

Influencia de la adición de TiO_2 sobre la sinterización microestructura y propiedades de Ce-TZP

F. CAPEL, J.R. JURADO Y P. DURÁN

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Electroceramics Department
Ant. Ctra. Madrid-Valencia, Km. 24,300
28500 Arganda del Rey, Madrid

Se han preparado materiales cerámicos policristalinos de zircona tetragonal (TZP) con composiciones de 1 a 10 moles % de TiO_2 y 10 a 12 moles % de CeO_2 usando mezclas de zircona monoclinica, dióxido de titanio y oxalato de cerio como materias primas. Se consiguieron piezas totalmente densificadas en el rango de temperatura de 1400 °C a 1600 °C para composiciones ternarias conteniendo 10 moles % de CeO_2 . En el caso de las composiciones con 12 moles % de CeO_2 la densidad decrece con el contenido de TiO_2 . En las muestras con alto contenido de TiO_2 se encontraron los compuestos ZrTiO_4 y $(\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_2$. Puesto que la relación c/a era extremadamente alta, todas las muestras tenían simetría tetragonal a temperatura ambiente. La tenacidad a la fractura decrece con el contenido de TiO_2 en las muestras 12Ce-TZP/ TiO_2 y se encontró un máximo en el valor de K_{IC} para las muestras 10Ce-TZP/ TiO_2 con un contenido de 3 moles % de TiO_2 . De las medidas de impedancia compleja en aire hasta 1000 °C se deduce que el incremento del contenido de TiO_2 da lugar a un aumento de la resistividad.

Palabras clave: Ce-TZP, propiedades mecánicas, conductores mixtos

Influence of TiO_2 addition on sintering, microstructure and properties of Ce-TZP

Tetragonal zirconia ceramics (TZP) with compositions ranging from 1 to 10 mol % TiO_2 and 10 to 12 mol % CeO_2 have been prepared using mixtures of monoclinic zirconia titanium dioxide and cerium oxalate as raw materials. Fully densified bodies were attained in the temperature range of 1400 ° to 1600 °C for ternary compositions containing 10 mol % CeO_2 , and density decreased with TiO_2 content in the case of the ternary compositions with 12 mol % CeO_2 . Zirconium titanate (ZrTiO_4) and $(\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_2$ were found in the samples with the highest TiO_2 content. Although the c/a ratio was extremely high all the samples had tetragonal symmetry at room temperature. Fracture toughness decreased with the TiO_2 content in 12Ce-TZP/ TiO_2 samples, and a maximum in K_{IC} was found for 3 mol % TiO_2 samples in 10Ce-TZP / TiO_2 ones.

Impedance measurements carried out in air up to 1000 °C indicate that increasing titania content promotes a slight increase in resistivity.

Key Words: Ce-TZP, mechanical properties, mixed conductor

1. INTRODUCCION

Los materiales cerámicos, a base de óxido de circonio, que contengan menos de 3 moles % Y_2O_3 (Y-TZP), tienen estructura tetragonal y son usados como materiales cerámicos estructurales, debido a su alta resistencia mecánica y tenacidad a la fractura. Sin embargo, los materiales Y-TZP presentan un fenómeno de envejecimiento por debajo de 550 °C acompañado de una transformación de fase tetragonal a monoclinica, dando lugar a una disminución sustancial de sus propiedades mecánicas (1). Con objeto de conseguir un mejor comportamiento en cualquier situación y unas buenas propiedades mecánicas (2), los materiales de zircona tetragonal dopados con óxido de cerio (Ce-TZP), se presentan como alternativa a los más conocidos de Y-TZP.

Desafortunadamente el comportamiento a la sinterización de los polvos de Ce-TZP, incluso usando métodos no conven-

cionales, dan como resultado materiales poco densificados y, por otra parte, la aparición de algún fenómeno de reducción Ce^{4+} a Ce^{3+} da lugar a la transformación **tetragonal** → **monoclinica** (3). Aunque se ha estudiado el comportamiento a la sinterización de los materiales de Ce-TZP en un amplio rango de composiciones (4-6), sin embargo, no existe acuerdo entre la mejor sinterización y las condiciones de transformación de fases. Los efectos de las adiciones de TiO_2 sobre la estabilidad, sinterización y transformación de fase de la zircona tetragonal en el sistema TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 (7-10) han sido ampliamente estudiados, sin embargo, no sucede lo mismo con el sistema TiO_2 - CeO_2 - ZrO_2 (11-13).

