

POLIMORFISMO EM PÓS DE 9YSZ- Al_2O_3 SINTETIZADOS PELA ROTA DE CO-PRECIPITAÇÃO

Garcia, R.H.L.; Ussui, V.; Lima, N.B.; Lazar, D.R.R.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Caixa Postal 11049 – CEP 05422-970 – Pinheiros – SP – São Paulo – Brasil

rlgarcia@ipen.br

RESUMO

A adição de alumina em matriz de zircônia estabilizada na fase cúbica tem adquirido importância com o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível do tipo óxido sólido. Nestes sistemas, que permitem a geração de energia elétrica com elevada eficiência e baixo impacto ambiental, a zircônia cúbica é geralmente empregada como eletrólito sólido devido à elevada condutividade iônica e estabilidade química em atmosferas oxidantes e redutoras. A fragilidade deste material, no entanto, impossibilita a sua aplicação na forma de filmes finos, os quais permitem reduzir a temperatura de operação do sistema de 1000 para 800°C. Neste caso, a adição de alumina pode promover o reforço mecânico do eletrólito sem alterar suas propriedades elétricas. Para esta finalidade, é necessário o controle rigoroso das características das cerâmicas, as quais estão relacionadas aos insumos de partida e condições de processamento. Neste trabalho foi avaliada a influência das condições de síntese na definição da estrutura cristalina das fases do composto de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria contendo 20% em massa de alumina. A rota adotada foi a co-precipitação de hidróxidos a partir de soluções clorídricas dos metais envolvidos. Este procedimento também envolve as etapas de lavagem com água, tratamento dos precipitados com solventes orgânicos (etanol e butanol), secagem, calcinação e moagem. Os parâmetros de processo estudados foram pH de precipitação e temperatura e tempo de calcinação (600 a 1200°C por 1 a 3 horas). Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, difração a laser, adsorção gasosa (BET) e picnometria de hélio. A correlação entre as condições de síntese e as características dos pós à base de alumina e zircônia irá permitir a otimização das propriedades dos produtos sinterizados.

Palavras-chave: *zircônia, alumina, síntese, co-precipitação, polimorfismo.*

INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de zircônia apresentam variadas aplicações tecnológicas (refratários, cerâmica estrutural, biomateriais, sensores de oxigênio e eletrólito de células a combustível, entre outros), devido à excelente combinação das suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Tais propriedades são alcançadas pela adição de óxidos como CaO, MgO, Y₂O₃ e CeO₂ à sua composição, que formam solução sólida e permitem estabilizar a fase tetragonal (*TZP – tetragonal zirconia polycrystals*) e cúbica (*CSZ – cubic stabilized zirconia*) em temperatura ambiente, evitando a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica tetragonal → monoclinica característica do óxido puro. A fase predominante na condição estabilizada da zircônia será determinada pela concentração do dopante, sendo aproximadamente 3 mol % para a estabilização da fase tetragonal e 8 mol % para a fase cúbica (Green et al., 1989).

Uma característica importante da zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica (Y-CSZ) é sua elevada capacidade de condução iônica e baixa condutividade eletrônica, além da ótima estabilidade térmica e química em atmosferas oxidantes e redutoras. Tais qualidades fazem da Y-CSZ uma promissora candidata a eletrólito de células a combustível do tipo óxido sólido (*SOFC*, ou *solid oxide fuel cell*) (Minh, 1993; Singhal, 2000; Tiffée et al., 2001; Kwon et al., 2001). Esses são equipamentos que produzem energia elétrica a partir da combustão eletroquímica de um combustível gasoso, com alto rendimento e mínima emissão de poluentes na atmosfera. No caso das células do tipo óxido sólido, o gás oxigênio é dissociado em uma câmara e atravessa o eletrólito, combinando-se com um gás combustível de outra câmara (por exemplo gás hidrogênio), formando H₂O. O potencial elétrico é gerado por elétrons que circulam pelos eletrodos.

