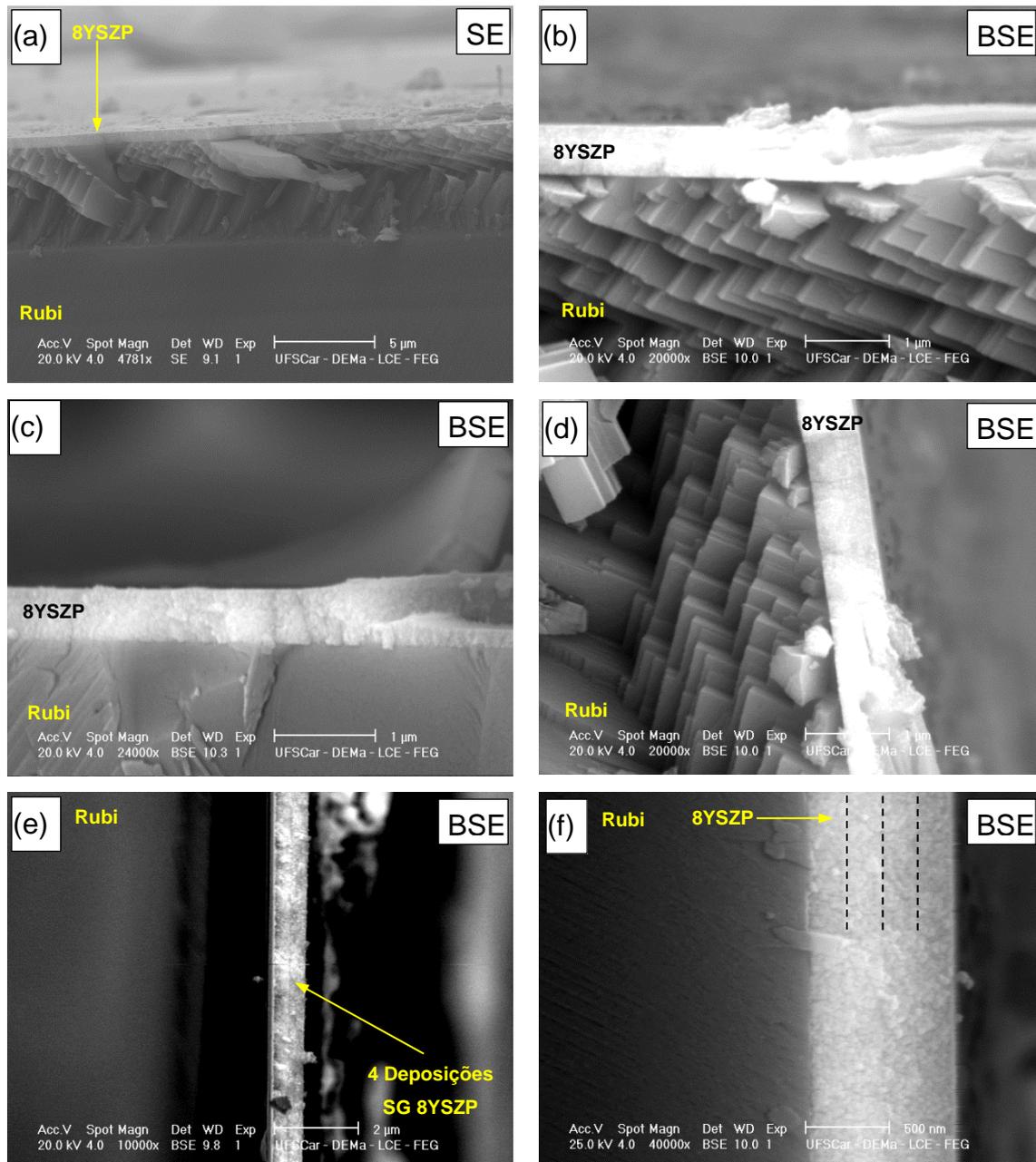


Figura 5.75 Micrografias de superfícies polidas e de fratura do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas.

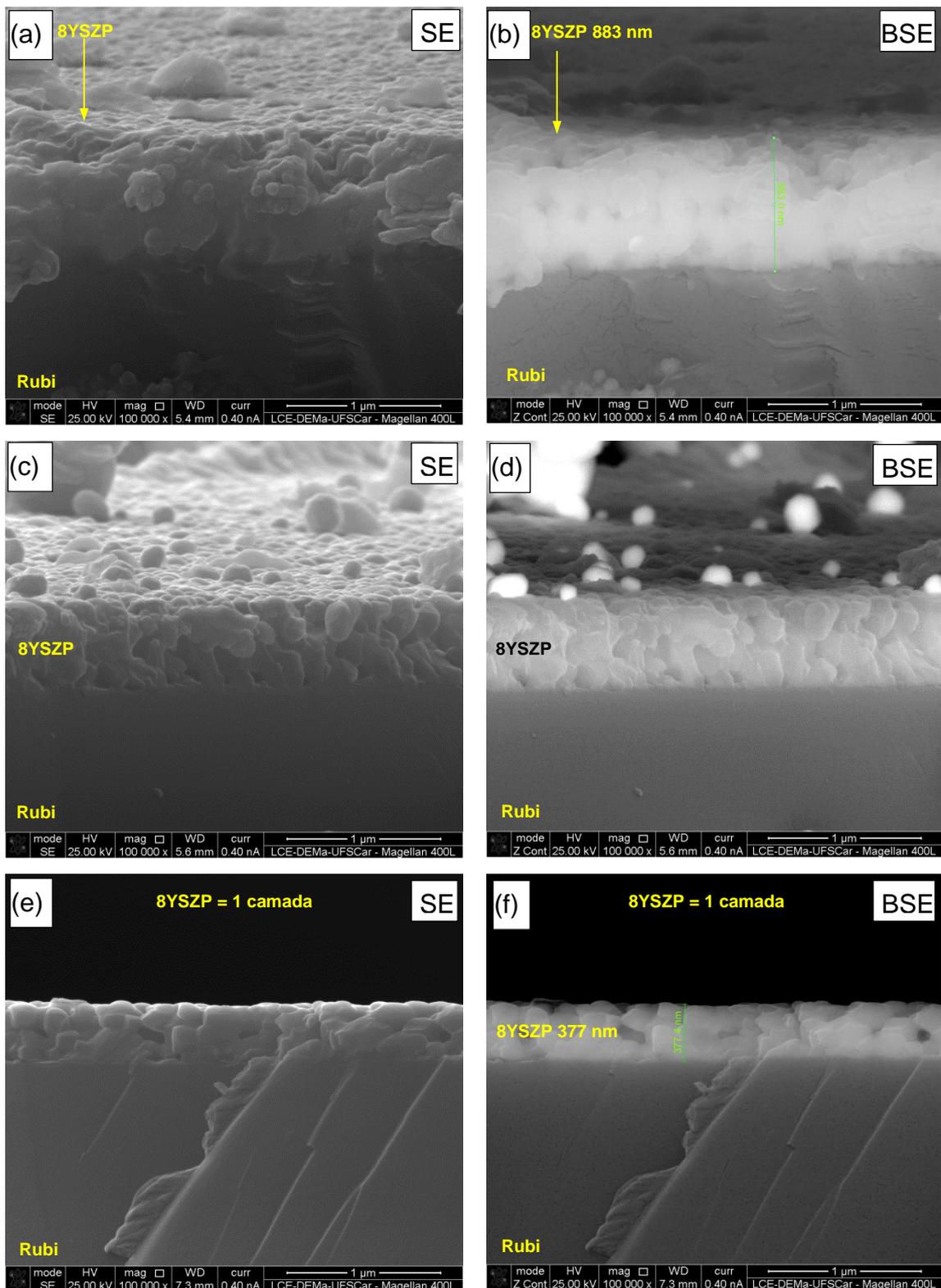


Figura 5.76 Micrografias de superfícies polidas e de fratura do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas.

O valor da espessura depois do tratamento térmico para cada deposição do sol gel 8YSZP é de aproximadamente $873/4 = 218$ nm. Como a η difere para a Al_2O_3 e 8YSZ e depende do tempo, normalizou-se o valor de cada espessura total dos filmes multicamadas pela espessura de cada camada 8YSZP depositada para encontrar a espessura efetiva do condutor iônico. Na Figura 5.77 são apresentadas micrografias do mapeamento químico da emissão de raios X do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas.