En el presente trabajo se han llevado a cabo una serie de estudios que nos permiten conocer los efectos del TiO_2 sobre la estabilidad, sinterización, microestructura y propiedades, tanto mecánicas como eléctricas, de los materiales de zircona tetragonal dopados con óxido de cerio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Procesado

Se han preparado varias composiciones de circona tetragonal dopadas con óxido de cerio (10-12 moles %), con adiciones de TiO_2 (1-10 moles %) mediante mezclas de las cantidades correspondientes de circona monocínica, dióxido de titanio y oxalato de cerio en un molino de atricción con isopropanol durante 2 horas, usando bolas de circona. Los polvos, una vez secados, fueron calcinados a 900°C durante 2 horas en aire. Posteriormente los polvos fueron nuevamente molidos en atricción, secados, tamizados y prensados isostáticamente a 200 MPa. Las muestras se sinterizaron isotérmicamente en el rango de temperatura de 1300 a 1600°C durante 2 horas en un horno vertical, con una velocidad de subida de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y enfriamiento posterior en el mismo horno.

2.2 Caracterización de las muestras

El estudio del comportamiento a la contracción fue llevado a cabo en un dilatómetro *Adamel L'hormagi DI-24*.

Para la determinación de las fases presentes y la medida de los parámetros de red de las soluciones sólidas de la circona tetragonal se ha utilizado un difractómetro *Siemens D-5000*, conectado a un PC a través del programa «*Diffract*», usando la radiación $K_{\alpha 1,2}$ del Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

El tamaño de partículas de los polvos calcinados fue determinado mediante la técnica estadística de sedimentación en un equipo *Micromeritics Sedigraph 5000 ET*. La densidad de las muestras sinterizadas se midió por el método de Arquímedes en agua. La microestructura de las muestras se estudió por SEM y el tamaño de grano se midió sobre las micrografías por el método de interceptación (14). La tenacidad a la fractura (K_{IC}) y la microdureza (Hv) se determinaron por la técnica de indentación, con una carga aplicada de 200 N.

Para la caracterización eléctrica de las muestras se ha utilizado la técnica de la impedancia compleja dentro de un amplio rango de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz en el intervalo de temperatura de 300 a 1000°C empleando electrodos sinterizados de platino. También se ha medido la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno a diferentes temperaturas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Todas las composiciones estudiadas presentaban simetría tetragonal en el intervalo de temperatura de 900 a 1600°C , sin embargo, la tetragonalidad, (c/a) se incrementa con el contenido de TiO_2 tal y como muestra la figura 1. En las composiciones con 10 moles % de TiO_2 se presentan nuevas fases por encima de 1400°C , tal y como se muestra en la figura 2. Dichas fases son ZrTiO_4 y $(\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_2$. La existencia de una fase del tipo CeTi_2O_6 no ha sido detectada por difracción de rayos X, pero la presencia de una fase líquida en algunas de las muestras no excluye tal posibilidad.

El comportamiento a la sinterización de las muestras 12 Ce-TZP/ TiO_2 y 10 Ce-TZP/ TiO_2 no es el mismo, y presentan una fuerte dependencia con el contenido de TiO_2 y la temperatura. Como se muestra en la figura 3 en el caso de las muestras 12Ce-TZP/ TiO_2 a 1400°C , la densidad relativa aumenta (\geq

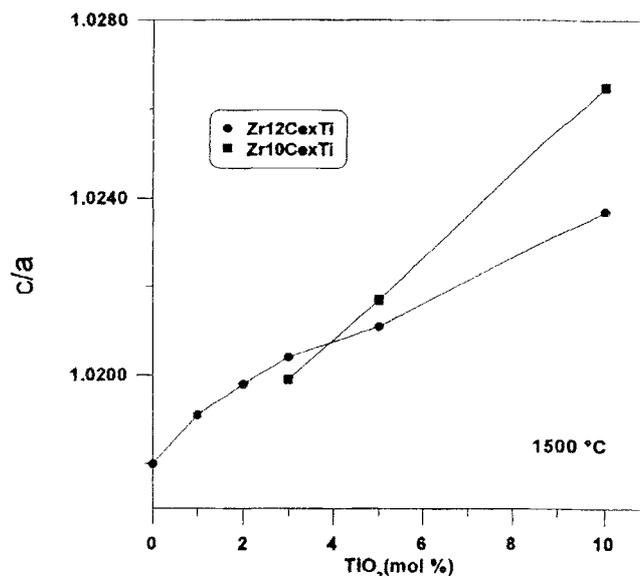


Fig. 1: Variación de c/a con el contenido de TiO_2 .

