

ESTUDOS SOBRE A DENSIFICAÇÃO E A CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE GRÃOS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA DOPADAS COM ÍTRIA¹

Taisa Eva Fuziger Gutierrez²
 José Geraldo de Melo Furtado³
 Roberto Furtado⁴
 Raquel Furtado⁴
 Rodrigo Dias⁵
 Roberta Martins de Santana⁵
 Glaucio Rigueira⁶

Resumo

Este trabalho tem por objetivo apresentar resultados originais que relacionam a densificação e o crescimento de grão de cerâmicas 8ZEI (zircônia dopada com 8% molar de ítria). As amostras foram produzidas a partir de pós quimicamente sintetizados e a caracterização foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura, métodos dilatométricos e espectroscopia de impedância. Os resultados indicaram que cerâmicas com elevado grau de densificação podem ser produzidas sob condições controladas que proporcionam a eliminação de porosidade sem acentuado crescimento de grão e as energias de ativação para os processos envolvidos foram determinadas.

Palavras-chave: Zircônia; ZEI; Condutores iônicos; Cerâmicas eletrônicas.

STUDIES ON THE DENSIFICATION AND GRAIN GROWTH KINETIC OF YTTRIA DOPED ZIRCONIA CERAMICS

Abstract

This paper aims to present original results that relate the densification and grain growth of 8YSZ ceramics (8 mol% yttria doped zirconia). The samples were produced from powders chemically synthesized and the characterization was performed by scanning electron microscopy, dilatometric methods and impedance spectroscopy. The results show that ceramics with high densification can be produced under controlled conditions that provide the elimination of porosity without severe grain growth and the activation energies for the involved processes were determined.

Key words: Zirconia; YSZ; Ionic conductors; Electroceramics.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² M.Sc., Pesquisadora, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, taisa_fuziger@yahoo.com.br

³ D.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

⁴ Graduando, Universidade Federal de Juiz de Fora

⁵ Graduando, Técnico, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

⁶ M.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas de zircônia (ZrO_2) estabilizada com ítria (Y_2O_3) possuem propriedades de eletrólito sólido^(1,2) e, atualmente, constituem o tipo mais comum de eletrólito empregado em células a combustível de óxido sólido (CaCOS) e, neste caso, o eletrólito é essencialmente um denso filme cerâmico de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (ZE8I).^(3,4)

Células a combustível constituem-se numa forma limpa, silenciosa e eficiente de geração de energia mediante a oxidação eletroquímica de combustíveis como hidrogênio, gás natural, etanol ou outros hidrocarbonetos. Trata-se de um dispositivo eletroquímico - que consiste, essencialmente, de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito - em que um combustível e um agente oxidante reagem (intermediados pelo processo de condução iônica no eletrólito), convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica. O combustível, alimentado ao anodo, é oxidado, e o agente oxidante (comumente ar ou oxigênio puro), alimentado ao catodo, é reduzido. Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, constituindo um fluxo de corrente elétrica; os íons produzidos no anodo são conduzidos, através do eletrólito, para o catodo, onde ocorre a redução catódica com a consequente formação de água.⁽⁵⁾

As CaCOS, um dos tipos de célula a combustível, operam em altas temperaturas ($650^{\circ}C - 1.000^{\circ}C$), possibilitando a reforma interna dos combustíveis primários e alcançando elevada eficiência. Contudo, também em função das altas temperaturas de operação, os materiais constituintes das CaCOS estão sujeitos às mais severas condições de operação e, ainda assim, precisam apresentar elevados desempenhos e durabilidade adequada para as diversas aplicações; o que não apenas impõe grandes restrições à seleção desses materiais, como também, consequentemente, vinculam-se aos atuais elevados custos da tecnologia CaCOS.^(5,6) Dessa forma, é intensa a pesquisa e desenvolvimento de materiais para sistemas de CaCOS, no sentido de obtê-los de forma menos onerosa e com características relevantes otimizadas. A Figura 1 apresenta, esquematicamente, um sistema de CaCOS, onde se destaca a posição central do eletrólito.

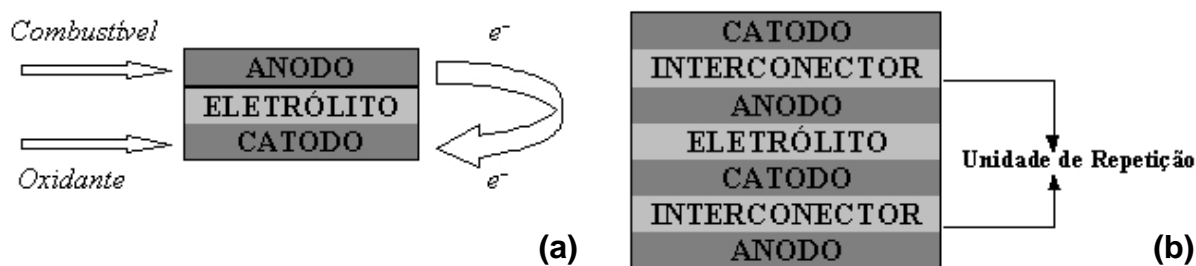


Figura 1. (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível; (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS).