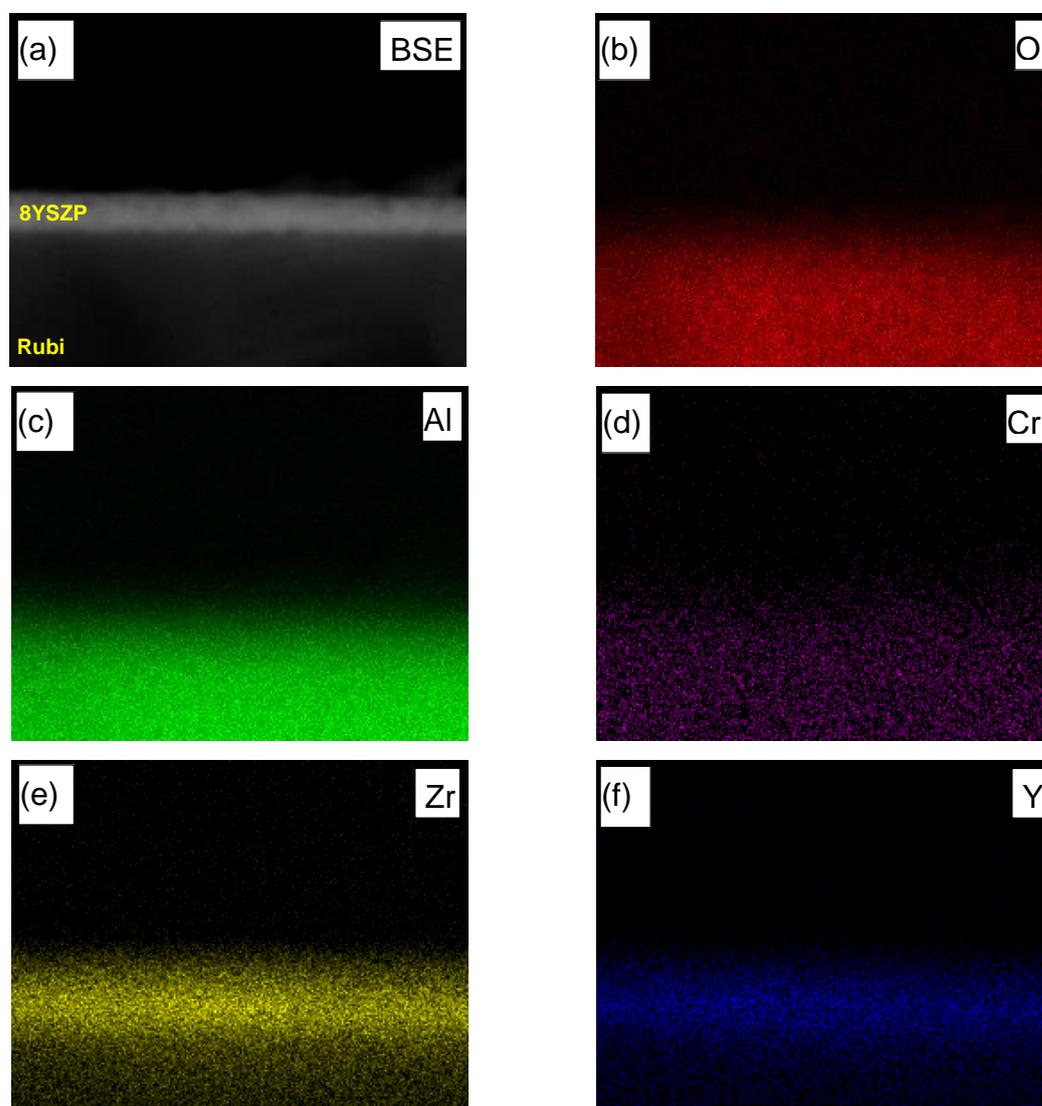


Figura 5.77 Micrografias do mapeamento químico da emissão de raios X do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante duas horas.

Na Figura 5.78 são apresentados os difratogramas de raios X para o filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante 2 horas de patamar, e para as fichas JCPDS 8YSZP Card 30-1468 e α -Corundum (dopada Cr^{+3}) Card 75-787 da cerâmica 8YSZP e do substrato monocristalino de rubi ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com 0,02% em peso Cr^{+3}) respectivamente.

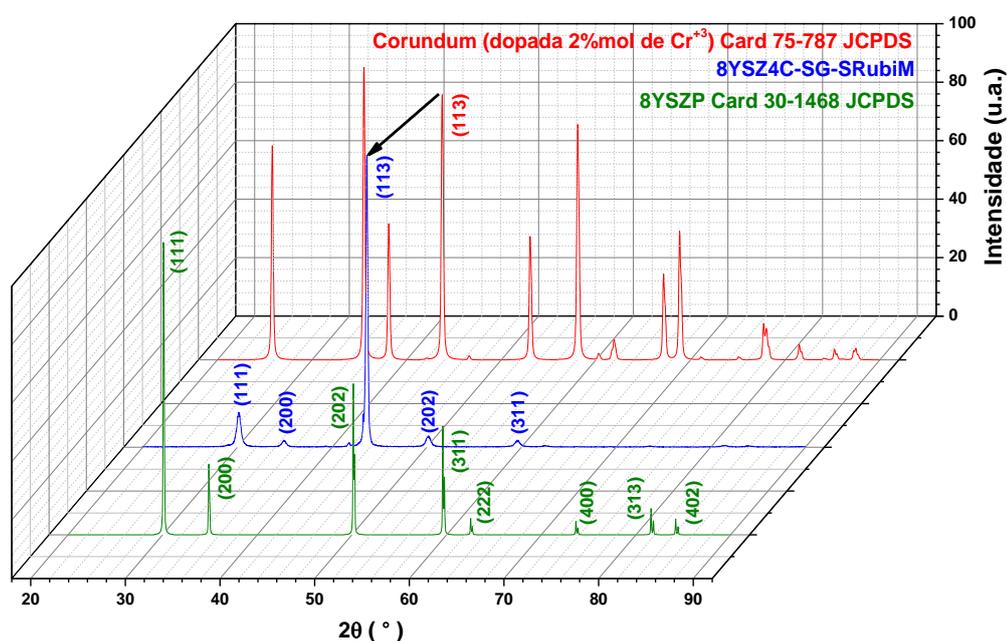


Figura 5.78 Difratogramas de raios X do filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C -2h comparado com as fichas JCPDS da cerâmica 8YSZP Card 30-1468 e do rubi α -Corundum (dopada com 0,02% em peso Cr^{+3}) Card 75-787.

O pico de difração de alta intensidade referente à família de planos (113) para o difratograma do filme 8YSZP sobre o substrato de rubi está orientado preferencialmente. Esse pico de difração é referente ao pico da mesma família de planos (113) da ficha JCPDS Card 75-787 do rubi na forma de α -Corundum dopada com Cr^{+3} . Na Tabela 5.12 são apresentados os valores dos parâmetros de rede do filme 8YSZP e do substrato de rubi para o compósito modelo

heterogêneo 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C durante 2 horas de patamar. Parâmetros de rede refinado pelo método de Rietveld.

Tabela 5.12 Parâmetros de rede do filme 8YSZP e do substrato de rubi obtido no filme multicamada 8YSZ4C-SG-SRubiM tratado termicamente a 1000 °C - 2h comparados com os valores fornecidos pelas fichas JCPDS 8YSZP Card 30-1468 e do α -Corundum dopada com 0,02% em peso Cr^{+3} Card 75-787.

	Parâmetro de Rede (Ångstrons)
8YSZP Card 30-1468 Cúbica	a = b = c = 5,13900 (JCPDS)
Rubi Corundum (Doped Cr^{+3}) Card 75-787	a = b = 4,7606 (CIF) c = 12,994 (CIF)
Filme 8YSZP	a = b = c = 5,160 \pm 0,01
Substrato Rubi	a=b= 4,73 \pm 0,02 // c= 12,69 \pm 0,05

O parâmetro de rede do filme 8YSZP é maior que o parâmetro de rede da ficha 8YSZP Card 30-1468. Esse resultado sugere que o filme cristaliza sobre tensão de tração. O parâmetro de rede do rubi é menor para os eixos a, b e c indicando um estado de tensão diferente ou variação na concentração do soluto cromo em solução sólida com a α - Al_2O_3 .

Na Figura 5.79 compara os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total das cerâmicas 8YSZP, (810)YSZP, Tape Al_2O_3 NGK® e para os filmes multicamadas 8YSZ- Al_2O_3 -SC-S Al_2O_3 P e 8YSZ7C- Al_2O_3 6C-SG-S Al_2O_3 P sobre substratos policristalinos de Al_2O_3 . Os filmes depositados via suspensões cerâmicas foram sinterizados a 1475 °C durante duas horas e aqueles depositados via sol gel foram tratados termicamente a 1000 °C durante duas horas.

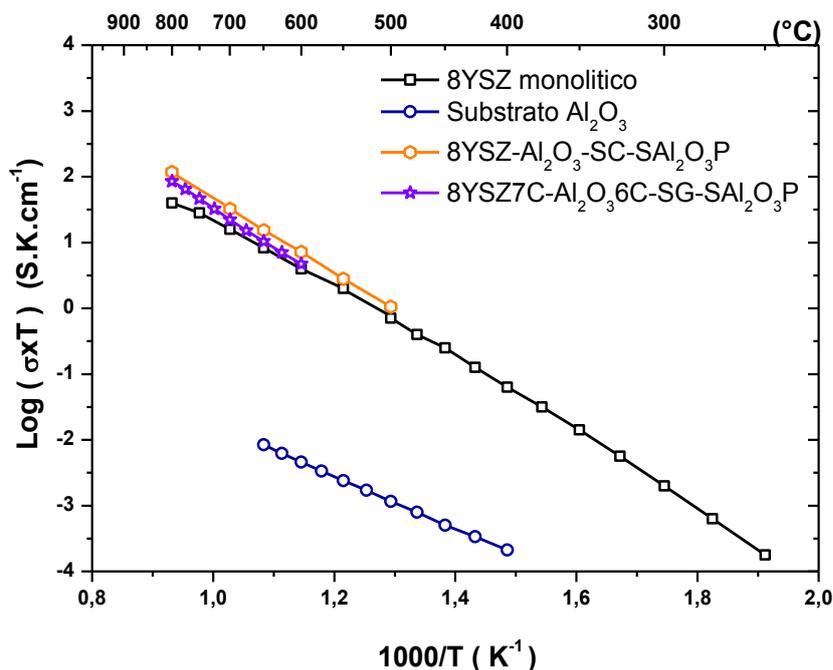


Figura 5.79 Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica total das cerâmicas 8YSZP, (810)YSZP e dos filmes multicamada 8YSZ- Al_2O_3 -SC-S Al_2O_3 P sinterizados a 1475°C - 2h durante e 8YSZ7C- Al_2O_3 6C-SG-S Al_2O_3 P tratado termicamente a 1000°C - 2h.

