

EFEITO DA ADIÇÃO DE SILICATO DE LÍTIO NA DENSIFICAÇÃO DA ZIRCÔNIA-ÍTRIA

T. G. Fujimoto, E. N. S. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
R. do Matão, Travessa R, 400, 05508-000, S. Paulo, SP, Brasil
enavarro@usp.br

RESUMO

A zircônia estabilizada com ítria tem potencial de aplicação em diferentes dispositivos tais como em sensores, e como eletrólito sólido em medidas eletroquímicas e em células a combustível de óxido sólido. Para estas aplicações, em geral, altas densidades são necessárias. Neste trabalho, propõe-se utilizar um aditivo de sinterização para reduzir a temperatura de densificação deste eletrólito sólido. Como auxiliar de sinterização da zircônia-8% mol ítria foi utilizado o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. O aditivo foi introduzido em proporções de 1 e 2% mol. A sinterização de amostras cilíndricas foi feita a 1200°C por 2 h. As amostras foram caracterizadas por medidas de densidade para avaliação da densificação e por difração de raios X para identificação de fases cristalinas. Observações da microestrutura foram feitas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo. A microestrutura das amostras sinterizadas exhibe grãos comparativamente grandes e arredondados evidenciando que a densificação ocorre com a formação de fase líquida. O aditivo mostrou ser eficiente para a densificação da zircônia-ítria.

Palavras-chave: zircônia, aditivos, sinterização, microestrutura.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas policristalinas à base de zircônia têm sido extensivamente estudadas por apresentarem destacadas propriedades elétricas, mecânicas, químicas, térmicas e ópticas. Cerâmicas de zircônia contendo Y_2O_3 , CaO ou MgO como aditivos, em teores específicos, são reconhecidas como as que apresentam altos valores de condutividade iônica, resistência mecânica e ao choque térmico e tenacidade à fratura. Estas propriedades possibilitam o uso deste material em dispositivos eletroquímicos, revestimentos cerâmicos, catalisadores, meios de moagem, biomateriais e outros ^(1, 2).

Os aditivos cerâmicos mais utilizados nas zircônias comerciais são o MgO, que confere altas resistência ao choque térmico e condutividade iônica, sendo amplamente utilizado como sensor descartável na indústria metalúrgica, para a determinação de oxigênio em aço líquido; o CaO, com o qual são confeccionados tubos de vários centímetros de comprimento, normalmente utilizados em células eletroquímicas, para a determinação de parâmetros termodinâmicos no estudo de materiais; e o Y_2O_3 , que para teores de ~2,5 a 3,0% em mol apresenta altas resistência mecânica e tenacidade à fratura, sendo especialmente indicado para aplicações estruturais, enquanto que para teores entre ~ 7,5 e 10% em mol apresenta altos valores de condutividade iônica, sendo empregado como eletrólito sólido em transdutores eletroquímicos ^(1, 2).

O uso de aditivos auxiliares de sinterização é uma abordagem efetiva para obtenção de cerâmicas densas em temperaturas inferiores às usuais. Espera-se que o aditivo acelere a cinética de sinterização e, como consequência, diminua a temperatura necessária para obtenção de altas densidades (> 95% da densidade teórica), como previsto pela lei de Herring ⁽³⁾. Diversos estudos relataram o uso de aditivos na zircônia-ítria, principalmente os metais de transição.

Os aditivos podem exercer influência tanto nos fatores cinéticos quanto termodinâmicos durante a sinterização ⁽⁴⁾; podem alterar a química de defeitos (tipo e teor) do material em estudo e, dessa forma, podem produzir modificação no coeficiente de difusão para o transporte de íons na estrutura cristalina (D_e). A segregação do aditivo pode também alterar a estrutura e a composição de superfícies e interfaces, modificando o coeficiente de difusão nos contornos de grão (D_{cg}), o coeficiente de difusão superficial (D_s) e o coeficiente de difusão para a fase

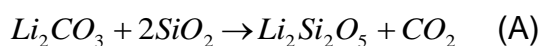
vapor (D_g) (relacionado com o processo de evaporação-condensação). A segregação pode, além disso, modificar as energias interfaciais de tal modo que atue termodinamicamente produzindo mudanças nas energias das interfaces sólido-vapor (γ_{sv}) e dos contornos de grão (γ_{cg}). Outra consequência da segregação dos aditivos é que podem também alterar a mobilidade dos contornos de grão (M_{cg}). Em princípio um aditivo de sinterização irá modificar todos esses fatores. Como resultado, além do efeito desejado, um aditivo cerâmico pode produzir efeitos indesejáveis na cerâmica sinterizada.