Os eletrólitos da CaCOS devem possuir elevada densificação (reduzida porosidade), estabilidade em atmosferas redutora e oxidante, alta condutividade iônica e muito baixa (idealmente nula) condutividade eletrônica, além de propriedades termomecânicas apropriadas ao longo da faixa de temperatura de operação da célula a combustível, principalmente no que diz respeito à compatibilidade de coeficiente de expansão térmica com os demais componentes da CaCOS. A mais de

três décadas a zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (ZE8I), com estrutura do tipo fluorita, tem sido o material mais empregado como eletrólito de CaCOS.⁽³⁾ Desde então, a configuração mais estudada para a CaCOS (suportada no eletrólito) implicava ter este componente com espessura da ordem de 200 μm e, com isso, a temperatura de operação típica é da ordem de 1.000°C, para que se possa ter condutividade iônica adequada para aplicações. Contudo, desde meados da década de 1990, existe a tendência tecnológica de redução da temperatura de operação das CaCOS, procurando-se contornar o aumento indesejado da resistência elétrica do eletrólito (devido à redução da temperatura) mediante o emprego de eletrólitos de menor espessura (tipicamente da ordem de 1 μm a 5 μm). Atualmente, a faixa de temperatura mais enfatizada para operação das CaCOS é de 700°C-850°C, abrindo perspectivas para utilização de interconectores metálicos, que podem substituir com vantagens os interconectores cerâmicos e permitindo a redução de tamanho do sistema, além de reduzir os custos de produção do dispositivo.^(7,8)

Em células a combustível de alta temperatura de operação, como a CaCOS, a cinética de reação nos eletrodos é relativamente alta e as perdas elétricas, com conseqüente redução de desempenho e de eficiência, são atribuídas principalmente a vazamentos de gases através do eletrólito, oriundos de fatores como selagem ineficiente, ocorrência de microtrincas no eletrólito, baixa condutividade iônica ou condutividade eletrônica parcial. Todos esses aspectos estão, portanto, relacionados à existência de porosidades na microestrutura do eletrólito cerâmico da CaCOS ou na junção deste com o selante vitrocerâmico comumente empregado, bem como nas interfaces com o anodo e o catodo. Dessa forma, a obtenção do eletrólito altamente denso se constitui num objetivo fundamental das atividades de pesquisa e desenvolvimento na área de células a combustível de óxido sólido e tem sido perseguido desde os métodos de síntese dos pós (que influenciam fortemente suas características granulométricas), passando-se pelo desenvolvimentos de métodos de conformação mais adequados para a produção de filmes finos, tais como colagem de fita (*tape casting*), deposição eletroquímica de vapor (*electrochemical vapor deposition*) e impressão sobre tela ou serigrafia (*screen printing*), e culminando nos estudos de sinterização destes eletrólitos, onde o estabelecimento e otimização do trinômio temperatura-tempo-atmosfera tem um papel fundamental^(6, 8). Muitos trabalhos têm mostrado que a condutividade iônica da ZE8I pode ser incrementada mediante a preparação de filmes policristalinos com tamanhos de grão em escala nanométrica ou submicrométrica.⁽⁹⁻¹²⁾ Nesse sentido, e considerando-se o atendimento aos requisitos supracitados que o eletrólito deve satisfazer, torna-se importante conhecer os processos de densificação e crescimento de grãos que fundamentalmente determinam a microestrutura do eletrólito e, portanto, condicionam seu desempenho eletroquímico.

Nesse contexto, o presente trabalho investiga estes processos de crescimento de grãos e de densificação de eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com ítria (ZE8I) obtidos a partir de pós preparados pelo método de combustão à base de glicina e nitratos metálicos e pelo processo convencional de mistura de óxidos, bem como seus efeitos sobre a condutividade iônica do eletrólito sólido consolidado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de ZE8I foram preparados pelos métodos de combustão à base de glicina e por mistura de óxidos. No primeiro caso, os reagentes precursores e fontes de cátions metálicos empregados foram os nitratos de zircônio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) e de ítrio

