

## ELETROREOLOGIA DE DISPERSÕES DE $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ EM ÓLEO DE SILICONE SOB CAMPO ELÉTRICO AC OU DC

**Glauber M. S. Luz<sup>1</sup>, Silvio L. M. Brito<sup>2,3</sup>, Douglas Gouvêa<sup>2</sup>, Antonio J. F. Bombard<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>UNIFEI / ICE – Av. BPS 1303, 37.500-903 – Itajubá/MG – BRASIL, bombard@unifei.edu.br

<sup>2</sup>USP / Politécnica, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05.508-900 – São Paulo/SP – BRASIL

<sup>3</sup>Indústria Eletromecânica Balestro LTDA, Rua Santa Cruz, 1550 – 13.800-911 – Mogi Mirim/SP – BRASIL

### Resumo

*A eletroreologia (ER) de materiais ferroelétricos como o  $BaTiO_3$  nanométrico ainda é pouco compreendida. Neste trabalho, nanopartículas de  $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ , onde  $x = 0,8, 0,9$  ou  $1,0$  foram sintetizadas pelo método Pechini, calcinadas em  $950^\circ\text{C}$ , e posteriormente, lixiviadas em pH 1 ou pH 5. A caracterização ER foi realizada em dispersões de  $BaTiO_3$  em óleo de silicone (30% m/m) com um reômetro de tensão controlada (MCR-301), onde se mediu curvas de rampa DC sob taxa de cisalhamento constante e rampa de taxa de cisalhamento sob campo elétrico constante, DC ou AC. Resultados preliminares mostram que sob campo elétrico DC, ocorre eletroforese, criando um gradiente de concentração que reduz o efeito ER. Por outro lado, sob campos AC acima de  $1\text{ kV/mm}$ , o efeito ER é mais intenso que em campo DC, e praticamente sem eletroforese. Além disto, há uma frequência AC de máximo efeito ER, que depende da fase dispersa.*

*palavras-chave: Eletroreologia, Titanato de bário, Nanopartículas, Pechini*

### INTRODUÇÃO

A físico-química de superfície de um pó cerâmico pode ser caracterizada através do comportamento eletrocinético da sua dispersão em solventes adequados [1,2]. Tipicamente, pós cerâmicos apresentam pouca solubilidade em  $H_2O$  [3,4], mas os grupos superficiais permanecem em equilíbrio com o solvente promovendo a formação da dupla camada elétrica [5], a qual atua como uma barreira energética contra, por exemplo, o fenômeno de aglomeração/floculação. A ionização dos grupos superficiais é função da composição química da superfície e, desta forma, a análise de superfície têm se mostrado uma ferramenta muito importante para

caracterização de partículas em meios de dispersão objetivando verificar a influência de aditivos [6-8].

Um fluido eletreológico (FER) constitui-se de uma fase líquida contínua e isolante, no qual é dispersa uma fase sólida particulada e semicondutora, ou de uma emulsão de uma segunda fase líquida semicondutora (usualmente um cristal líquido). As propriedades reológicas (viscosidade, tensão de escoamento, módulos elástico e viscoso) de um FER podem mudar reversivelmente e várias ordens de magnitude sob ação de um campo elétrico (AC ou DC) da ordem de kV/mm. O tempo de resposta de FER é na faixa de milissegundos, o que faz destes materiais, uma interface para mecatrônica atraente, para diversas aplicações industriais, como na indústria automotiva (freios, embreagens e amortecedores). Materiais ferroelétricos como titanatos, apresentam polarizabilidade intrínseca e, portanto, são candidatos naturais para estudos em eletreologia [8].

A síntese do  $\text{BaTiO}_3$  se dá tradicionalmente via reação em estado sólido a partir da calcinação de uma mistura de  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Porém, são necessárias temperaturas da ordem de 1000 a 1200°C, resultando em particulados com baixas áreas de superfície específica e tamanho médio de partículas em torno ou acima de 1  $\mu\text{m}$  [9-12].

Para se obter pós nanométricos, métodos via química podem ser utilizados, como por exemplo, o método Pechini [13]. Neste método há a formação de um quelato de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. A solução do sal no ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70 a 110°C).

Durante um aquecimento moderado posterior entre 120°C e 250°C, o álcool esterifica as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico gerando água a qual é removida por evaporação. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica (poliéster) com os cátions quelados distribuídos atômica e molecularmente ao longo da estrutura molecular da resina. Esta resina é então pirolizada e o pó calcinado em temperaturas entre 500 e 950°C.