Os resultados da Figura 5.79 e da Tabela 5.13 mostram que o valor da condutividade elétrica dos filmes multicamadas em temperaturas maiores que 500°C , quando medida paralelamente aos filmes cerâmicos 8YSZP e Al_2O_3 P é superior à da cerâmica (810)YSZP sendo 3 vezes para o heterofilme 8YSZ- Al_2O_3 -SC-S Al_2O_3 P. Se observarmos melhor a micrografia da Figura 5.72 (b) e (d) os grãos da 8YSZP apresentam a mesma espessura do filme depositado e a interface do contorno de grão, além de crescer orientada 90° em relação à interface 8YSZP- Al_2O_3 P, está orientada 90° em relação ao campo elétrico aplicado durante a análise por EI. De acordo com a teoria da *space charge layer* [125] era de se esperar baixa σ_{Total} , pois os contornos de grão, que são interfaces mais resistivas, estão orientados perpendicularmente ao campo elétrico aplicado. Esse resultado é mais um motivo que reforça o argumento da distorção da estrutura cristalina próxima das interfaces 8YSZP- Al_2O_3 P

responsáveis pelos maiores coeficientes de difusão das vacâncias de oxigênio e, portanto maior condutividade elétrica para esses portadores de cargas.

Tabela 5.13 Condutividade elétrica total (σ_{Total}) a 800 °C das cerâmicas (810)YSZP e dos filmes multicamadas 8YSZ-Al₂O₃-SC-SAl₂O₃P sinterizados a 1475 °C -2h e 8YSZ7C-Al₂O₃6C-SG-SAl₂O₃P sinterizado a 1000 °C - 2h.

Amostra	σ_T (S.cm ⁻¹)
(810)YSZP	0,037
8YSZ-Al ₂ O ₃ -SC-SAl ₂ O ₃ P	0,079
8YSZ7C-Al ₂ O ₃ 6C-SG-SAl ₂ O ₃ P	0,110

* σ_{8YSZP} Tosoh TOTAL 800 °C = 0,05 S.cm⁻¹. Medida feita por quatro pontos em CC para corpo de prova prensado a quente a 1700 °C.

Os resultados de medida de condutividade elétrica dos filmes multicamadas 8YSZ4C-SG-SRubiM, 8YSZ3C-Al₂O₃2C-SG-SRubiM, 8YSZ7C-Al₂O₃6C-SG-SRubiM não serão aqui apresentados devido à redução do Cr⁺⁴ para Cr⁺³ que ocorre durante a medida em alta temperatura. A redução introduz condução eletrônica e este substrato não pode ser utilizado para a obtenção de dispositivos condutores iônicos puros como é o caso dos eletrólitos para CaCO₃.

Na Figura 5.80 é apresentada a micrografia de apenas uma camada 8YSZP com 16,80 ± 0,05 μm depositada sobre substrato policristalino de Al₂O₃P (tape NGK®) e sinterizada a 1475 °C durante 2 horas mostrando detalhes da região onde o eletrodo de Pt foi aplicado para análise de espectroscopia de impedância.

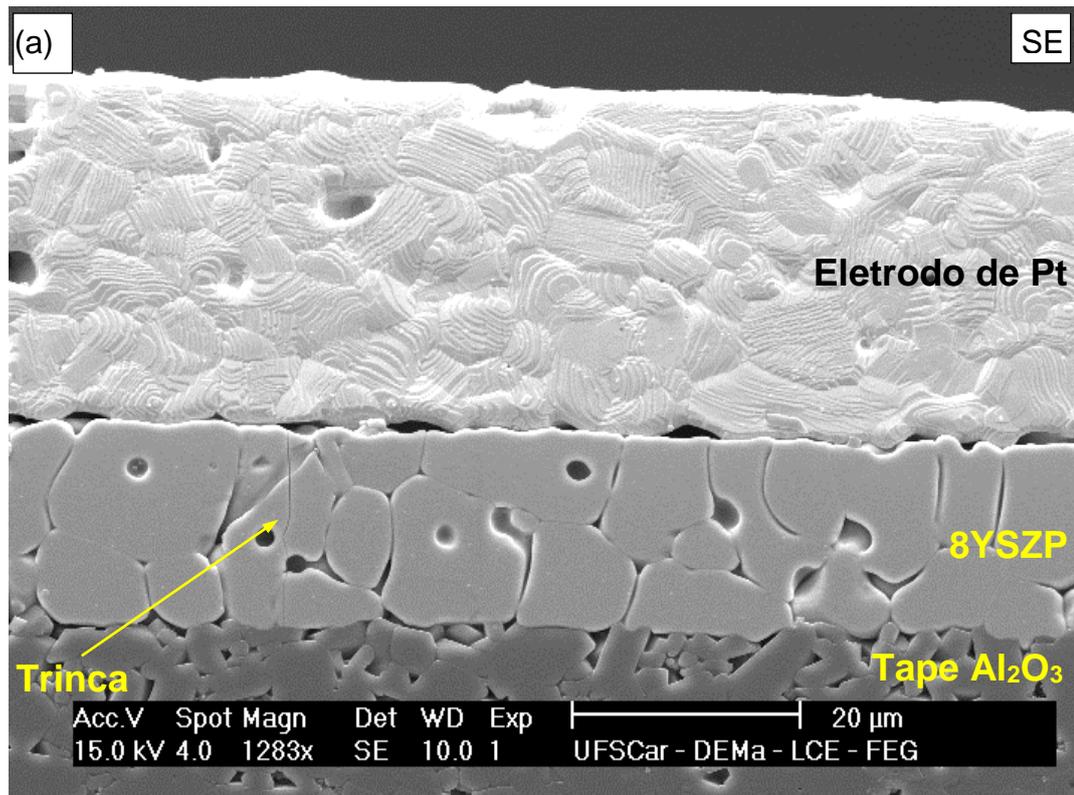


Figura 5.80 Micrografia da superfície polida de uma seção transversal próxima da lateral do filme multicamada 8YSZ-Al₂O₃-SC-SAl₂O₃P sinterizado a 1475 °C - 2h. Superfície polida e atacada termicamente

Os resultados apresentados neste item estão compatíveis com aqueles obtidos para os compósitos monolíticos obtidos a partir de fibras de safira e pó de 8YSZ, isto é, quando a microestrutura desenvolvida permanece sob determinado nível de tensão após sinterização ocorre um incremento da condutividade elétrica do grão devido à distorções da estrutura cristalina.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

1) a retração de queima da matriz de compósitos homogêneos de partículas monocristalinas ou fibras monocristalinas de zircônia estabilizada com 8%mol ítria, 8YSZ, dispersas em uma matriz policristalina também de 8YSZ estabelece uma tensão microestrutural de modo a promover um aumento de condutividade de 1,4 vezes. Este incremento observado na condutividade é superior ao obtido na literatura, 18%, através de medida de condutividade de 8YSZ aplicando tensão mecânica externa. Na literatura, o incremento observado sob tensão de tração foi atribuído a distorções estruturais nos grãos 8YSZ.

2) microestrutura peculiar de 8YSZ foi obtida com fibras monocristalinas 8YSZ orientadas na matriz policristalina. Nesta configuração foi possível observar o crescimento de um filme epitaxial na superfície da fibra durante a sinterização. Através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi determinado que neste filme ocorre transformação de fase da zircônia que está sendo atribuída à tensão mecânica estabelecida na superfície da fibra durante a sinterização devido a retração de queima do compactado de partículas. Portanto, uma microestrutura autotensionada foi obtida e a condutividade elétrica ao longo das fibras monocristalinas orientadas na matriz policristalina foi 18 vezes maior que a de uma microestrutura convencional do mesmo material. Portanto, existem contribuições adicionais além da distorção estrutural, como mencionado na literatura, que favorecem o aumento da condutividade desta microestrutura autotensionada. Esta contribuição adicional é atribuída à interface fibra monocristalina-matriz policristalina, isto é, ao filme epitaxial que cresceu na superfície da fibra durante a sinterização. Este efeito, se tecnologicamente trabalhado, pode reduzir a temperatura de operação da célula a combustível de alta temperatura para aproximadamente 550 °C usando um eletrólito compósito de fibra monocristalina.

3) compósitos heterogêneos policristalinos de 8YSZ-safira foram obtidos por compactação de pó 8YSZ com partículas grosseiras de safira. Neste sistema,

além da tensão estabelecida durante a sinterização devido à retração do compactado de partículas finas em torno das partículas grossas de safira, existe a diferença de coeficiente de expansão térmica das duas fases. Microestruturas altamente tensionadas foram obtidas. A condutividade do compósito foi 4 vezes maior que a microestrutura convencional da 8YSZ.

4) comparando o aumento de condutividade obtido para o compósito homogêneo 8YSZ com partículas de monocristais 8YSZ dispersas, 1,4 vezes, com o compósito heterogêneo 8YSZ com partículas de safira dispersas, 4 vezes, pode-se concluir que a microestrutura do compósito heterogêneo é muito mais tensionada. Esta característica pode ser observada durante o comportamento de amostras quando submetidas ao corte com disco diamantado.