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Como agente redutor (combustível) foi utilizado a glicina. Os nitratos precursores foram misturados nas proporções adequadas em uma cápsula de porcelana e em seguida foi adicionado pequena quantidade de água para promover homogeneização. A mistura foi aquecida em uma placa de aquecimento até a temperatura de aproximadamente $150^\circ C$ para a remoção da água com conseqüente formação de um gel. Em seguida, glicina foi adicionada à mistura em quantidade específica e estequiométrica (de 0,5:1, razão entre a glicina e óxidos metálicos), sendo então a cápsula inserida em um forno mufla a temperatura de $600^\circ C$, onde a reação de combustão ocorreu rapidamente, possibilitando a formação de compostos homogêneos e nanocristalinos. Os frágeis aglomerados de pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata e, em seguida, calcinados sob fluxo de ar ($600^\circ C$, 3h). Para a preparação pelo método de mistura de óxidos, os óxidos de ítrio e zircônio foram pesados em balança analítica na composição adequada. A moagem e homogeneização foram realizadas em meio úmido (álcool isopropílico), num moinho de bolas, utilizando-se corpos moedores de zircônia. Os pós obtidos foram calcinados sob as mesmas condições utilizadas para aqueles sintetizados pelo método glicina-nitrato.

Com os respectivos pós foram confeccionadas finas pastilhas (0,5 mm de espessura) para determinação da condutividade iônica (eletro metro Keithley 614). Para tanto as amostras foram sinterizadas ($1.320^\circ C$ - $1.500^\circ C$, 2h), polidas e prata foi depositada para formação dos eletrodos após tratamento térmico a $600^\circ C$ por 20 minutos. Os pós cerâmicos obtidos também passaram por caracterização por difração de raios-X (DRX, PANalytical X'Pert PRO, radiação $Cu K\alpha / \lambda = 1.541806\text{\AA}$, filtro de Ni, na faixa de 20° a 100°). Os tamanhos de cristalito foram calculados a partir dos resultados de difração de raios-X mediante o uso do método de Scherrer. Para os estudos de densificação a sinterização dos compactos cerâmicos foi efetuada em termodilatômetro (Netzsch STA 402/409E) até $1.550^\circ C$ sob ar atmosférico e com taxa de aquecimento de $3^\circ C/\text{min}$. Os resultados obtidos da contração linear em função da temperatura foram usados para correlacionar a taxa normalizada de densificação ($(1/\rho)d\rho/dt$) – onde ρ é a densidade instantânea e t é o tempo – e o grau de densificação (densidade relativa) a partir das respectivas densidades teóricas dos sistemas estudados. A análise da cinética de densificação a partir dos resultados de dilatométrica foi efetuada segundo a abordagem devida a Su e Johnson^(13,14) e a Hansen et al.⁽¹⁵⁾ Os resultados de ensaios dilatométricos apresentados adiante representam a média aritmética de quatro amostras para cada caso analisado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X característicos das amostras de ZE81 sinterizadas avaliadas. Verifica-se que o sistema cujo pó foi preparado pelo método glicina-nitrato apresentou cristalinidade consideravelmente maior do que aquele obtido a partir do pó preparado por mistura de óxidos, muito embora, em ambos os casos, tenha-se identificado apenas a fase da zircônia cúbica tipo fluorita estabilizada com 8% molar de ítria. Com efeito, com base nos resultados de difração de raios-X foram obtidos os tamanhos médios de cristalito de 6,80 nm, para o pó sintetizado pelo método glicina-nitrato e de 270,0 nm, para o pó obtido por mistura de óxidos; sendo, portanto, este último cerca de quarenta vezes maior que o primeiro. Entretanto, do ponto de vista composicional, essa variabilidade de tamanho de cristalito não se refletiu sobre o resultado da síntese, uma vez que, conforme os

resultados de difração de raios-X mostrados na Figura 2, não foram identificadas fases diferentes da ZE8I supracitada.

O maior caráter cristalino da ZE8I obtida pelo método glicina-nitrato se refletiu sobre as características do compacto sinterizado, pois, conforme observado na Figura 3, a fotomicrografia característica do sistema cujo pó foi produzido por mistura de óxidos (Figura 3a) apresenta maior nível de porosidade, tanto intra quanto intergranular, quando comparada à fotomicrografia característica do sistema cujo pó foi produzido pelo método glicina-nitrato (Figura 3b), a qual mostra a prevalência de reduzido nível de porosidade intergranular, bem como tamanhos de grãos geralmente inferiores aos do sistema ZE8I produzido a partir da mistura de óxidos.