O objetivo deste trabalho foi analisar como o teor de estrôncio na síntese de nanopartículas de titanato de bário, e o efeito de lixiviação ácida após calcinação, afeta a resposta eletroreológica, de dispersões dos titanatos em óleo de silicone (20 cSt), sob campos elétricos AC ou DC.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação do titanato de bário/estrôncio foi feita a partir do método já citado e conhecido como método dos precursores poliméricos, que é baseado na patente de Pechini [13]. O trabalho de Pechini propõe uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas e o controle do tamanho em níveis nanométricos [14-17].

Através da técnica do precursor polimérico foi preparado o  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ . A proporção molar da mistura Ba/Sr : Ti : Ácido Cítrico : Etilenoglicol que originou a resina foi igual a 1:1:4:16. O precursor polimérico foi preparado com três composições distintas (**0**, **1** e **2**) variando a relação molar de Ba-Sr. Esta relação variou da seguinte forma:

|             |   |                                    |                                                          |
|-------------|---|------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <b>Am 0</b> | → | 1 mol Ba / 1 mol Ti                | <b>(BaTiO<sub>3</sub>)</b>                               |
| <b>Am 1</b> | → | 0,9 mol Ba / 0,1 mol Sr / 1 mol Ti | <b>(Ba<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>TiO<sub>3</sub>)</b> |
| <b>Am 2</b> | → | 0,8 mol Ba / 0,2 mol Sr / 1 mol Ti | <b>(Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>)</b> |

A Tabela 1 a seguir mostra as características principais dos reagentes utilizados na etapa de síntese dos pós.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ .

| Nomenclatura            | Fórmula                                            | Grau / Pureza | Massa Molecular | Fabricante |
|-------------------------|----------------------------------------------------|---------------|-----------------|------------|
| Carbonato de Bário      | BaCO <sub>3</sub>                                  | P.A. / 99%    | 197,35          | VETEC      |
| Carbonato de Estrôncio  | SrCO <sub>3</sub>                                  | P.A. / 97%    | 147,63          | VETEC      |
| Isopropóxido de Titânio | (Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )) <sub>4</sub> | P.A. / 97%    | 284,02          | ALDRICH    |
| Ácido Cítrico Anidro    | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>       | P.A. / 99,5%  | 192,13          | CAAL       |
| Etileno Glicol          | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>       | P.A. / 99%    | 62,07           | CAAL       |

O procedimento de mistura e a proporção utilizada foi similar à usada nos trabalhos feitos por Cho e Hamada [18], Vinothini e Balasubramaniam [19], Ries e Varela [20]. A principal dificuldade observada nesta etapa foi a solubilidade do

isopropóxido de titânio. A solubilização total do precursor de Ti foi possível adicionando-se lentamente o alcóxido ao etilenoglicol, sob agitação a 90°C por 30 minutos, onde se formou uma solução inicialmente translúcida, que começa a ficar turva, supostamente pela precipitação de algum composto de Ti. Neste momento adicionou-se o ácido cítrico lentamente, para dissolução total dos precipitados, originando novamente uma solução translúcida. Finalmente foi adicionado o carbonato de bário sob agitação até a total reação e solubilidade dos mesmos, mantendo agitação por mais 30 minutos. Obtêm-se assim um líquido amarelado isento de particulados, que mantido sob agitação por 2 horas a 140°C leva à polimerização.

A resina obtida foi primeiramente pré-calcinada em atmosfera oxidante com fluxo constante de ar natural oriundo de um compressor e taxa reduzida de aquecimento de 2°C/min [21] seguindo três patamares de 5 horas a 200, 300 e 500°C para decomposição total do polímero.

Depois de serem parcialmente desaglomerados em almofariz de ágata, os pós foram calcinados para avaliar a continuidade na decomposição e a formação das fases cristalinas, sendo que durante a calcinação foi mantida a mesma taxa de aquecimento de 2°C/min e tempo de tratamento de 10 h em uma temperatura de tratamento de 950°C. Para eliminação de carbonato de bário residual normalmente encontrado em titanato de bário foram feitas lavagens ácidas utilizando ácido nítrico [22].

As técnicas utilizadas na caracterização dos pós foram: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com um microscópio modelo Quanta 600 com filamento FEG fabricado pela FEI Company; Análise de Área de Superfície Específica (BET), utilizando um Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics), um tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 250°C durante 24 horas sob pressão de 100  $\mu\text{m}$  de Hg (0,1 torr) utilizando uma unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada para a remoção de possíveis espécies adsorvidas à superfície; Espectroscopia de Infra Vermelho (FT-IR), com um equipamento fabricado pela Nicolet modelo Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho médio) e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , as análises foram conduzidas por refletância difusa (DRIFT) para a caracterização das superfícies dos pós sintetizados.