5) os compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas 8YSZ-Al₂O₃ apresentaram condutividade elétrica 3 vezes superior à microestrutura convencional da 8YSZ. Medidas de parâmetro de rede mostraram que o filme cristalizou sobre tensão de tração o que é compatível com o incremento de condutividade.

Como conclusão geral, temos que microestruturas autotensionadas com 8YSZ como fase majoritária apresentam condutividade elétrica superior à obtida com a microestrutura convencional. Destaque deve ser feito ao compósito homogêneo matriz 8YSZ-fibra monocristalina 8YSZ orientada em cuja superfície cresceu um filme epitaxial criando uma interface peculiar de elevada condutividade iônica. Estes resultados se forem tecnologicamente trabalhados, podem viabilizar a redução da temperatura de operação da célula a combustível de óxido sólido para 580 °C.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1) compatibilizar a interface de compósitos heterôgeneos iônico-dielétrico na forma de fibras orientadas usando sol gel com outras composições químicas para garantir maior integridade mecânica.

2) variar a fração volumétrica da fase dispersa monocristalina iônica e dielétrica em matriz policristalina usando partículas de diferentes tamanhos e formatos.

3) usar micro e nanoengenharia de interfaces para aumentar a área superficial de novas interfaces sem aumentar consideravelmente a fração volumétrica da fase dispersa baseando-se, por exemplo, na obtenção de compósitos heterogêneos com fase dispersa na forma de esferas de superfície dielétrica preenchida com o mesmo material condutor iônico da matriz policristalina obtidas via sol-gel.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CONFERENCE OF THE PARTIES; “Durban platform for enhanced action (decision 1/CP.17) adoption of a protocol, another legal instrument, or an agreed outcome with legal force under the convention applicable to all parties – Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development.” 21^o session, **Framework convention on climate change**. United Nations. Paris, 30 November to 11 December, 2015.
- [2] STAMBOULI, A. B., TRAVERSA, E.; “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy.” **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol.6, pp. 433-455, 2002.
- [3] WELAYA, Y. M. A., MOSLEH, M., AMMAR, N. R.; “Thermodynamic analysis of a combined gas turbine power plant with a solid oxide fuel cell for marine applications.” **Int. J. Nav. Archit. Ocean Eng.**, pISSN: 2092-6970, eISSN: 2092-6790, vol. 5, pp. 529-545, 2013.
- [4] PALSSON, J., SELIMOVIC, A., SJUNNESSON, L.; “Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation.” **Journal of Power Sources**, vol. 86, Issues 1 – 2, pp. 442-448, 2000.
- [5] CHAN, S. H., HO, H. K., TIAN, Y.; “Multi-level modeling of SOFC-gas turbine hybrid system.” **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 28, Issue 8, pp. 889-900, 2003.
- [6] MOGENSEN, M., JENSEN, K. V., JORGENSEN, M. J., PRIMDAHL, S.; “Progress in understanding SOFC electrodes.” **Solid State Ionics**, vol. 150, pp. 123-129, 2002.
- [7] IVERS-TIFFÉE, E., WEBER, A., HERBSTTRITT, D.; “Materials and technologies for SOFC-components.” **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 21, pp. 1805-1811, 2001.
- [8] HUIJSMANS, J. P. P., VAN BERKEL, F. P. F., CHRISTIE, G. M.; “Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century.” **Journal of Power Sources**, vol. 71, Issues 1-2, pp. 107-110, 1998.
- [9] TARANCÓN, A.; “Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperature.” **Journal of Energies**, ISSN 1996-1073, vol. 2, pp. 1130-1150, 2009.
- [10] GARCIA-BARRIOCANAL, J., RIVERA-CALZADA, A., VARELA, M., SEFRIQUI, Z., IBORRA, E., LEON, C., PENNYCOOK, S. J., SANTAMARIA, J.; “Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ heterostructures.” **Science**, vol. 321, pp. 676-680, 2008.
- [11] UNITED NATIONS; “World population prospects: the 2015 revision, key findings and advance tables.” **Working Paper Nº ESA/P/WP. 241, Department of Economic and Social Affairs, Population Division**, pp. 1-66, 2015.
- [12] OLIVIER, J. G. J., JANSSENS-MAENHOUT, G., MUNTEAN, M., PETERS, J. A. H. W.; “Trends in global CO₂ emissions: 2013 Report.” **PBL Netherlands Environmental Assessment Agency – Institute for**

- Environment and Sustainability (IES) of the European Commission's Joint Research Centre (JRC)**, ISBN: 978-94-91506-51-2, pp. 1-64, 2013.
- [13] CHU, S., MAJUMDAR, A.; "Opportunities and challenges for a sustainable energy future" **Nature**, vol. 488, pp. 294-303, 2012.
- [14] ARMAROLI, N., BALZANI, V.; "Energy for a sustainable world: from the oil age to a sun-powered future." **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, ISBN: 978-3-527-32540-5, pp.1-353, 2011.
- [15] ANDÚJAR, J. M., SEGURA, F.; "Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries." **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [16] MEKHILEF, S., SAIDUR, R., SAFARI, A.; "Comparative study of different fuel cell technologies." **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, pp. 981-989, 2012.
- [17] ORMEROD, R. M.; "Solid oxide fuel cells." **Chemical Society Reviews**, vol. 32, pp. 17-28, 2003.
- [18] ZHU, H., KEE, R. J., JANARDHANAN, V. M., DEUTSCHMANN, O., GOODWIN, D. G.; "Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells." **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 152, Issue 12, pp. A2427-A2440, 2005.
- [19] AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E.; "Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações" **Química Nova**, vol. 30, Nº 1, pp. 189-197, 2007.
- [20] ELMER, T., RIFFAT, S. B.; "Fuel cell technologies for the domestic built environment applications: state of the art review." **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 42, pp. 913-931, 2015.
- [21] JACOBSON, A. J.; "Materials for solid oxide fuel cells" **Chemistry of Materials**, vol. 22, pp. 660-674, 2010.
- [22] FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R. "Materiais cerâmicos para células a combustível" **Cerâmica**, vol. 50, pp. 275-290, 2004.
- [23] SONG, C.; "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century" **Catalysis Today**, vol. 77, pp. 17-49, 2002.
- [24] MOGENSEN, M., LYBYE, D., BONANOS, N., HENDRIKSEN, P. V., and POULSEN, F. W. "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides" **Solid State Ionics**, vol. 174, pp. 279-286, 2004.
- [25] YAMAHARA, K., JACOBSON, C. P., VISCO, S. J., DE JONGHE, L. C.; "Influence of powders on ionic conductivity of polycrystalline zirconias", **Proc. Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII), The 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris-France, 27/04-02/05, 2003.**
- [26] MOGENSEN, M., SAMMES, N. M., TOMPSETT, G. A.; "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria." **Solid State Ionics**, vol. 129, pp. 63-94, 2000.
- [27] KHARTON, V. V., FIGUEREIDO, F. M., NAVARRO, L., NAUMOVICH, E. N.; KOVALEVSKY, A. V., YAREMCHENKO, A. A., VISKUP, A. P.,

- CARNEIRO, A., MARQUES, F. M. B., FRADE, J. R.; "Ceria-based materials for solid oxide fuel cells." **Journal of Materials Science**, vol. 36, Issue 5, pp. 1105-1117, 2001.
- [28] GOMES, E., MATHER, G. C., FIGUEREIDO, F. M., MARQUES, F. M. B.; "Microstructure and electrical properties of aluminium-substituted La(Sr)Ga(Mg)O_{3-δ}-based solid electrolytes." **Monatshefte für Chemie – Journal of Chemistry – Springer**, vol. 140, Issue 9, pp. 1041-1052, 2009.
- [29] KHARTON, V. V., MARQUES, F. M. B., ATKINSON, A.; "Transport properties of solid oxide electrolytes ceramics: a brief review." **Solid State Ionics**, vol. 174, Issue 1-4, pp. 135-149, 2004.
- [30] KREUER, K. D.; "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides." **Solid State Ionics**, vol. 125, pp. 285-302, 1999.
- [30] KREUER, K. D., PADDISON, S. J., SPOHR, E., SCHUSTER, M.; "Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology." **Chemical Review**, vol. 104, pp. 4637-4678, 2004.
- [31] MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., OMAR, S., BALANI, K.; "Progress in materials science selection for solid oxide fuel cell technology: a review." **Progress in Materials Science**, vol. 72, pp. 141-337, 2015.
- [32] KILNER, J. A., STEELE, B. C. H.; "Mass transport in anion-deficient fluorite oxides," **Nonstoichiometric Oxides**, Toft Sørensen, Academic Press, Nova York, Ed. 0, pp. 233-269, 1981.
- [33] ZHU, B., LIU, X., SUN, M., JI, S., SUN, J. "Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid oxide fuel cells." **Solid State Sciences**, vol. 5, pp. 1127-1134, 2003.
- [34] HOFFMANN, M., NICKEL, K. G., BERTHOLD, C.; "Ageing behavior of 3Y-TZP dental ceramics in water, acetic acid and orthophosphoric acid at 80 °C." **Geowissenschaften Master Thesis, Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Tübingen**, 2014.
- [35] AL-AMLEH, B., LYONS, K., SWAIN, M.; "Clinical trials in zirconia: a systematic review." **Journal of Oral Rehabilitation**, vol. 37, pp. 641-652, 2010.
- [36] MAMIVAND, M., ZAEEM, M. A., KADIRI, H. EI; "A review on phase field modelling of martensitic phase transformation." **Computational Materials Science**, vol. 77, pp. 304-311, 2013.
- [37] SHEU, T.-S., TIEN, T.-Y., CHEN, I.-W.; "Cubic-to-tetragonal (t') transformation in zirconia-containing systems." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 75, Issue 5, pp. 1108-1116, 1992.
- [38] MAMIVAND, M., ZAEEM, M. A., KADIRI, H. EI; "Effect of variant strain accommodation on the three-dimensional microstructure formation during martensitic: application to zirconia." **Acta Materiala**, vol. 87, pp. 45-55, 2015.
- [39] DEVILLE, S., GUÉNIN, G., CHEVALIER, J.; "Martensitic transformation in zirconia Part II. Martensitic growth." **Acta Materiala**, vol. 52, pp. 5709-5721, 2004.