Recentemente ⁽⁵⁾ foi proposto o uso do silicato de lítio como auxiliar de densificação em cerâmicas policristalinas de $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$). Os autores concluíram que a temperatura de sinterização deste material pode ser reduzida de 1400-1600°C para 980°C com apenas 1% em massa do aditivo ($Li_2Si_2O_5$).

O principal objetivo deste trabalho é verificar o efeito produzido pela adição do silicato de lítio na densificação e na microestrutura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria. A principal motivação para este estudo reside no fato deste eletrólito sólido atingir alta densificação somente para temperaturas de sinterização superiores a 1450°C ^(6, 7).

MATERIAIS E MÉTODOS

Como materiais de partida foram utilizados a zircônia-8% mol ítria (Tosoh, 99,6%), o SiO_2 (99,9%) amorfo e o Li_2CO_3 (99%). O silicato de lítio foi preparado por calcinação da sílica com o carbonato de lítio de acordo com a estequiometria dada pela equação A:



Para determinar a temperatura ideal para a obtenção do silicato de lítio alguns testes foram feitos variando a temperatura e o tempo de calcinação. Entre calcinações sucessivas a mistura de sílica e carbonato de lítio foi desaglomerada em almofariz de ágata.

O aditivo foi introduzido nas concentrações de 1 e 2% mol de $Li_2Si_2O_5$ por mistura dos pós de partida seguida de reação em estado sólido. Corpos de prova

cilíndricos foram preparados por compactação uniaxial em matriz de 10 mm de diâmetro. A sinterização foi feita ao ar em forno resistivo com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento ao natural.

A densidade aparente foi determinada pelo método da imersão. Análise térmica diferencial (STA409, Netzsch) foi realizada até 1000°C em atmosfera de ar sintético. Difração de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS) foi empregada para a caracterização estrutural. Observação da microestrutura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (Inspect F50, FEI) em amostras polidas e atacadas termicamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram feitos testes para determinar a condição ideal de obtenção do aditivo. A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios X obtidos após duas calcinações da mistura de sílica e carbonato de lítio em temperatura fixa de 800°C.

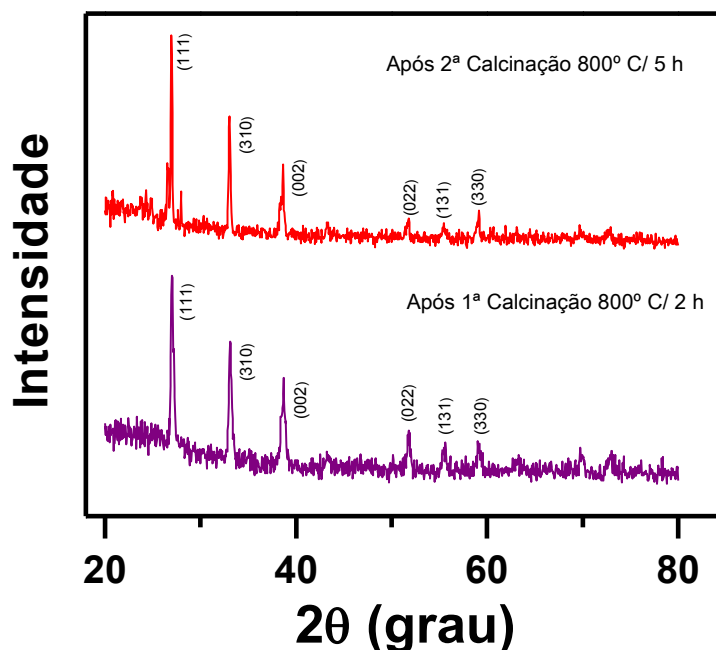


Fig. 1: Difratogramas de raios X das misturas de sílica com carbonato de lítio após calcinações a 800°C.

Analisando e comparando o gráfico pelo programa Search-Match verifica-se que não foi formada a fase desejada. Os índices de Miller indicam a formação do metasilicato de lítio, Li_2SiO_3 .

Na sequência, foi verificada a possibilidade de formação da fase desejada por análise térmica diferencial. O resultado é mostrado na Fig. 2.