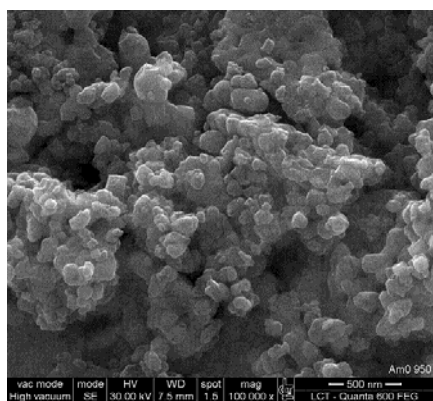
Para os ensaios de eletroreologia, utilizamos um reômetro de tensão controlada (Physica MCR-301), equipado com cela para eletroreologia com controle de temperatura Peltier, na configuração placa-placa. Foi usada uma placa de 25 mm de diâmetro, com espaçamento de 1 mm. Para aplicar o campo elétrico DC, usou-se uma fonte de alta voltagem HCP 14-12500 (FüG). No caso de campo AC, um gerador de função 33220A (Agilent) alimentava um amplificador de alta voltagem (Trek 20/20C). Este arranjo permite aplicar campos elétricos AC com frequência e forma de onda arbitrárias. Todas as medidas reológicas foram realizadas a 25°C.

As nanopartículas dos titanatos e o óleo de silicone (Dow 200, viscosidade de 20 cSt a 20°C), foram secos em estufa, durante 24 h a 120°C. Após resfriarem em dessecador, foram preparadas dispersões dos titanatos, na concentração de 30%. As dispersões foram homogeneizadas com ajuda de uma ponta de ultrassom (US Horn Sonics 750 W, 20 kHz), por um minuto.

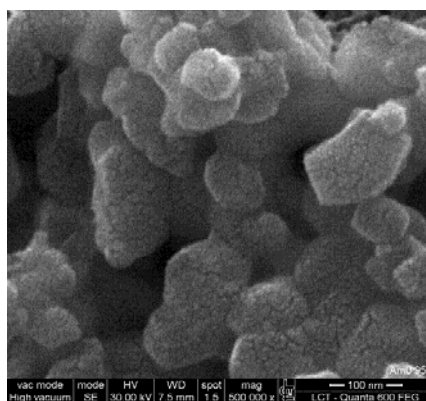
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Microscopia eletrônica de varredura e área de superfície específica

A Figura 1 mostra imagens das partículas da Am 0, Am 1 e Am 2. Nestas imagens é possível observar que os titanatos apresentam alto grau de aglomeração e tamanho de partículas em uma faixa de aproximadamente 50 nm até 200 nm.



(a)



(b)