- [40] MAMIVAND, M., ZAEEM, M. A., KADIRI, H. EI, CHEN, L.-Q.; "Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia." **Acta Materialia**, vol. 61, pp. 5223-5235, 2013.
- [41] MANESHIAN, M. H., BANERJEE, M. K.; "Reverse martensitic transformation in alumina-15 vol% zirconia nanostructured powder synthesized by high energy ball milling." **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 459, pp. 531-536, 2008.
- [42] BANSAL, G. K., HEUER, A. H.; "On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO₂): a metallographic evidence." **Acta Metallurgica**, vol. 20, Issue 11, pp. 1281-1289, 1972.
- [43] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K, UHLMANN, D. R, "Introduction to ceramics", **John Wiley & Sons, 2ª Edição, Nova York**, 1976.
- [44] LEE, R.-R., HEUER, A. H.; "In situ martensitic transformation in a ternary MgO-Y₂O₃-ZrO₂ alloy: I – transformation in tetragonal ZrO₂ grains" **Journal of American Ceramic Society**, vol. 71, Issue 71, pp. 694-700, 1988.
- [45] HANNINK, R. H. J., KELLY, P. M., MUDDLE, B. C.; "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 83, Issue 3, pp. 461-487, 2000.
- [46] BARSOUM, M., BARSOUM, M. W.; "Fundamentals of Ceramics." **CRC Pres – Series in Materials Science and Engineering**, ISBN: 9780750309028 – CAT# IP295, 2003.
- [47] HUI, S., ROLLER, J., YICK, S., ZHANG, X., DECÈS-PETIT, C., XIE, Y., MARIC, R., GHOSH, D; "A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes" **Journal of Power Sources**, vol. 172, Issue 2, pp. 493-502, 2007.
- [48] KRÖGER, F. A., VINK, H. J.; "Relations between the concentrations of imperfections in solids" **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 5, Issue 3, pp. 208-223, 1958.
- [49] KILNER, J. A.; "Defects and Conductivity in Ceria-based Oxides" **Chemistry Letters**, vol. 37, Nº 10, pp. 1012-1015, 2008.
- [50] M'PEKO, J.-C., SPAVIERI JR, D. L., DA SILVA, C. L., FORTULAN, C. A., DE SOUZA, D. P. F., DE SOUZA, M. F.; "Electrical properties of zirconia-alumina composites" **Solid State Ionics**, vol. 156, Issues 1-2, pp. 59-69, 2003.
- [51] FISCHER, W., MALZBENDER, J., BLASS, G., STEINBRECH, R.W.; "Residual stresses in planar solid oxide fuel cells" **Journal of Power Sources**, vol. 150, pp. 73-77, 2005.
- [52] YAKABE, H., BABA, Y., SAKURAI, T., YOSHITAKA, Y.; "Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs" **Journal of Power Sources**, Issues 1-2, vol. 135, pp. 9-16, 2003.
- [53] ARAKI, W., IMAI, Y., ADACHI, T.; "Mechanical stress effect on oxygen ion mobility in 8 mol% yttria stabilized electrolyte", **Journal of European Ceramic Society**, vol. 29, Issue 11, pp. 2275-2279, 2009.
- [54] ARAKI, W., ADACHI, T.; "Mechanical effect on oxygen mobility in yttria stabilized zirconia single crystal", **MRS Symposium Proceedings**, vol. R1041, pp. R03-02, 2008.

- [55] SUSUKI, K., KUBO, M., OUMI, Y., MIURA, R., TAKABA, H., FAHMI, A., CHATTERJEE, A., TERAISHI, K., MIYAMOTO, A.; "Molecular dynamics simulation of enhanced oxygen ion diffusion strained yttria-stabilized zirconia" **Applied Physics Letter**, vol. 73, N° 11, pp. 1052-1053, 1998.
- [56] ARAKI, W., ARAI, Y.; "Optimum strain state for oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia" **Solid State Ionics**, vol. 190, Issue 1, pp. 75-81, 2011.
- [57] ARAKI, W., ARAI, Y.; "Oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia subjected to uniaxial stress", **Solid State Ionics**, vol. 181, Issues 8-10, pp. 441-446, 2010.
- [58] KUSHIMA, A., YILDIZ, B.; "Oxygen ion diffusivity in strained yttria: where is the fastest strain?" **Journal of Materials Chemistry**, vol. 20, pp. 4809-4819, 2010.
- [59] MACDONALD, J. R., JOHNSON, W. B.; "Fundamentals of impedance spectroscopy" **Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems**, Ed. John Wiley & Sons, pp. 1-26, 1987.
- [60] BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J. R., "Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications" **Wiley-Interscience**, 2nd Edition, ISBN: 978-0-471-64749-2, pp. 1-616, 2005.
- [61] ABRAM, E. J., SINCLAIR, D. C., WEST, A. R.; "A Strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics: doped lanthanum gallate" **Journal of Electroceramics**, vol. 10, pp. 165-177, 2003.
- [62] GRZEBIELUCKA, E. C.; DE SOUZA, D. P. F.; "Efeito do $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, com $0 \leq x \leq 2$, na sinterização e condutividade elétrica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ " **PhD Thesis, PPGCEM-UFSCar**, São Carlos, 2014.
- [63] KIM, S., FLEIG, J., MAIER, J.; "Space charge conduction: simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria" **Physical Chemistry**, vol. 5, pp. 2268-2273, 2003.
- [64] CAHN FRS, R. W., LIFSHIN, E.; "Concise encyclopedia of materials characterization." **Pergamon Press**, ISBN 0-08-040603-3, Nova York, , 1983.
- [65] LONG, D. A.; "Raman spectroscopy." **McGraw-Hill**, Nova York, 1977.
- [66] GRASSELLI, J. G., SNAVELY, M. K., BULKIN, B. J.; "Chemical application of Raman spectroscopy." **Wiley**, Nova York, 1981.
- [67] CLARK, R. J. H., HESTER, R. E.; "Advances in infrared and Raman spectroscopy." vols. 1-11. **Wiley**, Nova York, 1976-1984.
- [68] SIESLER, H. W., HOLLAND-MORITZ, K., DEKKER, M.; "Infrared and Raman spectroscopy of polymers." **Wiley**, Nova York, pp. 1-389, 1980.
- [69] SLOANE, H. J.; "The technique of Raman spectroscopy: a state-of-the-art comparison to infrared." **Application Spectroscopy**, vol. 25, pp. 430-439, 1971.
- [70] NAUMENKO, A. P., BEREZOVSKA, N. I., BILYI, M. M., SHEVCHENKO, O. V.; "Vibrational analysis and Raman spectra of tetragonal zirconia" **Physics and Chemistry of Solid State**, ISSN: 1729-4428, vol. 9, N° 1: pp. 121-125, 2008.
- [71] PAUL, A., VAIDHYANATHAN, B., BINNER, J.; "Micro-Raman spectroscopy of indentation induced phase transformation in

- nanozirconia ceramics. **Advances in Applied Ceramics**, vol. 110, Issue 2, pp. 114-119, 2011.
- [72] ANDRETTA, M. R. B., HERNANDES, A., "Laser-heated pedestal growth of oxide fibers, In: DHANARAJ, G., BYRAPPA, K., PRASAD, V., DUDLEY, M.; "Springer handbook of crystal growth." **Springer Berlin Heidelberg**, ISBN: 978-3-540-74761-1, pp. 393-432, 2010.
- [73] MAXWELL, G., PONTING, B., SOLEIMANI, N., GEBREMICHAEL, E.; "Single crystal fibers for higher-power lasers." **International Society for Optics and Photonics**, doi: 10.1117/2.1201401.005298, pp. 1-3, 2014.
- [74] PEREIRA, A. A., CONRADO, A. R. M., BOEHSA, L., GUESSER W. L., SOARESD, B. A., ACHETED, C. A., ANDRADE, C. L. F.; "TEM characterization of the tribolayer formed on self-reinforced β -Si₃N₄-based cutting tool during turning of grey cast iron FC25, **Proceddings LnNano**, em vias de submissão, pp.1-32, 2016.
- [75] VILADOT, D., VÉRON, M., GEMMI, M., PEIRÓS, F., PORTILLO, J., ESTRADÉS, S., MENDONZA, J., LLORCA-ISERN, N., NICOPOULOS, S.; "Orientation and phase mapping in the transmission electron microscope using precession-assisted diffraction spot recognition state-of-the-art results." **Journal of Microscopy**, vol. 252, Issue 1, pp. 23-34, 2013.
- [76] BARMAK, K.; "Orientation mapping in the transmission electron microscope (OM-TEM)." In: **MRSEC summer school of the mesoscale interface mapping project (MIMP)**, CMU, Pittsburg, 2010.
- [77] ZAEFFERER, S.; "A critical review of orientation microscopy in SEM and TEM. **Crystallographica Research Technologies**, vol. 46, Issue 6, pp. 607-628, 2011.
- [78] RAUCH, E. F., DIPOY, L.; "Rapid diffraction patterns identification through template matching." **Archives of Metallurgy and Materials**, vol. 50, pp. 87-89, 2005.
- [79] RAUCH, E. F.; "Automatic Crystal Orientation and Phase Mapping in TEM by Precession Diffraction." In: **Microscopy and Analysis**, N° 93, pp. S5-S8, 2008.
- [80] RAUCH, E. F., BARMAK, K., GANESH, J. K., FERREIRA, P. J., DARBAL A., CHOI, D., SUN, T., YAO, B., COFFEY, K. R., NICOPOULOS, S.; "Automated crystal orientation and phase mapping for thin film applications by transmission electron microscopy." **Microscopy and Microanalysis**, vol.17, pp. 1086-1087, 2011.
- [81] BÉCHÉ, A., CLÉMENT, L., ROUVIÈRE, J. -L.; "Improved accuracy in nano beam electron diffraction. Journal Physics, In: **106th International Conference on Microcopy of Semiconducting Materials**, Conference Series 209. 012063, pp. 1-5, 2010.
- [82] RAHAMAN, M. N.; "Ceramics Processing." **University of Missouri-Rolla, USA, CRC Press Taylor & Francis Group LLC**, ISBN 0-8493-7285-2, 2007.
- [83] HILLERT, M.; "On the theory of normal and abnormal grain growth." **Acta Metallurgica**, vol. 13, pp. 227-238, 1965.