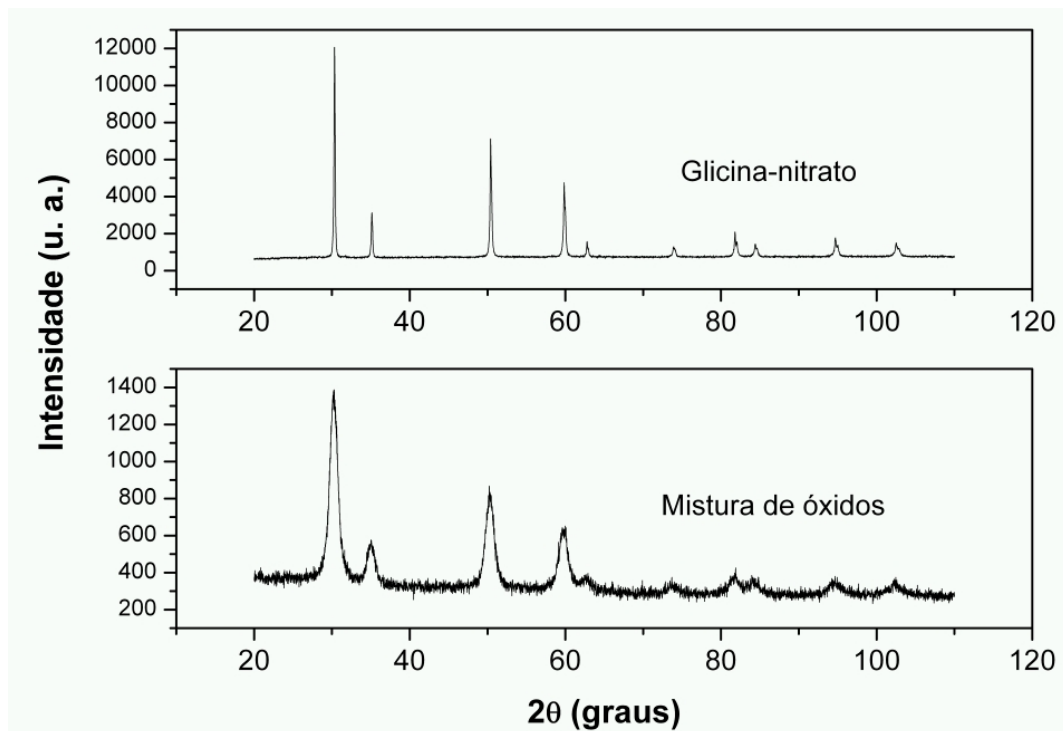


Figura 2. Difratomogramas de raios-X característicos de mostras do eletrólito (ZE8I) cujos pós foram obtidos pelo método glicina-nitrato e por mistura de óxidos.

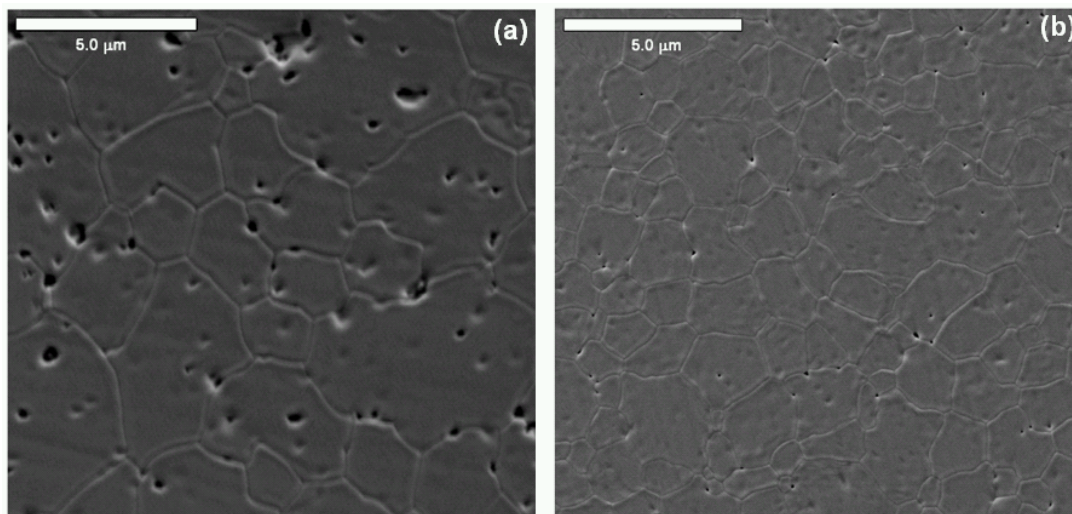


Figura 3. Caracterização microestrutural dos sistemas ZE8I cujos pós foram obtidos por: (a) mistura de óxidos; (b) método glicina-nitrato.

Essas características observadas nas fotomicrografias da Figura 3 são condizentes com os comportamentos acerca da densificação dos sistemas estudados mostrados na Figura 4. De fato, os resultados da análise do comportamento de densificação durante a sinterização obtidos a partir dos ensaios de dilatométrica para os sistemas de eletrólitos cerâmicos estudados, relacionam as taxas normalizadas de densificação dos sistemas eletrólitos cerâmicos com os respectivos graus de densificação (também em relação às respectivas densidades teóricas). Nota-se que, essencialmente, ao longo do processo de densificação dos compactos cerâmicos as taxas de densificação foram menores para o sistema preparado por mistura de óxidos quando comparado àquelas do sistema preparado pelo método glicina-nitrato.