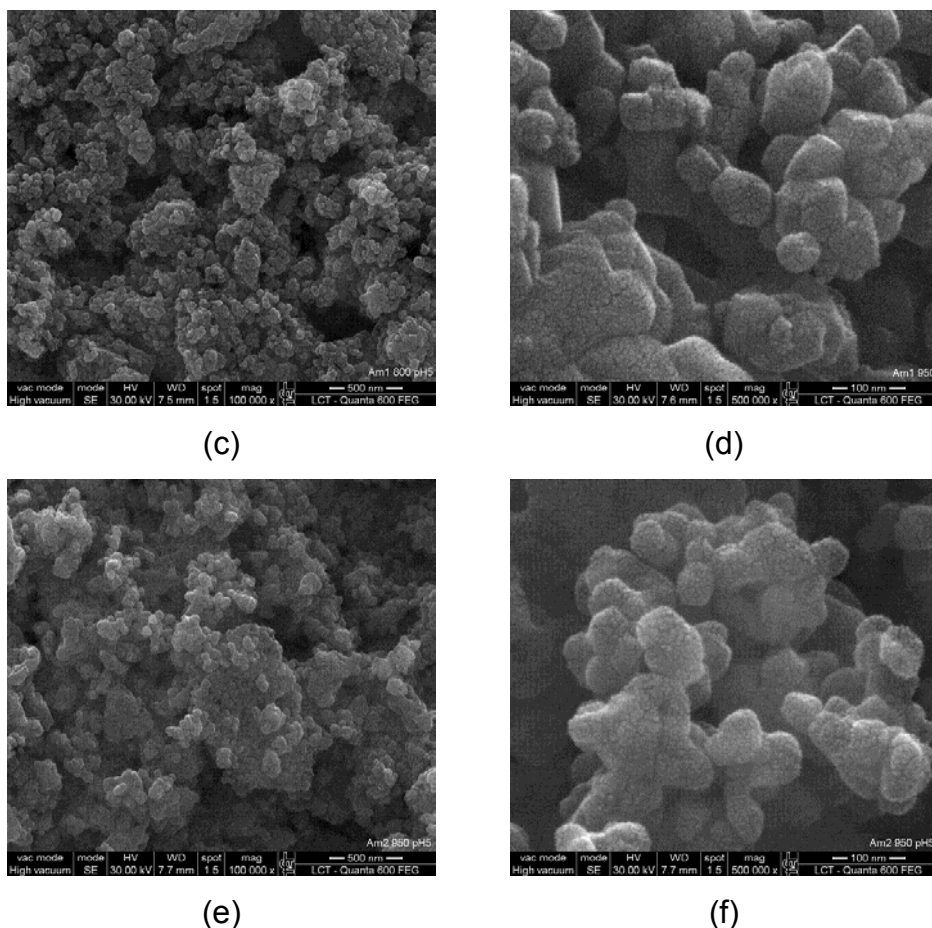


Figura 1 - Imagens MEV das partículas: Am 0 (a) e (b), Am 1 (c) e (d), Am 2 (e) e (f).

Conhecer a área de superfície específica de um material é importante, pois esta característica tem influência direta no comportamento físico-químico de interface que interferem: quando o material é misturado a um líquido e principalmente quando se estuda a estabilidade de partículas em materiais nanométricos. A área de superfície específica obtida para os titanatos foi de  $5,2 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Am 0 sem lavagem ácida e  $7,6 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Am 0 com lavagem ácida; de  $5,9 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Am 1 sem lavagem ácida e  $8,0 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Am 1 com lavagem ácida; de  $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Am 2 sem lavagem ácida e  $8,1 \text{ m}^2/\text{g}$  para a Am 2 com lavagem ácida.

O aumento na área de superfície específica nas partículas lixiviadas em relação as não lixiviadas se dá em função de uma desaglomeração conferida pelo método usado para lixiviar as partículas, pois procedeu-se com a adição de ácido nítrico em uma suspensão de partículas em meio aquoso com a presença de seixos de zircônia em moinho de bolas.

Esta etapa de lixiviação foi efetuada no intuito de verificar variações na superfície das partículas com a solubilização de carbonatos residuais presentes, como serão mostrados na sequência.

### Análises de espectroscopia de FT-IR

Na literatura encontram-se trabalhos [22,23] onde se verifica a presença de carbonatos em pós de  $\text{BaTiO}_3$  sintetizados por diferentes métodos, indicativo do problema na síntese de titanato de bário que é o carbonato residual. As Figuras 2, 3 e 4 mostram os espectros de FT-IR das amostras 0, 1 ou 2, calcinadas em  $950^\circ\text{C}$  e calcinadas em  $950^\circ\text{C}$  seguida de lavagens ácidas (lixiviação).

A caracterização de pós sintetizados pelo processo Pechini tem sido extensivamente feita por DRIFT [7,8,15,16,17,24]. No caso do titanato de bário, a técnica permite verificar a formação de titanato de bário e auxilia o entendimento da presença dos carbonatos como segunda fase e adsorvidos na superfície. Os carbonatos adsorvidos na superfície podem modificar as características e o crescimento de partículas [22,25].

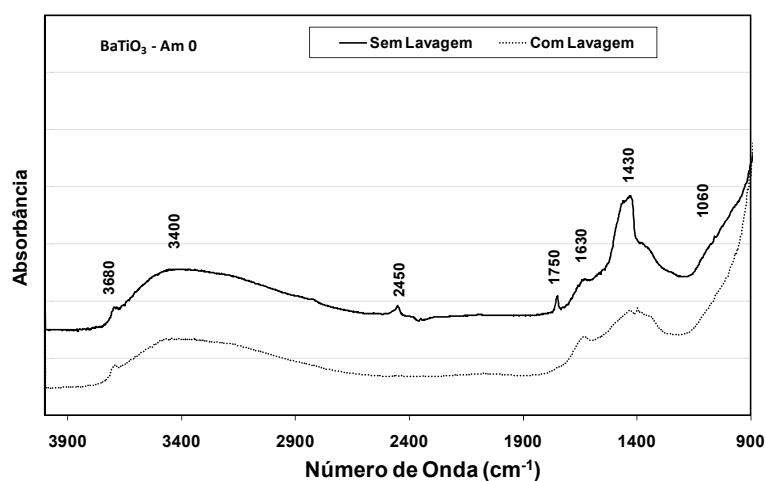


Figura 2 - Espectros de DRIFT da Am 0.

Nas Figura 2, Figura 3 e Figura 4 observam-se os espectros de FTIR (DRIFT) das amostras e pode-se destacar picos característicos de carbonatos: um primeiro pico na região de  $1.430\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a um carbonato iônico simples  $\text{CO}_3^{2-}$  (estiramento assimétrico -  $1.415\text{ cm}^{-1}$ ) e um segundo de carbonato ligante unidentado (estiramento assimétrico -  $1.480\text{ cm}^{-1}$ , estiramento simétrico -  $1.370\text{ cm}^{-1}$ ) [27].