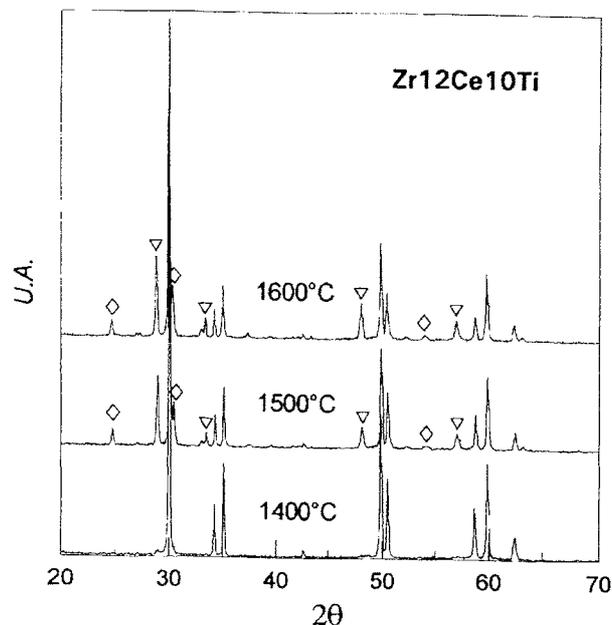


Fig. 2: Evolución de las fases presentes con la temperatura en la muestra 12Ce-TZP/10 TiO_2 : \diamond ZrTiO_4 , ∇ $(\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_2$.

99%) con el incremento de TiO_2 hasta ~ 5 moles % y después decrece. En el caso de la muestra 10Ce-TZP/ TiO_2 , la densidad aumenta uniformemente con el contenido de TiO_2 desde un 97.5% para 3 moles % hasta una densidad cercana a la teórica para 10 moles % de TiO_2 . Por encima de 1400°C , la densidad relativa decrece con el incremento de la temperatura para las muestras de composición 12Ce-TZP/ TiO_2 , y se incrementa o permanece constante para el caso de las muestras 10Ce-TZP/ TiO_2 .

El tamaño de grano se incrementa con el aumento tanto de la temperatura de sinterización como con el contenido de TiO_2 , tal y como se aprecia en la figura 4. Como ejemplo, se puede decir que, en el caso de las muestras de composición

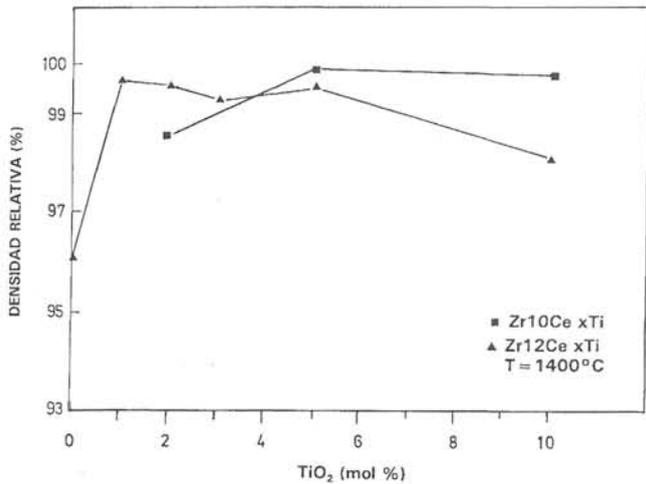


Fig.3: Variación de la densidad relativa con el contenido de TiO₂.

12Ce-TZP/TiO₂, el tamaño de grano se incrementa desde 1.60 μm a 1400 $^{\circ}\text{C}$ a 5.20 μm a 1600 $^{\circ}\text{C}$ para un contenido de TiO₂ de 3 moles %, o de 2.2 μm con 3 moles % de TiO₂ a 5.6 μm para 10 moles % TiO₂ para una temperatura de 1500 $^{\circ}\text{C}$. Un proceso similar de crecimiento de grano ocurre en el caso de las muestras de composición 10Ce-TZP/TiO₂.

La microdureza Vickers y la tenacidad a la fractura de las muestras 12Ce-TZP/TiO₂ y 10Ce-TZP/TiO₂ sinterizadas a 1500 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 h se muestran en la figura 5. Como se puede apreciar el factor crítico de intensidad de tensiones K_{IC} decrece con el contenido de TiO₂ en el primer caso y en el segundo caso se encontró un máximo ($\sim 14 \text{ MPa m}^{1/2}$) para un contenido de 3 moles % TiO₂. La microdureza Vickers muestra pequeñas variaciones con el contenido de TiO₂ y los valores se encuentran comprendidos entre 8 and 10 GPa para todas las muestras.