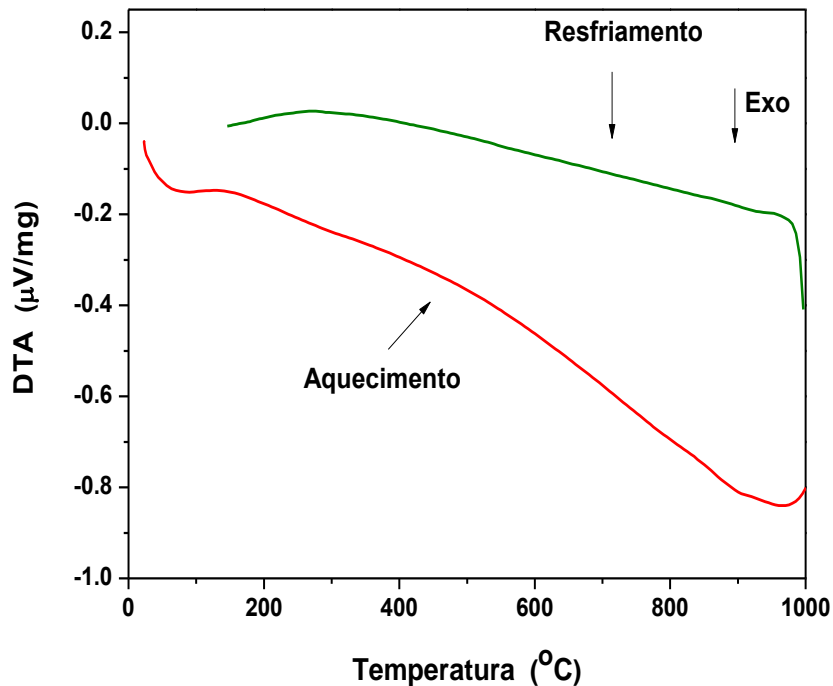


Fig. 2: Curva termodiferencial da mistura de sílica e carbonato de lítio.

O resultado da análise térmica diferencial mostra que não há transição de fase até 1000°C . Entretanto, sabe-se que a fusão do silicato de lítio acontece em aproximadamente 1030°C ⁽⁷⁾, ou seja, o intervalo de temperatura onde ocorre a formação e a posterior fusão deste material é relativamente estreito. Assim, decidiu-se aumentar a temperatura de calcinação para 1000°C variar o tempo nesta temperatura. O difratograma de raios x obtido após a calcinação por 5 h é mostrado na Fig. 3.

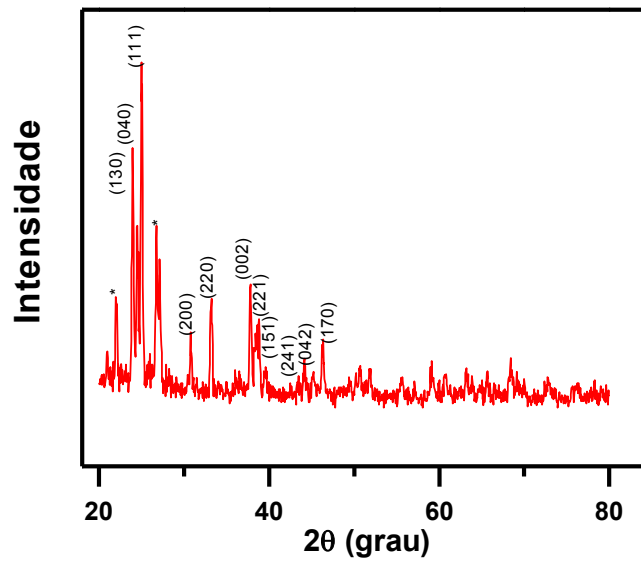


Fig. 3: Difratoograma de raios X da mistura de sílica e carbonato de lítio após calcinação a 1000°C por 5 h. * = Li_2SiO_3 .

Os picos de difração indexados correspondem ao do silicato de lítio, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, exceto aqueles indicados por * que são da fase Li_2SiO_3 . Este resultado mostra que a temperatura ideal para calcinação é 1000°C. Com o objetivo de reduzir a fração da fase Li_2SiO_3 foi realizada nova calcinação a 1000°C por 5 h e o resultado da caracterização estrutural é mostrado na Fig. 4.