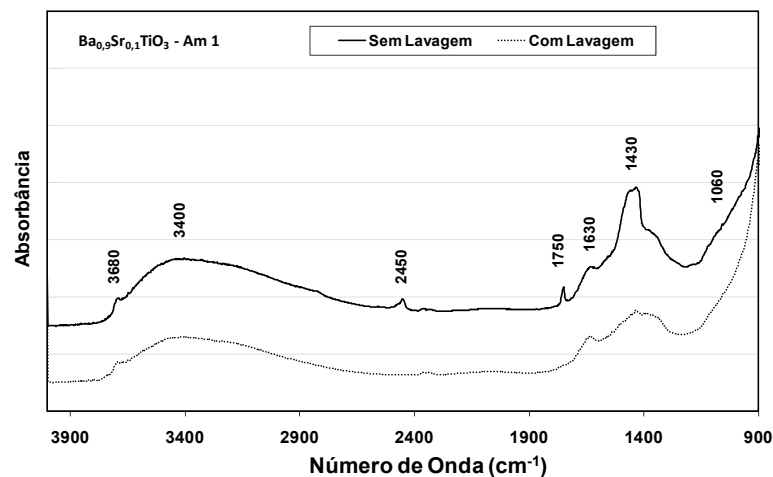


Figura 3 - Espectros de DRIFT da Am 1.

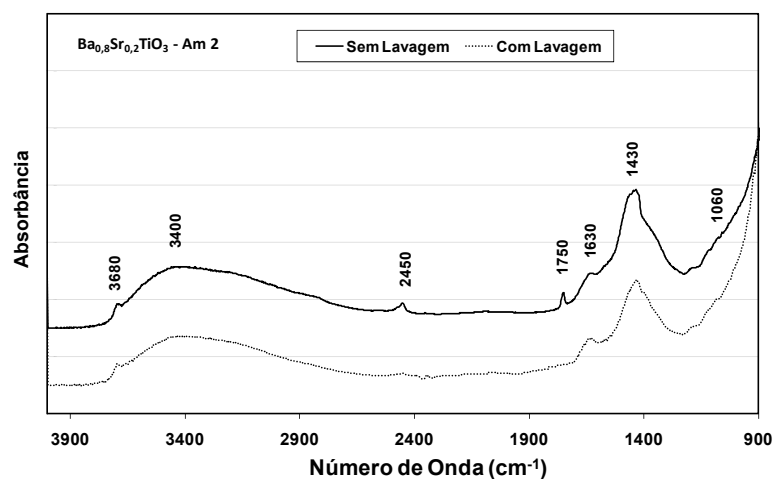


Figura 4 - Espectros de DRIFT da Am 2.

O pico intenso em  $1.750\text{ cm}^{-1}$  é devido a um carbonato orgânico [27]. A vibração que aparece em  $2.450\text{ cm}^{-1}$  corresponde a um bicarbonato. O pico observado entre  $3.500$  e  $3.350\text{ cm}^{-1}$  é referente a vibrações que correspondem ao estiramento O-H oriundo de duas contribuições: (1) moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  não-dissociadas e (2) espécies O-H ( $\text{H}_2\text{O}$  dissociada), ambas adsorvidas na superfície. A vibração identificada a  $1.630\text{ cm}^{-1}$  constitui a deformação (*bending*) do estiramento O-H já observado na região entre  $3.500$  e  $3.350\text{ cm}^{-1}$ . O pico na região de  $3.680\text{ cm}^{-1}$  refere-se a um estiramento O-H bidentado [8,26].

Observa-se que com as lavagens utilizando ácido nítrico para a lixiviação foi possível a retirada do carbonato de bário residual verificado, pois não foram mais observadas as vibrações em  $2450$ ,  $1750$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  e houve uma redução considerável no pico de  $1430\text{ cm}^{-1}$  para todas as composições.



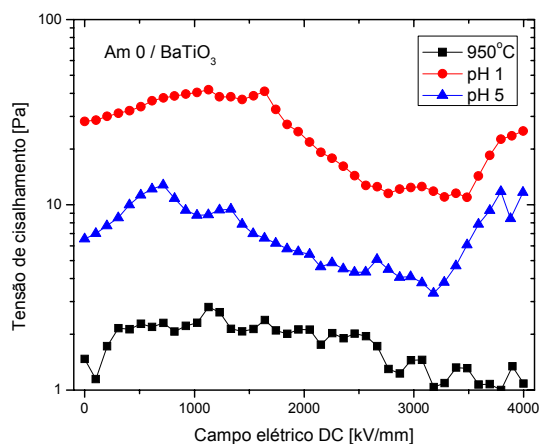
### Eletroreologia

As Figuras 5a, 5b e 5c ilustram o efeito ER sob campo DC, para as Amostras 0, 1 e 2, respectivamente. Neste caso, empregou-se uma taxa de cisalhamento constante de  $10 \text{ s}^{-1}$ , e varreu-se a intensidade do campo elétrico. Em algumas amostras, especialmente para campos acima de 3,5 kV/mm, observou-se arco voltaico, indicando que a condutividade da amostra aumentou até levar à ruptura do dielétrico.