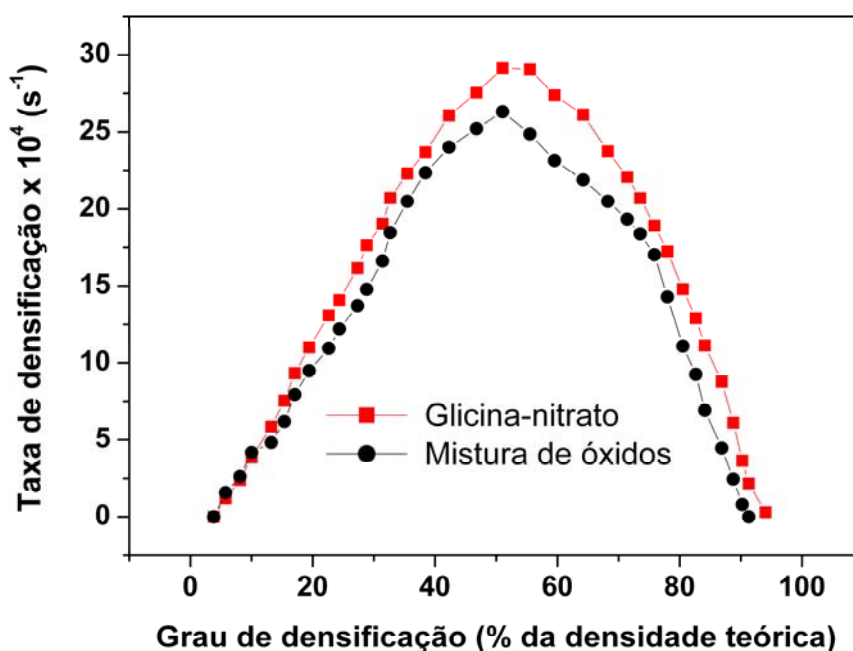


Figura 4. Curvas da taxa de densificação dos sistemas eletrólitos cerâmicos estudados como uma função do grau de densificação (em relação às respectivas densidades teóricas).

A maior diferença entre as taxas de densificação ocorre no intervalo entre 50 e 65% do grau de densificação, portanto, já distante do primeiro estágio de sinterização, e caracterizando a transição entre o segundo e o terceiro estágios, onde o crescimento dos grãos, às expensas da significativa redução da porosidade intergranular, tem lugar. De fato, tal observação é condizente com os resultados de microscopia apresentados na Figura 3, os quais mostram que as taxas menores não proporcionaram condições para o incremento da eliminação dos poros no sistema preparado por mistura de óxidos. Também, com base nos resultados apresentados na Figura 4, verifica-se que os estágios de densificação, ao longo do processo de sinterização, são essencialmente os mesmos para os sistemas estudados, uma vez que os perfis são bastante semelhantes, o que é condizente com o fato de se tratar da mesma substância, sem diferença de fases entre elas, conforme identificado pelos resultados de difração de raios-X (Figura 2).^(14,15)

De forma complementar, as curvas apresentadas na Figura 5 mostram os tamanhos médios de grãos obtidos em função da temperatura de sinterização utilizada. Nota-se que ao longo de toda a faixa de temperatura os tamanhos médios de grãos do sistema preparado por mistura de óxidos são maiores do que aqueles

característicos do sistema preparado pelo método glicina-nitrato e essa diferença é ainda maior para as temperaturas mais elevadas. Outro aspecto interessante é que a variabilidade do tamanho médio de grão é também maior para o sistema obtido por mistura de óxidos, também especialmente nas temperaturas mais elevadas. Tais características parecem indicar que o sistema preparado por mistura de óxidos não apenas possui, desde o início (na preparação do corpo a verde), partículas maiores (condizentes com os resultados de tamanho de cristalito), como também é caracterizado por maiores aglomerados de partículas, resultando em menores taxas de densificação, maior porosidade remanescente após a sinterização⁽¹⁴⁾ e maior dispersão dos resultados de tamanhos de grãos.