En la tabla I se representan los valores de conductividad en el interior y en el borde de grano para cada composición a distintas temperaturas de sinterización. Y en la tabla II los valores de entalpía del interior de grano, así como la conductividad a 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Los resultados de las medidas de espectroscopía de impedancia compleja a 400 $^{\circ}\text{C}$ en aire se muestran en la figura 6 en donde se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real para los arcos de interior y borde de grano. Los datos indican que al aumentar el contenido de TiO₂ aumenta la resistividad del interior y borde de grano, si bien en la muestra con 2% de óxido de titanio la contribución del borde de grano es pequeña, debido fundamentalmente a que la densidad de borde de grano es mucho menor que en el caso de la muestra con 1% de TiO₂. En cuanto a las muestras con contenidos superiores al 3 % de TiO₂, el aumento de resistividad puede ser motivado, por la posible aparición de segundas fases aislantes mencionadas anteriormente.

En la figura 7 se representan las rectas de Arrhenius para las muestras sinterizadas a 1400 $^{\circ}\text{C}$ en función del contenido de TiO₂. Como se aprecia en la figura, la conductividad de la muestra sin óxido de titanio tiene un valor ligeramente superior al resto de las muestras cuyo comportamiento es muy similar y apenas se aprecia la influencia del contenido de

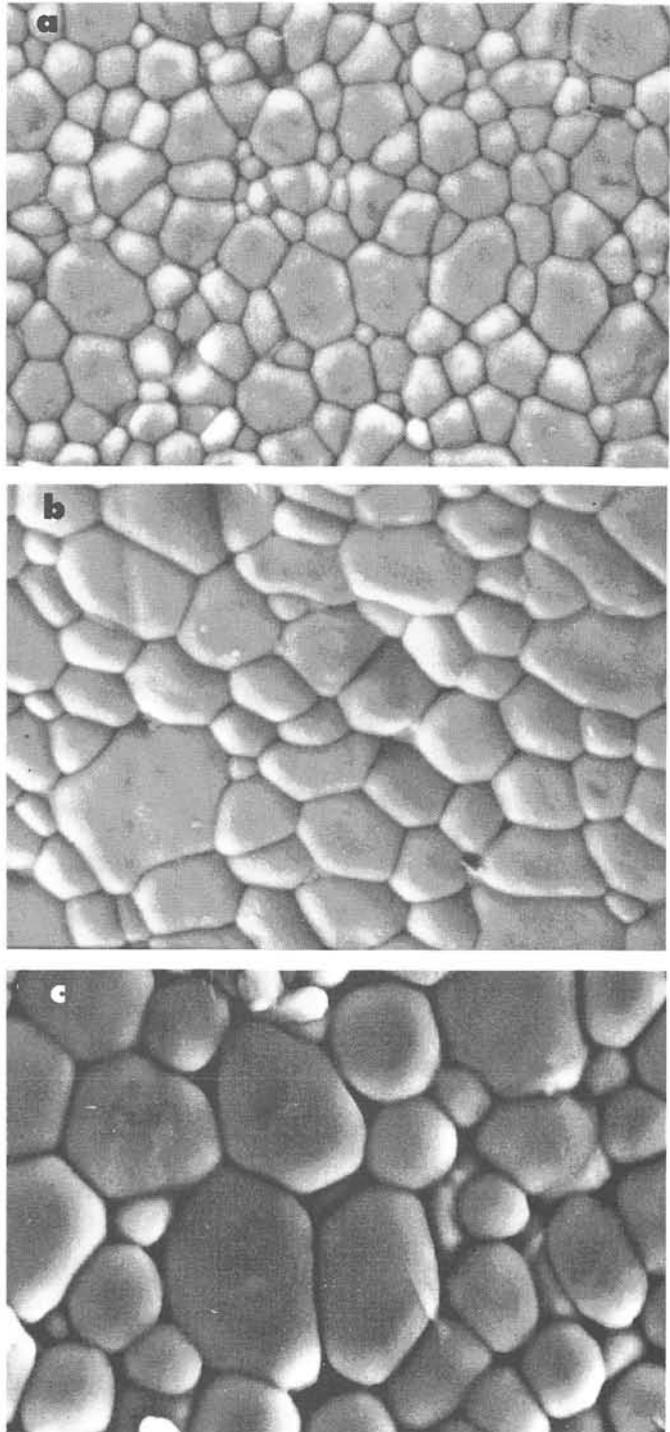


Fig.4: Micrografías por SEM de muestras sinterizadas a 1500 $^{\circ}\text{C}$: a) Zr12CeTi, b) Zr12Ce2Ti, c) Zr12Ce3Ti.

TiO₂. La influencia de la temperatura de sinterización sobre la conductividad eléctrica, apenas es significativa.