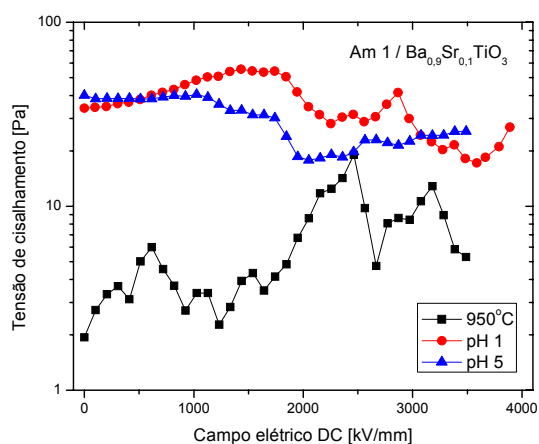
Nas Figuras 5a a 5c, sob campo DC, vê-se que a lixiviação ácida tende a aumentar o efeito ER, com relação às amostras não lixiviadas, de forma mais ou menos independente do teor de estrôncio. Por outro lado, o pH da lixiviação influi na resposta ER, mas de forma complexa. Para a amostra 0, sem estrôncio, o pH 1 é o que apresentou efeito mais intenso. Para as amostras 1 e 2, porém, o efeito do pH é ambíguo. Em todas as amostras sob campo DC, ocorreu eletroforese, acarretando separação de fases, e redução do efeito ER, após certo tempo. Portanto, é difícil garantir reprodutibilidade e confiabilidade de medidas sob campo DC.

Nas Figuras 6 a 8, sob campo AC, o problema de eletroforese foi eliminado, e não foi observada separação de fases nas placas do reômetro, em nenhum caso com campo AC, para frequências acima de 50 Hz. Assim, as medidas são confiáveis, e reprodutíveis. Na Figura 6, das 3 amostras, não lixiviadas, vê-se que o teor de estrôncio afeta de forma significativa a resposta ER, em campo senoidal a 500 Hz. Quanto maior o teor de estrôncio, maior foi o efeito ER.

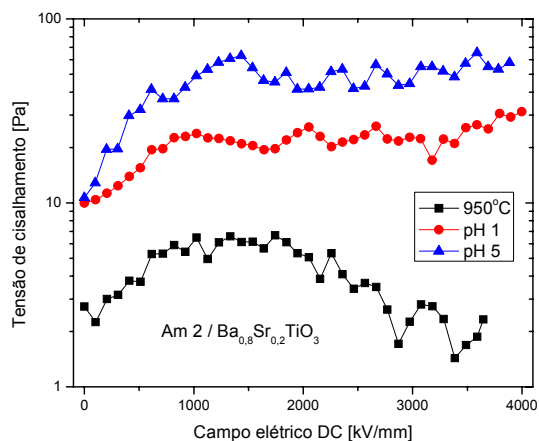
Já a Figura 7, mostra que para a amostra 2, o tratamento de lixiviação ácida, não chega a eliminar o efeito ER, mas este se torna muito menor, sob campo AC. Curiosamente, para campos DC, a lixiviação tem o efeito inverso. Isto sugere que cargas superficiais e mecanismos distintos de polarização, estejam envolvidos em cada caso, conforme a revisão de Hao [8]. O mesmo foi observado para as amostras 0 e 1: nestas, a lixiviação também reduz em muito o efeito ER, com relação a amostra somente calcinada. Outra hipótese, é que os grupos carbonato participem da polarização em campo alternado, da mesma forma que oxalatos e uréia nos titanatos de Lu e colaboradores [27,28].



a)



b)



c)

Figura 5: Tensão de cisalhamento em função do campo elétrico DC, sob taxa de cisalhamento constante ( $10 \text{ s}^{-1}$ ), para as amostras 0 (a), 1 (b) e 2 (c), sem lixiviar, e lixiviar a pH 1 ou pH 5.

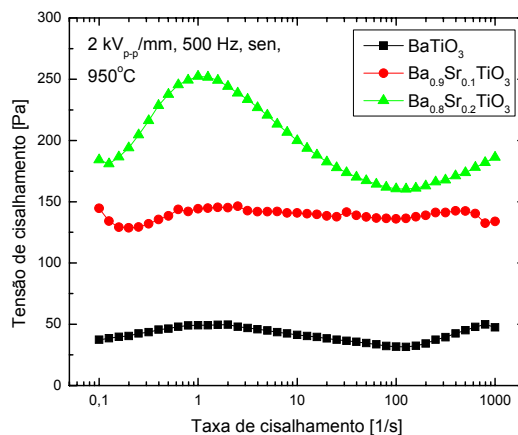


Figura 6: Curvas de fluxo, sob campo AC para as amostras 0, 1 e 2, sem lixiviação.  $E = 2 \text{ kV/mm}$  (pico-pico),  $f = 500 \text{ Hz}$  sen.