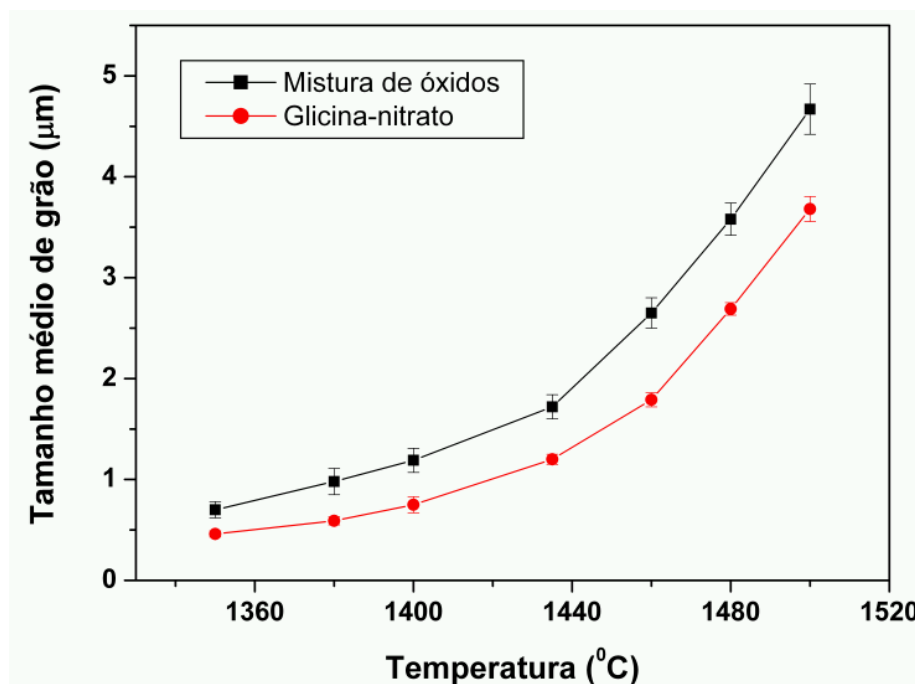


Figura 5. Tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização das cerâmicas estudadas.

Com base nos resultados das análises microscópicas foi possível relacionar o tamanho médio de grão com o tempo de permanência no patamar de sinterização na temperatura mais elevada estudada (1.500°C). Estes resultados são apresentados na Figura 6 e mostram essencialmente as cinéticas de crescimento de grãos que ocorrem nos sistemas estudados.

As taxas de crescimento de grão durante a sinterização foram estimadas com base na equação de crescimento de grão:

$$D_G^n - D_{G0}^n = k \cdot t \quad (1)$$

onde D_G [μm] é o tamanho de grão no tempo t [min], D_{G0} corresponde ao valor de D_G em $t = 0$, n é o expoente de crescimento de grão e k é a taxa de crescimento de grão, a qual possui uma dependência com a temperatura absoluta (T) dada por:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

onde k_0 é a mobilidade do contorno de grão, E é a energia de ativação para a mobilidade dos contornos de grão durante a sinterização e R a constante universal dos gases ideais.

Uma vez que $D_G^n \gg D_{G0}^n$, nas temperaturas e tempos de sinterização estudados, a Equação (1) pode ser aproximada para:

$$D_G^n = k \cdot t \quad (3)$$

A partir das Equações (2) e (3) e dos dados de microscopia, os valores dos parâmetros n , k , k_0 e E foram obtidos através da regressão linear dos respectivos dados de tamanho médio de grão versus temperatura. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, os valores de n e k , e de k_0 e E , para algumas das condições de sinterização estudadas.

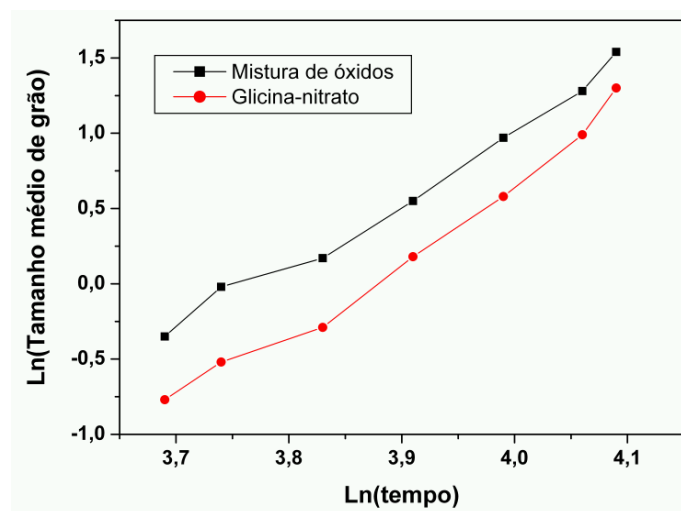


Figura 6. Tamanho médio de grão em função do tempo de permanência no patamar de sinterização (1.500°C).

Tabela 1 - Coeficientes n e k da equação de crescimento de grão (Eq. 3)

| Sistema | Temperatura (°C) | n | k ($\mu\text{m}/\text{min}$) |
|-------------------|------------------|------|----------------------------------|
| Mistura de óxidos | 1300 | 2,95 | 1,70 |
| | 1400 | 3,05 | 6,85 |
| | 1500 | 3,15 | 23,72 |
| Glicina-nitrato | 1300 | 2,80 | 0,95 |
| | 1400 | 2,65 | 1,85 |
| | 1500 | 2,82 | 3,65 |

Tabela 2 - Parâmetros E e k_0 para o processo de crescimento de grão (Eq. 2)

| Sistema | E (kcal/mol) | k_0 ($\mu\text{m}/\text{min}$) |
|-------------------|----------------|------------------------------------|
| Mistura de óxidos | 42,16 | 23×10^3 |
| Glicina-nitrato | 16,44 | 108,5 |