La conductividad total, σ_T a 1000 $^{\circ}\text{C}$ en función del contenido de titanio a las temperaturas de 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$ se representa en la figura 8. Se observa que a medida que aumenta el contenido de TiO₂ disminuye la conductividad en ambos casos. Esto se justifica sobre la base de que las muestras están reducidas con la presencia de vacantes de oxígeno y electro-

TABLA I: VALORES DE CONDUCTIVIDAD DEL INTERIOR Y BORDE DE GRANO

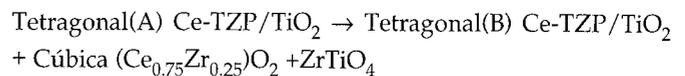
MUESTRA	σ_i (Scm^{-1})	σ_{eg} (Scm^{-1})	Temp. Sint. ($^{\circ}\text{C}$)
Zr12Ce	2.23×10^{-7} 3.70×10^{-6}	1.64×10^{-7} 6.07×10^{-6}	1300
	--	--	1400
	3.61×10^{-6} 6.31×10^{-8} 2.30×10^{-6}	4.61×10^{-6} -- 1.76×10^{-6}	1500
	7.28×10^{-8} 3.66×10^{-6}	-- 5.23×10^{-6}	1600
Zr12Ce1Ti	4.03×10^{-7} 6.30×10^{-6}	3.50×10^{-7} 7.96×10^{-6}	1400
Zr12Ce2Ti	--	--	1400
	2.50×10^{-6} 5.50×10^{-8} 1.40×10^{-6}	0.90×10^{-6} -- 1.46×10^{-6}	1500
Zr12Ce3Ti	--	--	1400
	6.72×10^{-7}	1.93×10^{-7}	1400
Zr12Ce5Ti	4.35×10^{-8} 8.49×10^{-7}	-- 5.80×10^{-7}	1300
	2.89×10^{-8} 6.99×10^{-6}	-- 7.26×10^{-7}	1400
	6.57×10^{-8} 1.71×10^{-6}	-- 6.95×10^{-7}	1500
Zr12Ce10Ti	9.05×10^{-9} 3.07×10^{-7}	-- 7.56×10^{-7}	1300
	1.34×10^{-8} 3.52×10^{-7}	-- 3.03×10^{-7}	1400
	1.77×10^{-8} 4.09×10^{-7}	-- 1.40×10^{-7}	1500
	--	--	1600
	8.48×10^{-7}	8.62×10^{-7}	

Valores de σ_i y σ_{eg} medidos a 300 y 400 $^{\circ}\text{C}$

oxígeno. A partir de dicho valor de la $p\text{O}_2$ la conductividad aumenta en condiciones de reducción. A 1100 $^{\circ}\text{C}$ los valores de conductividad son más altos, la curva se desplaza hacia arriba y a la derecha, y aunque el comportamiento es muy similar al anterior, sin embargo a $p\text{O}_2$ de 10^{-12} aparece un pico que es atribuido a la presencia de un mecanismo de conducción por polarones pequeños (15). Esto normalmente se atribuye al CeO_2 , ya que no se ha observado para el caso de muestras que contenía solo TiO_2 (16). Esto significa que el mecanismo de conducción electrónica, a bajas presiones de O_2 , está gobernado por el CeO_2 a altas temperaturas y a bajas es el TiO_2 el factor determinante.

CONSIDERACIONES FINALES

De los anteriores resultados experimentales se pueden avanzar algunas consideraciones sobre los materiales TZP en el diagrama de fases ternario tentativo del sistema ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 . Se ha comprobado que es posible la formación de una solución sólida de circona tetragonal en el sistema ternario para composiciones situadas por debajo de la línea eutéctica entre los sistemas binarios ZrO_2 - CeO_2 y ZrO_2 - TiO_2 y por debajo de la temperatura de 1300 $^{\circ}\text{C}$. Por encima de esta temperatura, e incluso para composiciones localizadas a la izquierda de la línea eutéctica, es posible la aparición de otras fases (12). De ahí la presencia de fases tales como ZrTiO_4 y la solución sólida $(\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_2$ por encima de 1500 $^{\circ}\text{C}$ para las composiciones 12Ce-TZP/10TiO₂ y 10Ce-TZP/10TiO₂ como consecuencia de la reacción del tipo:



en la cual la nueva fase tetragonal (B) Ce-TZP/TiO₂ tendría una composición diferente a la (A). La estabilidad de la fase tetragonal (B) dependerá de su composición a una temperatura determinada. Lo anterior estaría de acuerdo con el sistema de fases ternario ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 en el cual la composición 12 Ce-TZP /10TiO₂ estaría localizada a 1500 $^{\circ}\text{C}$ o por encima de esta temperatura dentro del campo de existencia de las tres fases: *circona tetragonal + ceria cúbica + titanato de circonio*. La presencia de fases tales como pirocloro ($\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) o CeTi_2O_6 como refería Pandolfelli y colab.(12) no han sido detectadas. Por otra parte, la reacción de formación de fase pirocloro $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ necesitaría la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} . La presencia de una fase vítrea intergranular a alta temperatura nos podría indicar que existe la posibilidad de formación de una fase tal como CeTi_2O_6 , con un punto de fusión por encima de 1350 $^{\circ}\text{C}$.