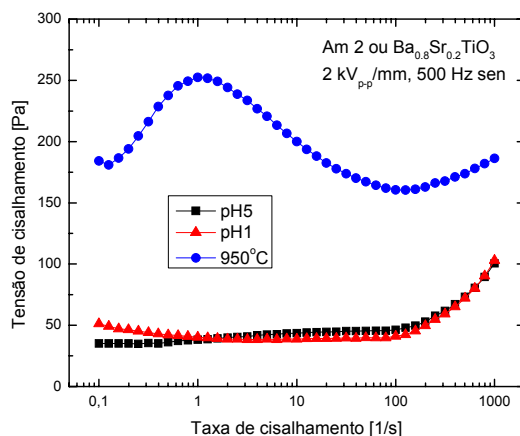


Figura 7: Curvas de fluxo, sob campo AC para a amostra 2. Efeito da lixiviação.  $E = 2 \text{ kV/mm}$  (pico-pico),  $f = 500 \text{ Hz}$  sen.

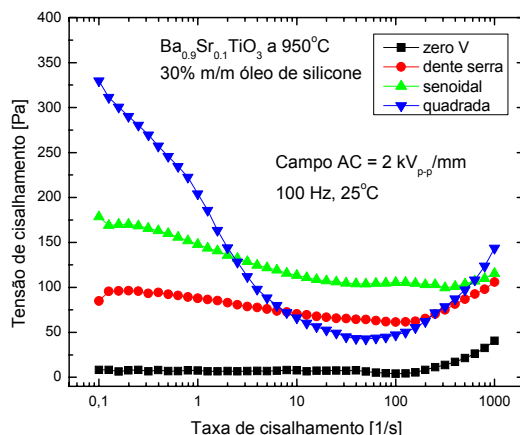


Figura 8: Curvas de fluxo, sob campo AC, para amostra 1. Efeito da forma de onda.  $E = 2 \text{ kV/mm}$  (pico-pico),  $f = 100 \text{ Hz}$ .

A Figura 8 mostra o efeito da forma de onda AC, para a Amostra 1, não lixiviada. O mesmo comportamento foi observado para as amostras 0 e 2: o efeito ER, numa dada frequência AC, aumenta na ordem: onda dente-de-serra < onda senoidal < onda quadrada [29].

A frequência do campo AC, além da forma de onda, também afeta a resposta ER. O máximo na resposta ER, em geral foi observado entre 100 e 500 Hz. Para frequências abaixo de 30 Hz, um pouco de eletroforese também foi observado, ainda que menos intenso que em DC. Para frequências acima de 500 Hz ou 1 kHz, o efeito cai drasticamente, como já relatado na literatura: as partículas não conseguem acompanhar a rápida mudança do campo.

## **CONCLUSÕES**

A eletroreologia das nanopartículas de titanatos sintetizadas por Pechini mostrou ser dependente de vários fatores, como: teor de estrôncio na amostra, lixiviação, e completamente diversa, se o campo é AC ou DC. Via de regra, o campo AC mostrou um efeito ER, quando não mais intenso que em DC, isento de eletroforese. Esta é a principal desvantagem no uso de campo DC. Sob campo DC, as amostras lixiviadas foram as que apresentaram maior efeito ER. Em campos AC, a lixiviação reduz consideravelmente o efeito ER. Além da frequência do campo AC, a forma de onda também afeta significativamente a resposta ER, especialmente sob campo AC. Das 9 amostras estudadas, a que apresentou o efeito ER mais intenso, foi a amostra 2 não lixiviada, sob campo AC, e onda quadrada. Para estudos futuros, pode-se aumentar a intensidade do campo, e variar também a concentração da fase titanato nas dispersões de silicone.

## **AGRADECIMENTOS**

Brito e Gouvêa agradecem à Indústria Eletromecânica Balestro Ltda e à FAPESP pelo financiamento (projeto temático: Estudo de Fenômenos Intergranulares em Materiais Cerâmicos. Proc. 05/53241-9). Bombard agradece à FAPEMIG pelo financiamento (projeto CEX – 00531-08) e pelo suporte para apresentação deste trabalho no 54º C.B.C.