Os resultados apresentado nas Tabela 1 e 2 mostram que os valores obtidos para a taxa de crescimento de grão (k) para as cerâmicas preparadas pelo método glicina-nitrato são significativamente menores que aqueles característicos do sistema preparado por mistura de óxidos, denotando, nesse caso, uma significativa

redução da velocidade de migração (ou seja, a mobilidade k_0) dos contornos de grão, favorecendo assim a densificação do corpo cerâmico, uma vez que proporciona a permanência da ligação dos poros aos contornos de grão durante a sinterização.⁽¹⁶⁾ No entanto, durante a sinterização, a energia de ativação para a migração dos contornos de grão do sistema preparado pelo método glicina-nitrato é menor que àquela necessária à migração dos contornos de grão (crescimento de grãos) do mesmo material preparado por mistura de óxidos. Os valores do expoente n são bastante próximos para todos os casos estudados, denotando a prevalência de um mesmo mecanismo de crescimento de grãos, tal como observado nos resultados de densificação.

De fato, de forma complementar à análise de densificação apresentada na Figura 4, verifica-se pelos resultados mostrados na Figura 7 que ao longo de toda a faixa de temperatura de sinterização avaliada o grau de densificação das cerâmicas preparadas pelo método glicina-nitrato foi significativamente maior do que aquele das cerâmicas preparadas pelo método de mistura de óxidos, as quais, por sua vez, também apresentaram uma variabilidade muito maior para este parâmetro, denotando assim, maior heterogeneidade microestrutural, o que é condizente com as observações microscópicas (Figura 3), com os resultados de difração de raios-X (Figura 2) e com os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2, que evidenciam condições menos uniformes de crescimento de grão para o sistema preparado por mistura de óxidos.

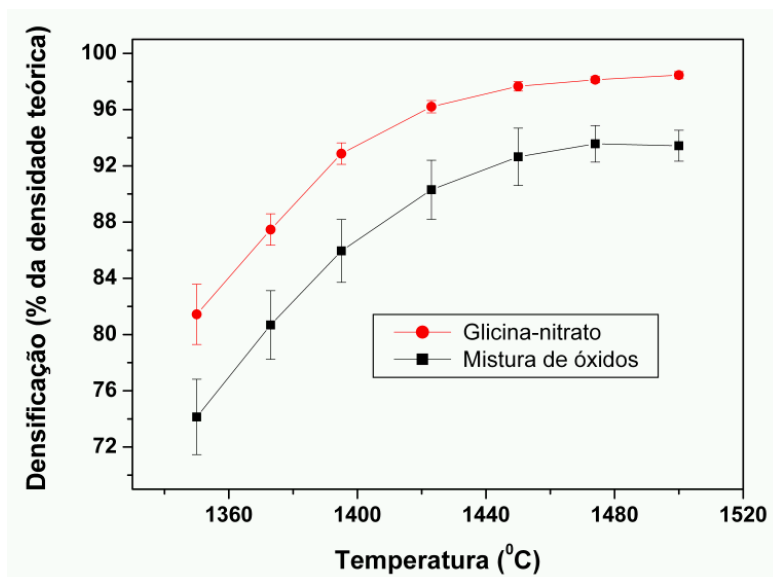


Figura 7. Grau de densificação obtido em função da temperatura de sinterização das cerâmicas estudadas.

Os resultados da caracterização estrutural acerca da densificação e do crescimento de grãos que têm sido apresentados neste trabalho se refletem sobre a condutividade iônica dos eletrólitos cerâmicos obtidos após a sinterização dos compactos cerâmicos. Conforme mostrado na Figura 8, ao longo de toda a faixa de temperatura analisada, a condutividade iônica da cerâmica preparada pelo método glicina-nitrato é cerca de 25% a 45% maior do que aquela da cerâmica preparada por mistura de óxidos, o que certamente está relacionado ao maior nível de densificação (menor porosidade remanescente) alcançado no primeiro caso.