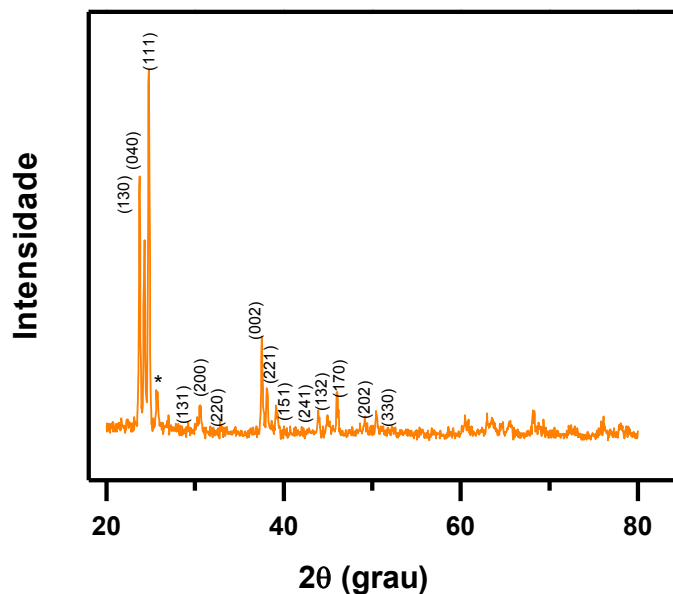
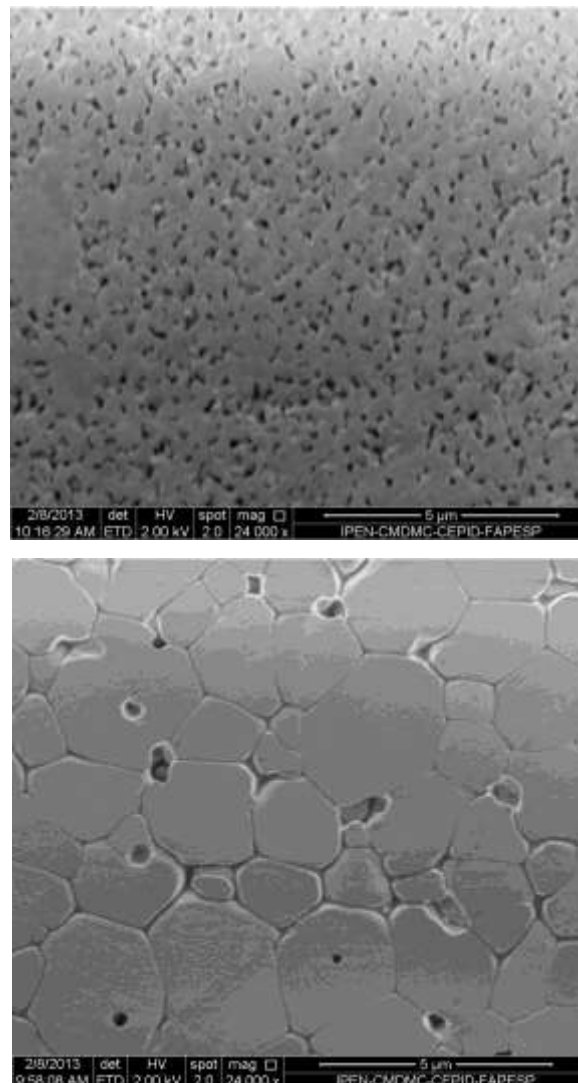


Fig. 4: Difratoograma de raios X da mistura de sílica e carbonato de lítio após a segunda calcinação a 1000°C por 5 h. * = Li_2SiO_3 .

O resultado da difração de raios X mostrado na Fig. 4 revela que a fase do metasilicato de lítio, Li_2SiO_3 , foi minimizada. Procedeu-se, então, com a introdução do aditivo em concentrações de 1 e 2% na zircônia estabilizada com ítria.

Após sinterização dos compactos a 1200°C por 2 h a densidade hidrostática obtida foi de: 69% para a zircônia-ítria sem aditivo. Este resultado exemplifica a baixa sinterabilidade deste material. Para as amostras contendo aditivos foram obtidos os valores de densidade relativa de 88,2% e 81,6%, respectivamente, para 1 e 2% mol do aditivo. Isto significa que o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ promoveu um aumento de aproximadamente 20% na densidade sinterizada da zircônia-ítria.

O efeito do aditivo na microestrutura pode ser visualizado nas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura mostradas na Fig. 5.



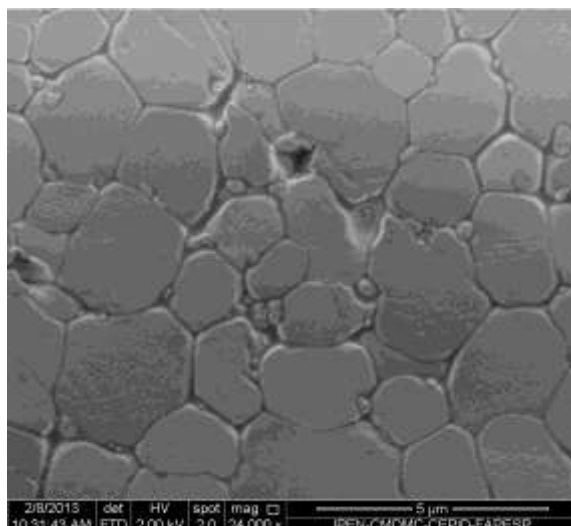


Fig. 5: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas de: (superior) zircônia-ítria sem aditivo, (centro) com 1% e (inferior) com 2% mol de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