## Referências Bibliográficas

- [1] S. L. M. BRITO, D. GOUVÊA, R. GANZELLA, *Cerâmica*, **53**, (2007) 169-174.
- [2] S. L. M. BRITO, D. GOUVÊA, R. GANZELLA, *Cerâmica*, **51**, (2005) 30-36.
- [3] U. PAIK, J-G. Yeo, M-H. LEE, V. A. HACKLEY, Y-G. JUNG, *Materials Research Bulletin*, **37**, (2002) 1623-1631.
- [4] C.-W CHIANG, J.-H JEAN, *Materials Chemistry and Physics*, **80**, (2003) 647-655.
- [5] L. BERGSTRÖM, **Surface Chemical Characterization of Ceramic Powders – Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing** (Edited by R. J. Pugh and L. Bergström). New York (USA): Marcel Dekker Inc. (1994) 71-120.
- [6] S. L. M. BRITO, P. J. B. MARCOS, M. M. HENRIQUE, D. GOUVÊA, *Cerâmica*, **53**, (2007) 104-110.
- [7] R. H. R. CASTRO, S. V. USHAKOV, L. GENGEMBRE, D. GOUVÊA, A. NAVROTSKY, *Chemistry of Materials*, **18**, (2006) 1867-1872.
- [8] T. HAO, *Advances in Colloid and Interface Science*, **97**, (2002) 1 – 35.
- [9] A. BEAUGER, J. C. MUTIN, J. C. NIEPCE, *Journal Materials Science*, **18**, (1983) 3041-3046.
- [10] P. P. PHULE, S. H. RISBUD, *Journal of Materials Science*, **25**, (1990) 1169-1183.
- [11] M. S. H. CHU, A. M. RAE, *American Ceramic Society Bulletin*, **74**, (1995) 69-72.
- [12] M. S. CASTRO, E. BRZOWSKI, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, (2000) 2347-2351.
- [13] M. PECHINI, **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same from a Capacitor**. U. S. Patent. N° 3330697, (1967).
- [14] R. H. R. CASTRO, S. V. USHAKOV, L. GENGEMBRE, D. GOUVÊA, A. NAVROTSKY, *Chemistry of Materials*, **18**, (2006) 1867-1872.
- [15] R. H. R. CASTRO, G. J. PEREIRA, D. GOUVÊA, *Applied Surface Science*, **253**, (2007) 4581-4585.
- [16] G. J. PEREIRA, R. H. R. CASTRO, D. Z. FLORIO, E. N. S. MUCCILLO, D. GOUVÊA, *Materials Letters*, **59**, (2005) 1195-1199.
- [17] M. D. P. HIDALGO, R. H. R. CASTRO, A. C. V. COELHO, D. GOUVÊA, *Chemistry of Materials*, **17**, (2005) 4149-4153.
- [18] W. S. CHO, E. HAMADA, *Journal of Alloys and Compounds*, **266**, (1998) 118-122.
- [19] V. VINOTHINI, P. SINGH, M. BALASUBRAMANIAN, *Ceramics International*, **32**, (2006) 99-103.
- [20] A. RIES, A. Z. SIMOES, M. CILENSE, M. A. ZAGHETE, J. A. VARELA, *Materials Characterization*, **50**, (2003) 217-221.
- [21] P. DURÁN, F. CAPEL, J. TARTAJ, C. GUTIERREZ, C. MOURE, *Solid State Ionics*, **141-142**, (2001) 529-539.
- [22] C. HÉRARD, A. FAIVRE, J. LEMAÎTRE, *Journal of the European Ceramic Society*, **15**, (1995) 135-143.
- [23] M. C. B. LOPEZ, G. FOURLARIS, B. RAND, F. L. RILEY, *Journal of American Ceramic Society*, **82**, (1999) 1777-1786.
- [24] R. H. R. CASTRO, P. J. B. MARCOS, E. SAKAMOTO, D. GOUVÊA, *Journal of Materials Science*, **42**, (2007) 6946-6950.
- [25] C. HÉRARD, A. FAIVRE, J. LEMAÎTRE, *Journal of the European Ceramic Society*, **15**, (1995) 145-153.
- [26] R. H. R. CASTRO, P. J. B. MARCOS, A. LORRIAUX, M. C. STEIL, L. GENGEMBRE, P. ROUSSEL, D. GOUVÊA, *Chemistry of Materials*, **20**, (2008) 3505-3511.
- [27] Y. LU, R. SHEN, X. Z. WANG, G. SUN, K. Q. LU; *Smart Materials & Structures*, **18** (2009).
- [28] W. J. WEN, X. X. HUANG, S. H. YANG, K. Q. LU, R. SHENG; *Nature Materials*, **2** (2003) 727-730.
- [29] A. K. EL WAHED, J. L. SPROSTON, E. W. WILLIAMS; *Journal of Physics D - Applied Physics*, **33**, (2000) 2995-3003.