Como se indica en la figura 1, las fases tetragonales formadas en este sistema ternario presentan una relación anómala de tetragonalidad c/a , mucho más alta que la esperada comprobándose que para la muestra 12 Ce-TZP/TiO₂ los valores de K_{IC} decrecen con el incremento de c/a . Por comparación con las muestras 10Ce-TZP/TiO₂ se encontró un valor máximo de tenacidad ($K_{\text{IC}} \cong 14\text{MPa}^{1/2}$) para un contenido de 3 moles % de TiO_2 , sin embargo, la misma composición para la serie 12Ce-TZP/TiO₂ presentaba un valor de K_{IC} más bajo que la 12Ce-TZP. Dado que en ambos casos el tamaño de grano era similar, 2.25 μm y 2.90 μm respectivamente, existe

TABLA II: VALORES DE ENTALPIA Y CONDUCTIVIDAD TOTAL (A 1.000 $^{\circ}\text{C}$) DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A 1.400 $^{\circ}\text{C}$

MUESTRA	ΔH_a (ev)	$\sigma_{\text{T}(1000^{\circ}\text{C})}$
Zr12Ce	1.12	6.70×10^{-2}
Zr12Ce1Ti	1.12	5.26×10^{-3}
Zr12Ce2Ti	0.97	3.89×10^{-3}
Zr12Ce3Ti	1.11	3.00×10^{-3}
Zr12Ce5Ti	1.06	3.06×10^{-3}
Zr12Ce10Ti	1.12	1.84×10^{-3}

nes y, en aquellas cuyos contenidos son del 1 al 3 % de óxido de titanio, la disminución puede ser debida a una distorsión de la red tetragonal con el aumento de la tetragonalidad (c/a). A partir de 3% de TiO_2 se observa la influencia de la presencia de una segunda fase aislante (ZrTiO_4).

La conductividad eléctrica en función de la presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$ /Pa) a frecuencia constante de 10 kHz a 800 y 1100 $^{\circ}\text{C}$ se representa en la figura 9 (en el rango desde la presión en aire hasta 10^{-16} Pa). Si se analiza la curva de 800 $^{\circ}\text{C}$, se observa que la conductividad es independiente de la presión parcial de oxígeno hasta un valor de 10^{-12} Pa. En este tramo el comportamiento es típico de un conductor de iones

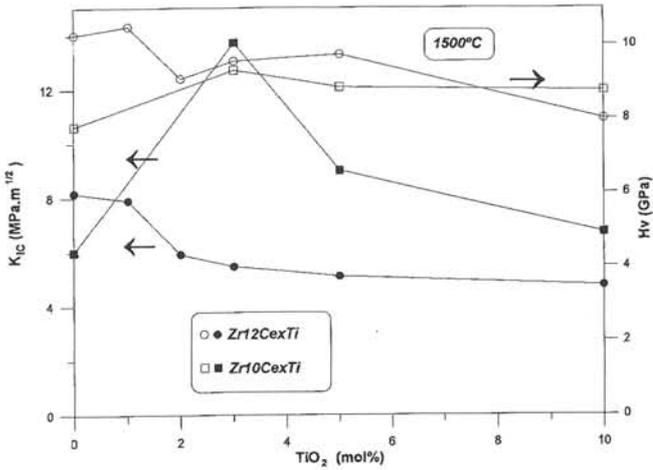


Fig.5: Variación de la tenacidad a la fractura (K_{1c}) y dureza Vickers (H_v) con el contenido de TiO_2 .

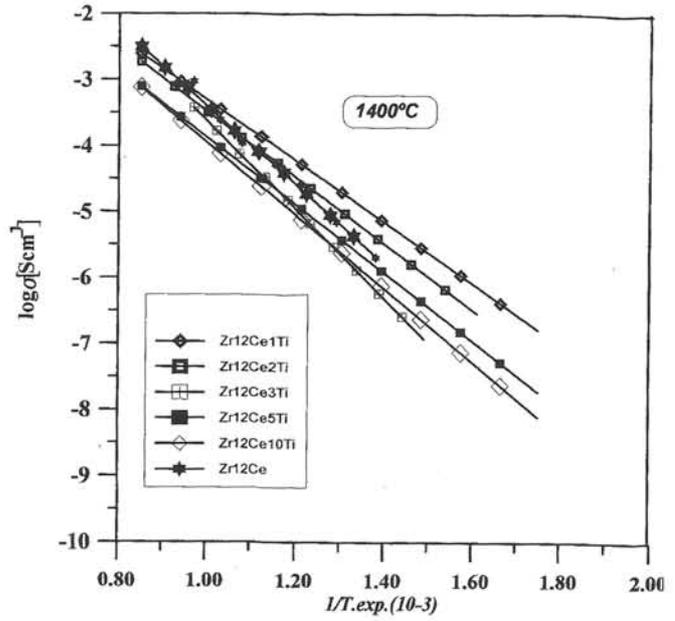


Fig.7: Rectas de Arrhenius de las muestras sinterizadas a 1400 °C.