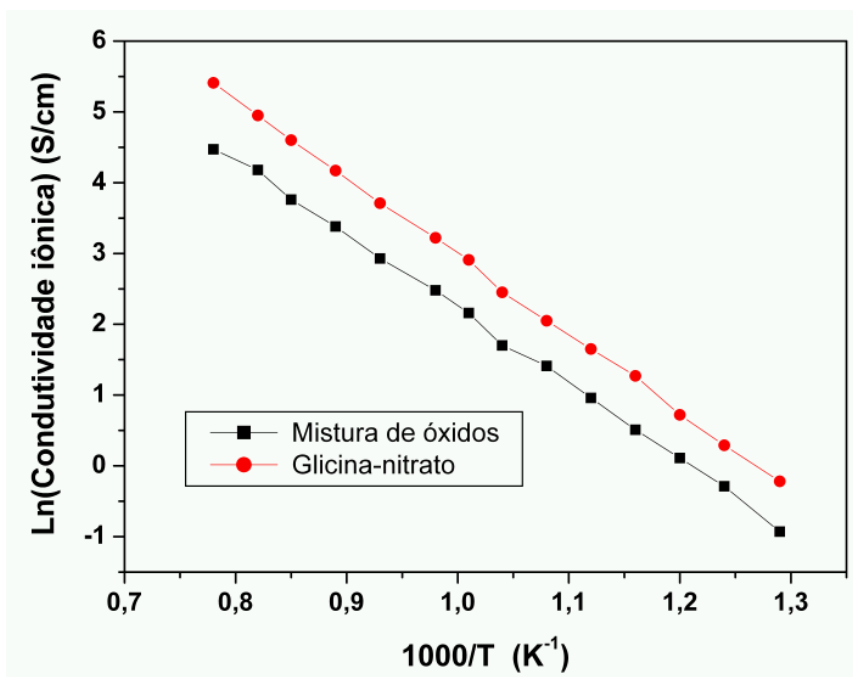


Figura 8. Condutividade iônica em função da temperatura para as cerâmicas estudadas.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou resultados e análises acerca da densificação e do crescimento de grão de cerâmicas de zircônia dopada com 8% molar de ítria que são empregados como eletrólito sólido de células a combustível de óxido sólido. Os resultados indicaram que cerâmicas com elevado grau de densificação podem ser produzidas a partir de pós quimicamente preparados pelo método de combustão glicina-nitrato, proporcionando a eliminação de porosidade sem acentuado crescimento de grão durante a sinterização e resultando em cerâmicas que apresentaram condutividade iônica significativamente maior do que as cerâmicas preparadas conforme o método de mistura de óxidos. Os mecanismos de densificação e de crescimento de grãos para as cerâmicas preparadas conforme os dois métodos estudados mostraram-se serem essencialmente os mesmos.

REFERÊNCIAS

- 1 SINGHAL, S. C. Zirconia Electrolyte-based Solid Oxide Fuel Cells. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 9898-9902, 2008.
- 2 MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications, **Solid State Ionics**, v. 174. p. 271-277, 2004.
- 3 KURZWEI, P. HISTORY | Fuel Cells. In: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 579-595, 2009.
- 4 KUSNEZOFF, M. FUEL CELLS - SOLID OXIDE FUEL CELLS | Membranes. In: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 34-50, 2009.
- 5 SERRA, E. T., FURTADO, J. G. M., SOARES, G. F. W., NETO, A. C. Células a combustível: Uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro. CRESEB/CEPEL/ELETOBRAS, Rio de Janeiro, 2006.
- 6 WINCEWICZ, K. C., COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, 140, p.280-296, 2005.



- 7 SEYDEL, J., BECKER, M., IVERS-TIFFÉE, E. Granular nanocrystalline zirconia electrolyte layers deposited on porous SOFC cathode substrates. **Materials Science and Engineering: B**, v.164, n.1, p. 60-64, 2009.
- 8 LIM, T-H, PARK, J-L, LEE, S-B. Fabrication and operation of a 1 kW class anode-supported flat tubular SOFC stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.18, p. 9687-9692, 2010.
- 9 WANG, Q., PENG, R., XIA, C., ZHU, W., WANG, H. Characteristics of YSZ synthesized with a glycine-nitrate process. **Ceramics International**, v.34, p. 1773–1778, 2008.
- 10 VALEFI, M., FALAMAKI, C., EBADZADEH, T., HASHJIN, M. S. New Insights of the Glycine-Nitrate Process For the Synthesis of Nano-Crystalline 8YSZ. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.90, n.7, p. 2008–2014, 2007.
- 11 MONDAL, P., KLEIN, A., JAEGERMANN, H., HAHN, W. 'Enhanced Specific Grain Boundary Conductivity in Nanocrystalline Y2O3-Stabilized Zirconia. **Solid State Ionics**, v.118, p.331–9, 1999.
- 12 SEGAL, D. L. Powders for Electronic Ceramics, In: STEELE, B. C. H. (Org.) **Electronic Ceramics**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 1-27, 1991.
- 13 SU, H., JOHNSON, D. L. Master Sintering Curve: a practical approach to sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, p. 3211-3217, 1996.
- 14 SU, H., JOHNSON, D. L. Master Sintering Curve. Rational Design and Processing of Advanced Ceramics Workshop, NIST, 1995.
- 15 HANSEN, J. D., RUSIN, R. P., TENG, M-H., JOHNSON, D. L. Combined-stage sintering model. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 75, p. 1129-1135, 1992.
- 16 BROOK, R. J. Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties. **Proceedings of British Ceramic Society**, v.32, p.24-37, 1982.