Diferentemente da zircônia tetragonal, a estabilização da fase cúbica reduz tenacidade à fratura da cerâmica, impossibilitando sua utilização na forma de filmes finos, configuração esta que permite reduzir a temperatura de operação da célula de 1000 para 800°C. A utilização de um eletrólito espesso em uma SOFC também implica em maior perda de carga devido à polarização, reduzindo sua eficiência. No entanto, estudos publicados na literatura apontam que é possível elevar a tenacidade da CSZ com a adição de 20% em massa de alumina na composição, sem alterar significativamente a condutividade iônica e eletrônica (Oe et al., 1996; Kwon et al., 2001; Sharif et al., 2004).

Um dos mecanismos propostos por Shi et al. (1995), sugere que a presença de alumina diminui a tensão superficial do contorno de grão, ou reduz o coeficiente de difusão na zircônia devido à deformação da rede cristalina. Assim, a cerâmica sinterizada pode apresentar menor crescimento dos grãos, boa densificação, e melhores propriedades mecânicas (Sharif et al., 2004; Shi et al., 1995). O reforço da Y-CSZ também é decorrente de mecanismos de deflexão de trincas devido à presença de segunda fase, assim como de tensões internas geradas pelas diferenças de coeficientes de expansão térmica e de módulos de elasticidade dos constituintes da matriz (Green et al., 1989; Kwon et al., 2001).

Considerando-se que a solubilidade da alumina na zircônia é muito pequena (inferior a 1% em massa), os estudos relativos a este sistema concentram-se na área de materiais compósitos. Entretanto, a definição de composições em que as propriedades mecânicas são maximizadas,

mantendo-se inalteradas propriedades como dureza e condutividade iônica, apresenta dificuldades, pois este parâmetro também é fortemente dependente das condições de síntese e processamento.

O processamento convencional de compósitos à base de zircônia e alumina, por mistura de pós, requer geralmente a utilização de técnicas de sinterização sob pressão devido a dificuldades de densificação. Este fato está relacionado às diferenças de granulometria dos insumos de partida que provocam porosidade de distribuição bimodal no corpo a verde e, por consequência, heterogeneidades na microestrutura do produto sinterizado. Esta limitação tem sido contornada com o desenvolvimento de técnicas químicas de síntese que permitem a obtenção de pós de dimensões nanométricas. Dentre estas técnicas, destacam-se a co-precipitação a partir de cloretos metálicos e técnicas via sol-gel (Johnson, 1981; Bhattacharyya et al., 2002; Bokhimi et al., 1999).

A técnica de co-precipitação permite a obtenção de pós de alumina em matriz de zircônia estabilizada com excelentes características físicas e químicas, sem a necessidade de equipamentos ou procedimentos complexos. Esse método consiste em preparar uma solução dos cloretos metálicos, com composição bem definida, e precipitar os metais na forma de hidróxidos, a partir da reação com uma base. Com isso, os insumos são misturados em escala atômica, garantindo elevada homogeneidade, além de alta pureza e estequiometria bem definida (Johnson, 1981; Bhattacharyya et al., 2002; Lazar et al., 2002; Shi et al., 1995; Singh et al., 1994). Contudo, os pós obtidos por essa técnica apresentam elevado grau de aglomeração. Para evitar a formação de aglomerados fortes, pode ser empregada a técnica de destilação azeotrópica. Após lavagem do precipitado com solventes orgânicos (por exemplo, etanol, butanol e acetona) realiza-se a destilação, para garantir a eliminação quase completa da água remanescente no precipitado. Para esta finalidade utiliza-se geralmente o butanol como solvente, que forma um azeótropo de ponto de ebulição mínimo com a água a 92°C e evapora a 117°C. Uma vez que o precipitado é seco sem a presença de água, evita-se a formação de pontes de hidrogênio ou cargas eletrostáticas presentes nos aglomerados fortes (Ussui et al., 1996; Kaliszewski et al., 1990; Shan et al., 1997; Marcos 2001).