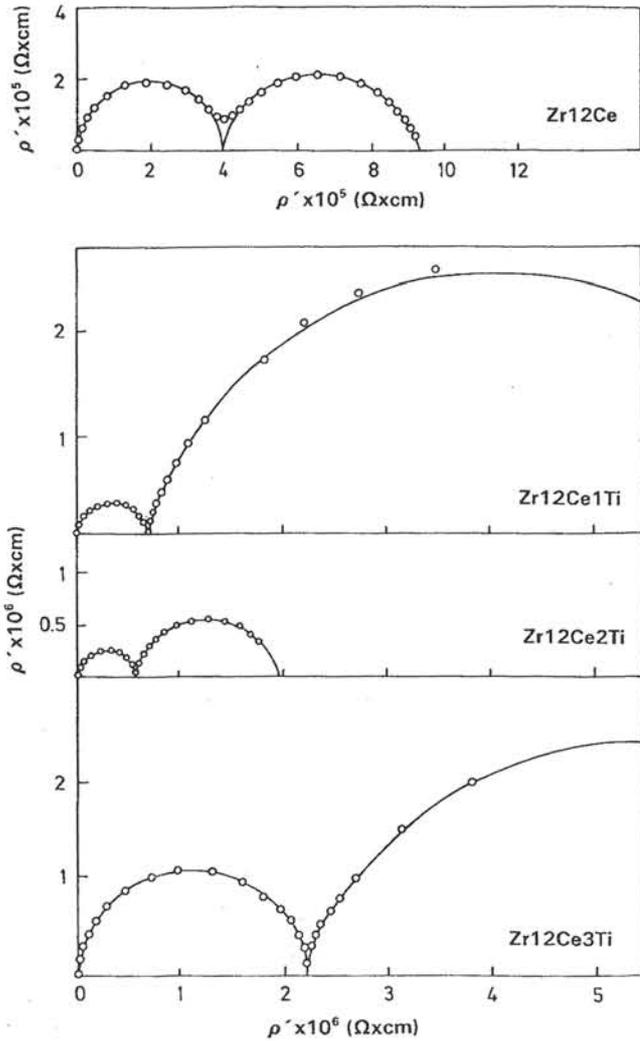


Fig.6: Semicírculos de impedancia compleja de las muestras.

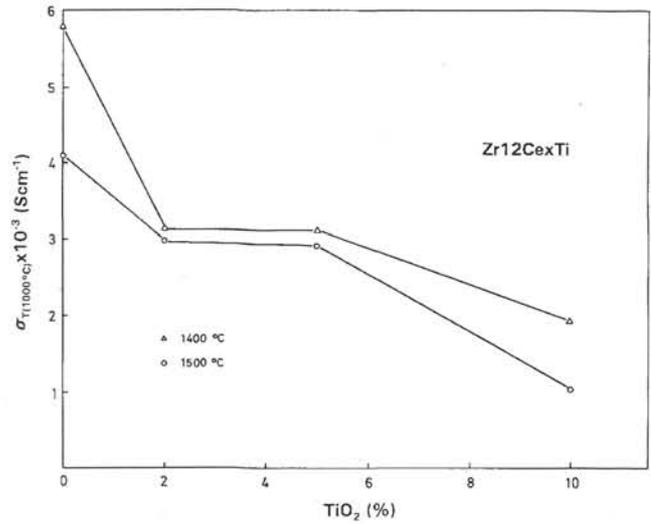


Fig.8: Variación de la conductividad total a 1000 °C en función del contenido de TiO_2 .

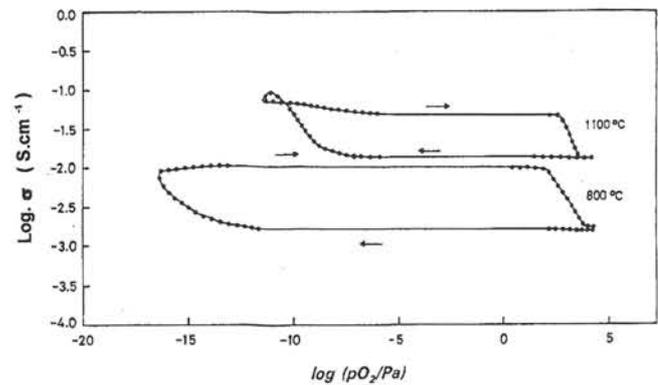


Fig.9: Variación de la conductividad eléctrica con la presión parcial de oxígeno

una relación crítica de c/a que justifica dicho comportamiento. Dicha relación de tetragonalidad podría estar cercana a la de la circonita tetragonal Ce-TZP.