- [84] ROLLET, A. D., SROBOVITZ, D. J., ANDERSON, M. P.; "Simulation and theory of abnormal grain growth – anisotropic grain boundary energies and mobilities." **Acta Metallurgica**, vol. 37, pp. 1227-1240, 1989.
- [85] YANG, W., CHEN, L.-Q., MESSING, G. L.; "Computer simulation of anisotropic grain growth." **Materials Science and Engineering**, vol. 195, pp. 179-185, 1995.
- [86] KUNAVER, U., KOLAR, D.; "Three-dimensional computer simulation of anisotropic grain growth in ceramics." **Acta Materiala**, vol. 46, Issue 13, pp. 4629-4640.
- [87] HARMER, M. P., "A history of the role of MgO in the sintering of α -Al₂O₃. **Ceramics Transactions**, vol. 7, pp. 13-49, 1990.
- [88] HANDWERKER, C. A., DYNYS, J. M., CANNON, R. M., COBLE, R. L.; "Dihedral angles in magnesia and alumina: distributions from surface thermal grooves." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 73, pp. 1371-1377, 1990.
- [89] KAYSSER, W. A., SPRISLER, M., HANDWERKER, C. A., BLENDALL, J. E.; "Effect of liquid phase on the morphology of grain growth in alumina." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 70, pp. 339-343, 1987.
- [90] SONG, H., COBLE, R. L.; "Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 73, pp. 2077-2085, 1990.
- [91] BECHER, P. F.; "Microstructural design of toughened ceramics." **Journal of Ceramics Society**, vol. 74, pp. 255-269, 1991.
- [92] CAO, J. J., MOBERLY-CHAN, J. J., DE JONGHE, L. C., GILBERT, C. J., RITCHIE, R. O.; "In situ toughened silicon carbide with Al-B-C addition." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 79, pp. 461-469, 1996.
- [93] HUANG, T., RAHAMAN, M. N., MAH, T.-I., PARTHASARATHAY, T. A.; "Effect of SiO₂ and Y₂O₃ additives on the anisotropic grain growth of dense mullite." **Journal of Materials Research**, vol. 15, pp. 718-726, 2000.
- [94] HORN, J. A., ZHANG, S. C., SELVARAJ, U., MESSING, G. L., TROLIER-MCKINSTRY, S.; "Templated grain growth of textured bismuth titanate." **Journal American Ceramic Society**, vol. 82, pp. 921-926, 1999.
- [95] PATWARDHAN, J. S.; "Texture and grain alignment in piezoelectric bismuth titanate ceramics." **M.Sc. Thesis, University of Missouri-Rolla**, Rolla, MO, 2000.
- [96] YAMAMOTO, T., SAKUMA, T.; "Fabrication of barium titanate single crystals by solid state grain growth." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 77, pp. 1107-1109, 1994.
- [97] LI, T., SCOTCH, A. M.; CHAN, H. M., HARMER, M. P., PARK, S., SHROUT, T. R.; "Single crystals of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-35%mol PbTiO₃ from polycrystalline precursors." **Journal of American Ceramic Society**, vol. 81, pp. 244-248, 1998.

- [98] LEE, J.-H., MORI, T., LI, J.-G., IKEGAMI, T., TAKENOUCI, S.; "Impedance spectroscopy estimation of inter-granular phase distribution in 15 mol% calcia-stabilized zirconia/alumina composites." **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 21, pp 13-17, 2001.
- [99] VARANASI, C., JUNEJA, C., CHEN, C., KUMAR, B.; "Electrical conductivity enhancement in heterogeneously doped scandia-stabilized zirconia." **Journal of Power Sources**, vol. 147, pp. 128-135, 2005.
- [100] BECKEL, D., BIEBERLE-HÜTTER, A., HARVEY, A., INFORTUNA, A., MUECKE, U. P., PRESTAT, M., RUPP, J. L. M., GAUCKLER, L. J.; "Thin films for micro solid oxide fuel cells." **Journal of Power Sources**, vol. 173, pp. 325-345, 2007.
- [101] FREUND, L. B., SURESH, S.; "Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution." **Handbook Cambridge University Press**, ISBN: 9780521529778, **Cambridge**, 2003.
- [102] NANDASIRI, M. I.; "Engineered interfaces and nano-scale thin films for solid oxide fuel cell electrolytes." **PhD Thesis, Western Michigan University, USA**, pp. 1-120, 2013.
- [103] HEGDE, M. S.; "Epitaxial oxide thin films by pulsed laser deposition: retrospect and prospect." **Journal of Chemistry Science**, vol. 113, N° 5 & 6, pp. 445–458. 2001.
- [104] HIDALGO, H., THOMANN, A.-L., LECAS, T., VUILLET, J., WITTMAN-TENEZE, K., DAMIANI, D., MILLON, E., BRAULT, P.; "Optimization of DC reactive magnetron sputtering deposition process for efficient YSZ electrolyte thin film SOFC." **Fuel Cells, Wiley-VCH Verlag**, vol.13, pp. 279-288, 2013.
- [105] GELFOND, N. V., BOBRENOK, O. F., PREDTECHENSKY, M. R., MOROZOVA, N. B., ZHERIKOVA, K. V., IGUMENOV, I. K.; "Chemical vapor deposition of electrolyte thin films based on yttria-stabilized zirconia." **Inorganic Materials**, vol.45, Issue 6, pp. 659-665, 2009.
- [106] HABERMEIR, H.-U.; "Thin films of perovskite-type complex oxides." **Materials Today**, vol. 10, Issue 10, pp. 34–43, 2007.
- [107] MORI, D., OKA, H., SUZUKI, Y., SONOYAMA, N., YAMADA, A., KANNO, R., SUMIYA, Y., IMANISHI, N., TAKEDA, Y.; "Synthesis, structure, and electrochemical properties of epitaxial perovskite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ film on YSZ substrate." **Solid State Ionics**, vol. 177, Issues 5–6, pp. 535–540, 2006.
- [108] AZAD, S., MARINA, O. A., WANG, C. M., SARAF, L., SHUTTHANANDAN, V., McCREADY, D. E., EI-AZAB, A., JAFFE, J. E., ENGELHARD, M. H., PEDEN, C. H. F., THEVUTHASAN, S.; "Nanoscale effects on ion conductance of layer-by-layer structures of gadolinia-doped ceria and zirconia." **Applied Physical Letters**, vol. 86, Issue 13, pp.131906–131909, 2005.
- [109] XIA, X.-L., OUYANG, J.-H., LIU, Z.-G.; "Electrical properties of gadolinium–europium zirconate ceramics." **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 93 Issue 4, pp. 1074–1080, 2010.
- [110] KORTE, C., PETERS, A., JANEK, J., HESSE, D., ZAKHAROV, N.; "Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices – the semicoherent multilayer system YSZ ($\text{ZrO}_2+9.5$ mol%