As micrografias mostram que o aditivo exerce forte influência na microestrutura da zircônia-ítria. A amostra sem aditivo (figura 5 superior) é bastante porosa e exhibe grãos pequenos, submicrométricos, nas condições de sinterização utilizadas ($1200^\circ\text{C}/2\text{ h}$). A amostra com 1% mol do aditivo (figura 5 centro) apresenta pouca porosidade comparada com a amostra sem aditivo, e grãos bem grandes e com formato arredondado, além de porosidade intragranular. A amostra contendo 2% mol de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (figura 5 inferior) apresenta microestrutura similar à da amostra com 1% mol do aditivo. Esta amostra apresenta, entretanto, grãos pequenos nos contornos de grão, ao contrário da amostra com 1% mol do aditivo. Isto pode indicar uma interação da fase líquida com algum componente da matriz causando a segregação do mesmo. Por isso, a concentração ideal do aditivo é de 1% mol. Os resultados de microestrutura revelam que o silicato de lítio promoveu a densificação pela formação de uma fase líquida com conseqüente acelerado crescimento de grãos.

De forma geral, os resultados obtidos mostram que o silicato de lítio é um excelente aditivo para promover a densificação e homogeneização da microestrutura da zircônia-ítria.

CONCLUSÕES

Foi feito estudo para a obtenção do silicato de lítio partindo de sílica amorfa e carbonato de lítio. Foram preparadas por reação em estado sólido amostras de zircônia-ítria com adição de silicato de lítio como auxiliar de densificação. Após sinterização a 1200°C por 2 h as amostras apresentaram densidades de 69% (sem aditivo), ~88% (com 1% mol) e ~ 81% (com 2% mol) da densidade teórica. A microestrutura das cerâmicas sinterizadas revelou acelerado crescimento de grãos e arredondamento dos mesmos, evidenciando a formação de fase líquida pelo aditivo durante a sinterização. O silicato de lítio mostrou-se efetivo para auxiliar a densificação da zircônia-ítria.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo suporte financeiro. Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica de um dos autores (T. G. Fujimoto).

REFERÊNCIAS

1. SUBBARAO, E. C., Zirconia - an overview. In: HEUER, A. H. (Ed.). Advances in ceramics v. 3: Science and technology of zirconia I. Columbus, OH; The American Ceramic Society, 1081. p.1-24.
2. HAGENMULLER, P.; GOOL, W. VAN. Solid electrolytes - general principles, characterization materials, applications. New York: Academic Press, 1978.
3. HERRING, C. Effect of change of scale on sintering phenomena. J. Appl. Phys., v. 21, p. 301-303, 1950.
4. GERMAN, R., M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons, 1996.
5. LI, R., TENG, Q., YIN, S., SATO, T. Nonstoichiometrically activated sintering for $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ compound by creating point defects. Chem. Mater., v. 18, p. 273-278, 2006.
6. GIBSON, I. R., DRANSFIELD, G. P., IRVINE, J. T. S. Sinterability of commercial 8 mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity. J. Mater. Sci., v. 33, p. 4297-4305, 1998.

7. DE FLORIO, D. Z., MUCCILLO, R. Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, v. 123, p. 301-305, 1999.

EFFECT OF LITHIUM SILICATE ON DENSIFICATION OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA

ABSTRACT

Yttria-stabilized zirconia is a potential candidate material for application in a number of technological devices such as sensors, and as solid electrolyte for electrochemical measurements and in solid oxide fuel cells. For these applications, in general, high densities are required. In this work, it is proposed the use of an additive to reduce the sintering temperature of this solid electrolyte. Small contents (1 and 2 mol%) of lithium disilicate, $Li_2Si_2O_5$, were used as sintering aid to promote the densification of 8 mol% yttria-stabilized zirconia sintered at 1200°C for 2 h. Apparent density was measured by the hydrostatic method. X-ray diffraction analysis was used for phase characterization during the preparation of the additive. Microstructure observations were carried out in a field emission scanning electron microscope on polished and thermally etched surface of sintered pellets. The microstructure of sintered pellets evidenced an accelerated grain growth due to liquid phase formation during sintering. The additive proved to be effective for densification of this solid electrolyte at a lower temperature than usual.

Key-words: zirconia, additives, microstructure, electrical conductivity.