Las curvas de conductividad frente a presión parcial de oxígeno muestran un importante aumento de la conductividad electrónica a partir de 10^{-12} Pa. Esto quiere decir que ambas especies (Ce^{4+} y Ti^{4+}) se reducen para aumentar la concentración de portadores de carga electrónicos. Dado que hay también una significativa contribución de la conductividad iónica estos materiales pueden considerarse como conductores mixtos para su empleo como matrices en ánodos de Pilas de Combustible y también en procesos de producción de hidrógeno por electrolisis del agua. ◆

BIBLIOGRAFIA

1. T. Takahashi and A. Kozawa, «Applications of solid electrolytes», JED Press, Tokyo, 1980.
2. K. Tsukuma, M. Shimada, «Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals», *J. Mater. Sci.*, **20**, 1178 (1985).
3. P. Duran, M. Gonzalez, J. R. Jurado and C. Moure, «Processing-microstructure-mechanical properties relationship in Ce-doped tetragonal zirconia», in *Ceramic Powder Science II*. Ed. by G. L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, Amer. Ceram. Soc. Publ. Columbus, Ohio, 945 (1991).
4. T. Satō and M. Shimada, «Transformation of ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals by annealing in water», *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1382 (1986).
5. K. Tsukuma, «Mechanical properties and thermal stability of CeO_2 containing tetragonal zirconia polycrystals», *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386 (1986).
6. J. G. Duh, H. T. Dai and W. Y. Hsu, «Synthesis and sintering behavior in ZrO_2 - CeO_2 ceramics», *J. Mater. Sci.*, **23**, 2786 (1988).
7. C. L. Lin, D. Gan and P. Shen, «The effects of TiO_2 addition on the microstructure and transformation of ZrO_2 with 3 and 6 mol % Y_2O_3 », *Mat. Sci. and Eng.*, **A129**, 147 (1990).
8. W. Pyda, K. Haberco and M. M. Bucko, «A study on preparation of tetragonal zirconia polycrystals (TZP) in the TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 system», *Ceramic Intern.* **18**, 321 (1992).
9. K. Haberco, K. Pyda and M. M. Bueno, «Zirconia polycrystals in the system TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 », in *Materials Science Monographs, Series 66C, Proc. 7th International Meeting on Modern Ceramics Technologies, 7th CIMTEC World Ceramic Congress, Montecatini Terme, Italy, 24-26 June*, ed. P. Vincenzini. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, pp 1563 (1991).
10. H. Hofmann, B. Michel and L. J. Gauckier, «Zirconia powder for TZP-ceramics Ti - Y -TZP.» In *Advances in Zirconia Science and Technology-Zirconia 88*, Ed. S. Meriam and C. Palmonari. Elsevier Science, London, 119 (1989).
11. V. C. Pandolfelli, W. M. Rainforth and R. Stevens, «Tetragonal zirconia polycrystals in the TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 system» in *Euroceramics I, Vol. 2, Properties of Ceramics*, Ed. by C. the With, R. A. Terpstra and R. Metselaar, Elsevier. Appl. Science, U.K., 2161 (1989).
12. V. C. Pandolfelli, M. Rainforth and R. Stevens, «Sintering and microstructural studies in the system ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 system», in *Third Euroceramics, Vol. 3*, Ed. by P. Durán and J. F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica, S.L., 483 (1993).
13. F. Capel, C. Moure and P. Duran, «Sintering, microstructure and mechanical properties of TZP ceramics in the ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 system», in *Third Euroceramics, Vol. 3*, Ed. by P. Durán and J. F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica, S.L., 483. 1993.
14. R. L. Fullman, «Measurement of particles sizes in opaque bodies», *J. Mat.*, **3**, 447 (1953).
15. B. Cales, J. F. Baumard, «Conduction and Defect Structure of ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 Solid Solutions», *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2407-2413 (1983).
16. R. M. C. Marques, J. R. Frade, F. M. B. Marques, «Electrical Properties in the System TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 », in *Euroceramics II, Vol. 3. Electroceramics and Ceramics for Special Applications* Ed. by G. Ziegler and H. Hausner. Deutsche Keramische Gesellschaft e.V. pp 2179-2183 (1991).