- Y₂O₃/Y₂O₃.” **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 10, Issue 3, pp. 4623–4635, 2008.
- [111] KORTE, C., SCHICHTTEL, N., HESSE, D., JANEK, J.; “Influence of interface structure on mass transport in phase boundaries between different ionic materials.” **Monatshefte für Chemie**, vol. 140, Issue 9, pp. 1069–1080, 2009.
- [112] SCHICHTTEL, N., KORTE, C., HESSE, D., JANEK, J.; “Elastic strain at interfaces and its influence on ionic conductivity in nanoscaled solid electrolyte thin films-theoretical considerations and experimental studies.” **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol 11, Issue 17, pp. 3043–3048, 2009.
- [113] PETERS, A., KORTE, C., HESSE, D., ZAKHAROV, N., JANEK, J.; “Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices-the multilayer system CSZ (ZrO₂+CaO)/Al₂O₃.” **Solid State Ionics**, vol. 178, Issue 1-2, pp. 67-76, 2007.
- [114] SILLASSEN, M., EKLAND, P., PRYDS, N., JOHNSON, E., HELMERSSON, U., BØTTIGER, J.; “Low-temperature superionic conductivity in strained yttria-stabilized zirconia.” **Advanced Functional Materials**, vol. 20, Issue 13, pp. 2071-2076, 2010.
- [115] GUO, X.; Comment on “Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ heterostructures”. **Science**, vol. 324, Issue 5926, pp. 465, 2009.
- [116] GARCIA-BARRIOCANAL, J., RIVERA-CALZADA, A., VARELA, M., SEFRIQUI, Z., IBORRA, E., LEON, C., PENNYCOOK, S. J., SANTAMARIA, J.; Response to comment on “Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ heterostructures”. **Science**, vol. 324, Issue 5926, pp. 465, 2009.
- [117] XU, X., XIA, C., HUANG, S., PENG, D.; “YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs” **Ceramics International**, vol. 31, Issue 8, pp. 1061–1064, 2005.
- [118] KAKIHANA, M., “Invited review sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides.” **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 6, Issue 1, pp. 7-55, 1996.
- [119] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W.; “Sol-Gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing.” **Academic Press**, ISBN-13: 978-0121349707 ISBN-10: 0121349705, 1st Edition, Nova York, pp. 1-462, 1990.
- [120] PAN, Y., ZHU, J. H., HU, M. Z., PAYZANT, E. A., “Processing of YSZ thin films on dense and porous substrates.” **Surface and Coatings Technology**, vol. 200, Issues 5-6, pp. 1241-1247, 2005.
- [121] LAKISA, S. M., LOPATO, L. M.; “Stable and metastable phase relations in the system alumina–zirconia–yttria.” **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 80, Issue 4, pp. 893–902, 1997.
- [122] RIETVELD, H. M.; “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.” **Journal of Applied Crystallography**, vol. 2, Issue 2, pp. 65–71, 1969.
- [123] GRIFFITH, A. A.; “The phenomena of rupture and flow in solids.” **Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series**

- A, **Containing Papers of Mathematical of Physical Character**, vol. 221, pp. 163-193, 1921.
- [124] KAINUMA, Y.; “The theory of Kikuchi patterns.” **Acta Crystallographica**, vol. 8, pp. 247-257, 1955.
- [125] GUO X., DING, Y.; “Grain Boundary Space Charge Effect in Zirconia.” **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 151, Issue 1, pp. J1-J7, 2004.
- [126] IKEDA, S., SAKURAI, O., UEMATSU, K., MIZUTANI, N. KATO, M.; “Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals.” **Journal of Materials Science**, vol. 20, Issue 12, pp. 4593-4600, 1985.
- [127] GOULART, C.; “Obtenção por colagem de fita aquosa de elétrolitos planos de zircônia estabilizada com ítria.” **M.Sc. Thesis, PPGCEM-UFSCar**, São Carlos, 2016.
- [128] ARAKI, W., KURIBARA, M., ARAI, Y.; “Effect of uniaxial stress on ionic conductivity of 14 mol%-yttria-stabilized zirconia single crystal.” **Solid State Ionics**, vol. 193, Issue 1, pp. 5–10, 2011.
- [129] HEUER, A. H., RÜHLE, M.; “Overview N° 45: on the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO₂).” **Acta Metallurgica**, vol. 33, Issue 12, pp. 2101-2112, 1985.
- [130] SCOTT, H.; “Yttria-zirconia delta phase.” **Acta Crystallographica B**, vol. B33, pp. 281-282, 1977.
- [131] PERILLO, P. M., RODRÍGUEZ, D. F.; “Anodization growth of self-organized ZrO₂ nanotubes on zircaloy-4. Evaluation of the photocatalytic activity.” **Revista Materia**, vol. 20, N° 3, pp.627-635, 2015.
- [132] HUNTER, B. A., HOWARD, A. C. J., KIM, D.-J.; “Neutron diffraction study of tetragonal zirconias containing tetravalent dopants.”, **Australian Journal of Physics**, vol. 51, pp. 539–545, 1998.
- [133] FERREIRA, F. F., GRANADO, E., CARVALHO Jr., W., KYCIA, S.W., DANELE, B., DROPPA, R.; “X-ray powder diffraction beamline at D10Bof LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite.” **Journal of Synchrotron Radiation**, vol. 13, pp. 46-53, 2006.
- [134] 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 ZrO₂-YO_{1.5} solid solutions.”, **Acta Crystallographica**, vol. B50, 663-672, 1994.
- [135] DEVILLE, S., GUÉNIN, G., CHEVALIER, J.; “Martensitic transformation in zirconia Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief.” **Acta Materialia**, vol. 52, Issue 19, pp. 5697–5707, 2004.
- [136] BARATTO, A. C., DAMASCENO, J. C., ALVES, J. A. P., FILHO, J. T., COUTO, P. R. G., OLIVEIRA, S. P.; “Avaliação de dados de medição – guia para a expressão de incerteza de medição.” **Tradução do JCGM**, vol.100, pp. 1-138, 2008.
- [137] DOBROVINSKAYA, E. R., LYTVYNOV, L. A., PISHCCHIK, V.; “Properties of sapphire.” Part of the series Micro and Opto Electronic Materials, Structures and Systems, **Springer Science – Business Media – LLC**, pp. 55-176, 2009.

APÊNDICE A

Na Figura A.1, Figura A.2 e Figura A.3 são apresentados os fluxogramas de obtenção e caracterização dos compósitos estudados neste trabalho.

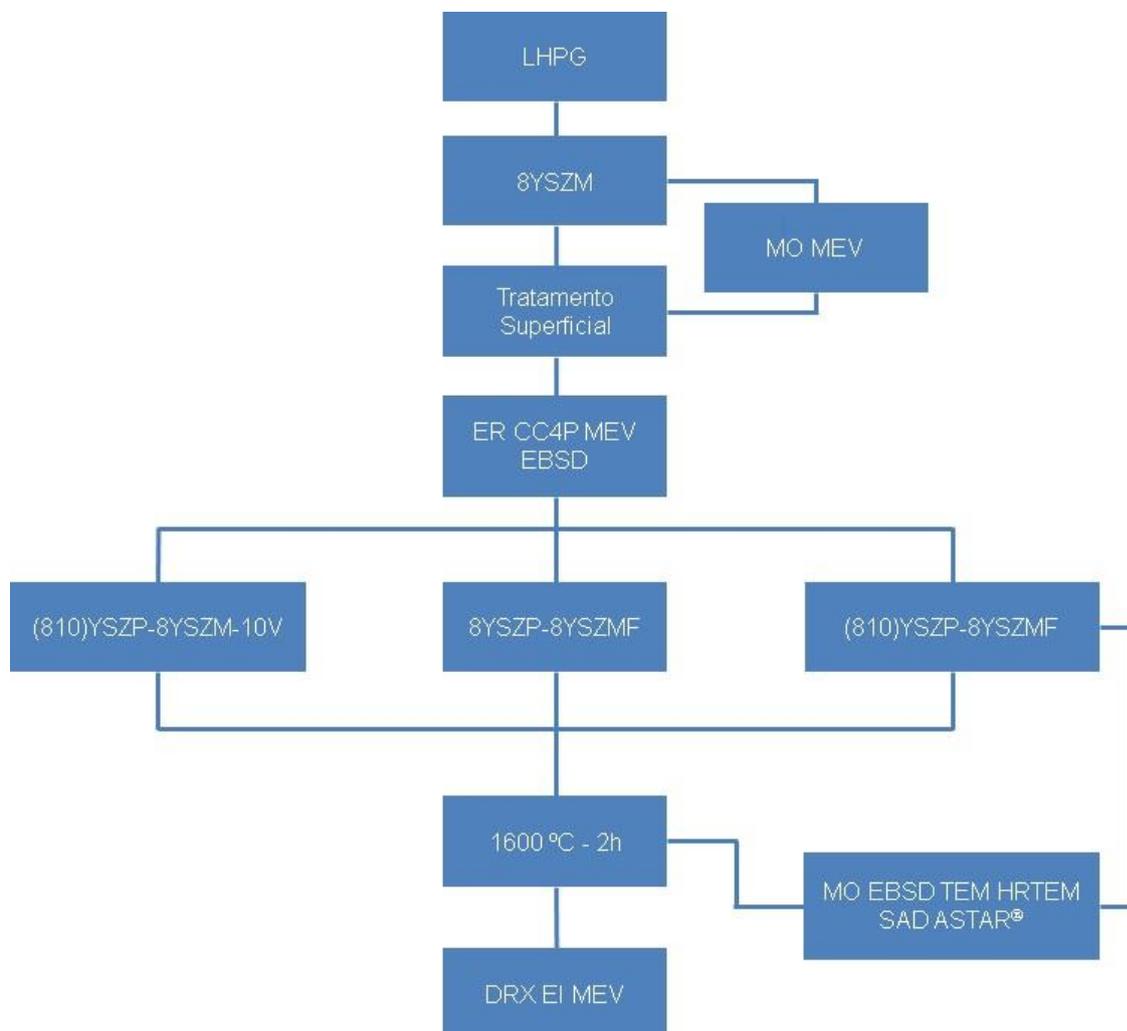


Figura A.1 Fluxograma resumindo as etapas de obtenção e caracterização dos compósitos homogêneos.

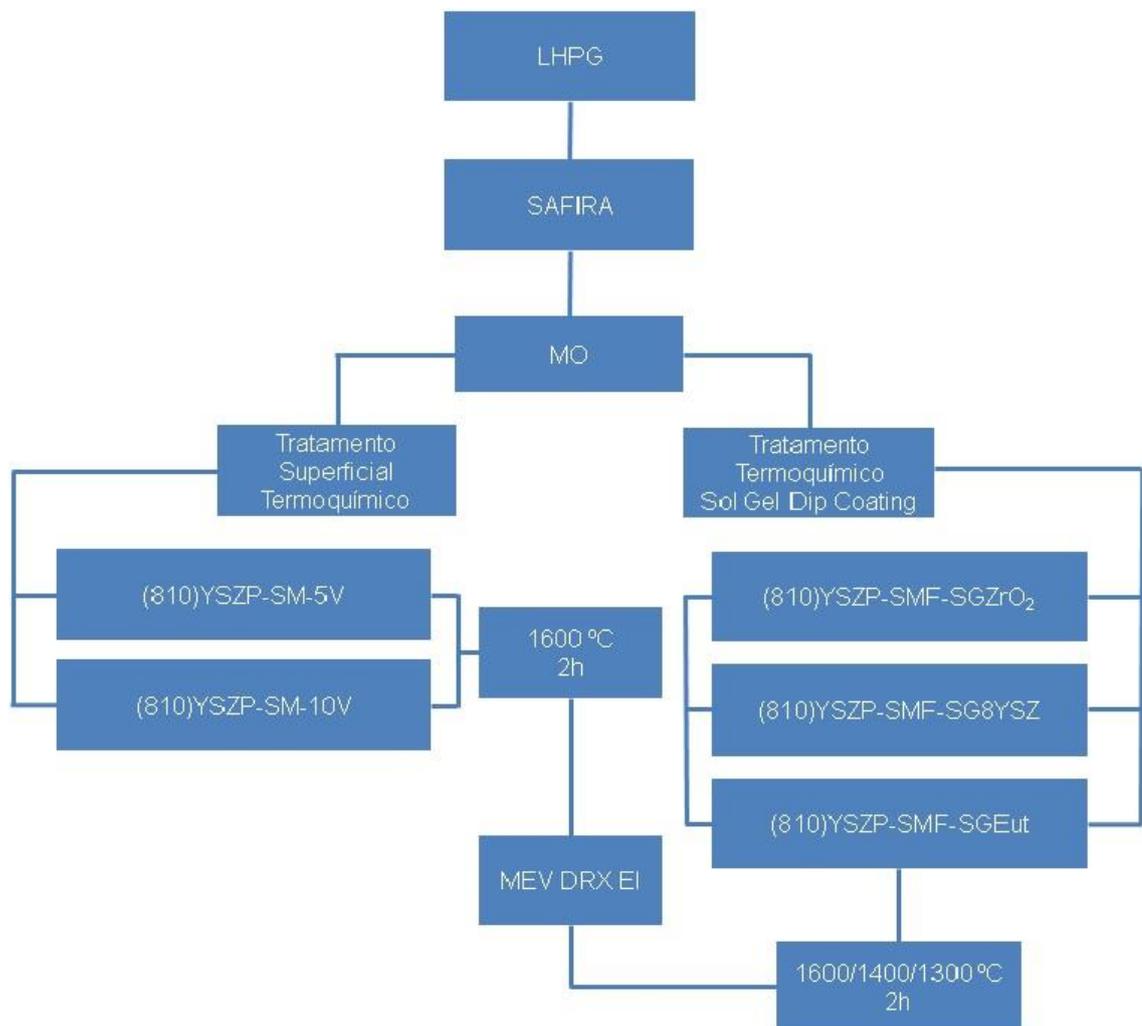


Figura A.2 Fluxograma resumindo as etapas de obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos.

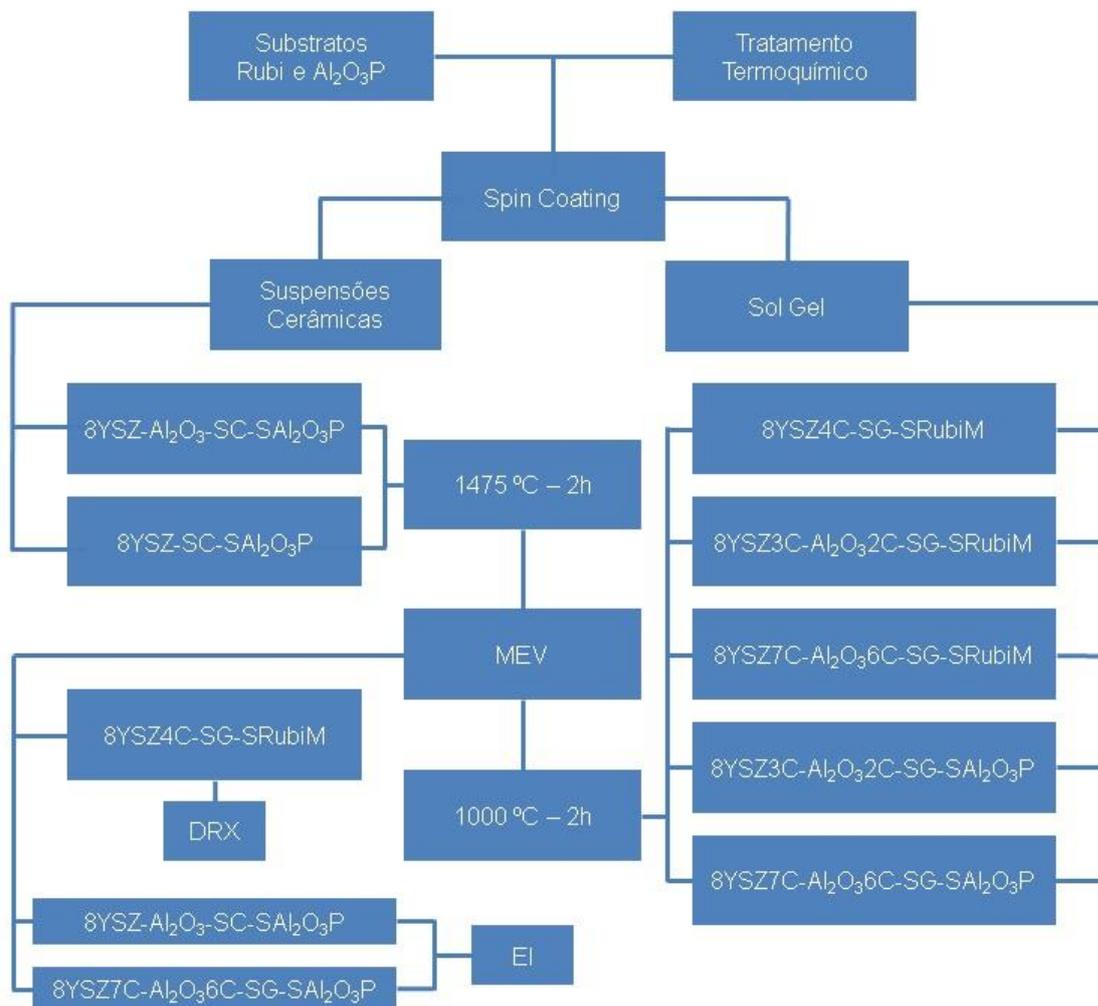


Figura A.3 Fluxograma resumindo as etapas de obtenção e caracterização dos compósitos heterogêneos na forma de filmes multicamadas.

Na Figura A.4 são apresentados desenhos esquemáticos da obtenção de micrografias de superfície polida e de fratura em um mesmo corpo de prova. O corpo de prova do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C por 2 horas apresentada na Figura 5.47 foi polido e atacado termicamente a 1500 °C durante 6 minutos. Em seguida, o mesmo corpo de prova foi fraturado expondo simultaneamente ambas faces polida e de fratura.

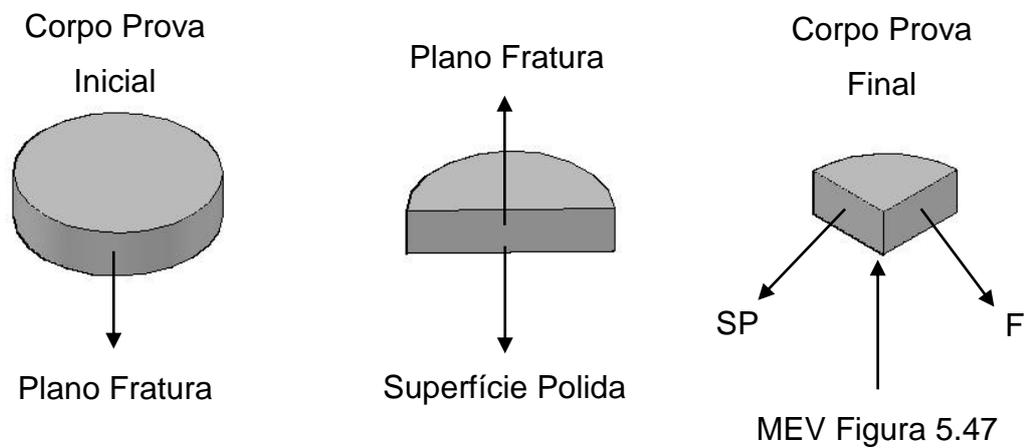


Figura A.4 Desenho esquemático da micrografia da Figura 5.47 mostrando o corpo de prova final do compósito (810)YSZP-SM-5V sinterizado a 1600 °C por 2 horas para aquisição simultânea de imagens de MEV da superfície polida (SP) e de fratura (F).