A otimização das condições de calcinação dos produtos de síntese também é fundamental para a definição da microestrutura da cerâmica. Conforme já mencionado anteriormente, a zircônia pode ser estabilizada nas fases tetragonal e cúbica em função da temperatura e concentração do dopante. Por sua vez, a alumina pode se apresentar na fase estável alfa (α) ou em diversas formas metaestáveis registradas na literatura, são elas chi (χ), kappa (κ), delta (δ), teta (θ), eta (η) e gama (γ). Tais variedades provêm da decomposição térmica de sais ou hidróxidos de alumínio de diversas procedências (Hart, 1990). Os processos de cristalização dos óxidos de alumínio e de zircônio ocorrem em etapas distintas e são inibidos mutuamente quando estes se encontram em mistura (Bhattacharyya et al., 2002; Shi et al., 1995).

Neste trabalho, apresenta-se o estudo da influência das condições de calcinação de hidróxidos mistos de zircônio e alumínio na definição da estrutura cristalina dos óxidos que constituem este compósito. A rota de síntese adotada, cujas condições também foram definidas neste estudo, foi a de co-precipitação em meio amoniacal a partir de cloretos metálicos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação dos pós contendo 20% em massa de alumina em matriz de zircônia estabilizada com 9 mol % de ítria foi realizada a partir das seguintes soluções: (a) oxiclreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio, com pureza 99,5% em massa de ZrO_2 , (IPEN, Brasil); (b) cloreto de ítrio, preparado pela dissolução do respectivo óxido de pureza 99,9% em massa (Aldrich, EUA), (c) cloreto de alumínio hexaidratado, preparado pela dissolução do reagente de pureza 99% em massa (Synth, Brasil). Os demais reagentes, hidróxido de amônio, etanol e n-butanol são de grau analítico.

Para a determinação da quantidade de hidróxido de amônio necessária para máxima precipitação, foram realizados, inicialmente, ensaios titulométricos nas soluções de cloretos com NH_4OH 3 molar. Para esta finalidade foi utilizado um pH-metro da marca Micronal, modelo B-474. Com base nesses resultados realizou-se a co-precipitação dos hidróxidos mistos partindo-se de uma solução contendo $35\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dos específicos óxidos metálicos, o que corresponde a $1,92\cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $ZrOCl_2$, $9,51\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de YCl_3 e $1,54\cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $AlCl_3$. A co-precipitação dos hidróxidos foi realizada com velocidade de adição dos cloretos de $70\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, juntamente com ar comprimido e sob agitação vigorosa, para promover uma condição adequada de supersaturação e precipitação rápida. Para garantir homogeneização, a solução foi mantida em agitação por mais 15 minutos. O emprego do dobro do volume de precipitante, determinado nos ensaios titulométricos garantiu que o pH da solução fosse mantido sempre superior a 10. Para a obtenção do pó de alumina ou zircônia pura, utilizou-se o mesmo procedimento.

O precipitado foi lavado e repolpado com água até o teste negativo da presença de cloretos no filtrado, indicado por reação com $AgNO_3$. Em seguida foi lavado e repolpado com etanol, tratado com n-butanol e submetido a destilação azeotrópica, para a eliminação da água remanescente.

Por fim, o precipitado foi seco a 80°C em estufa por 24h, e então calcinado ao ar, variando-se o tempo e a temperatura. O pó de zircônia pura foi calcinado a 800°C por uma hora. Para as demais amostras, as condições são descritas na tabela 1.

Tabela 1: Codificação das amostras e condições de temperatura e tempo de calcinação dos pós sintetizados.

Codificação	Zircônia-Alumina		Codificação	Alumina	
	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)		Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)
20ACZ-600/1	600	1	A-800	800	1
20ACZ-600/3	600	3	A-1000	1000	1
20ACZ-600/4,5	600	4,5	A-1200	1200	1
20ACZ-800/1	800	1	A-1400	1400	1
20ACZ-800/3	800	3			
20ACZ-1000/1	1000	1			
20ACZ-1000/3	1000	3			
20ACZ-1200/1	1200	1			
20ACZ-1200/3	1200	3			
20ACZ-1400/1	1400	1			

Os pós foram caracterizados por difração de raios X (RIGAKU, modelo Multiflex) utilizando-se radiação de Cu-K α , na potência de 40kW e 20mA. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ entre 10° e 70°, fenda de divergência 0,5°, e fenda de recepção de 0,3mm. A determinação da área superficial específica das partículas foi realizada pela técnica de adsorção gasosa - BET (QuantaChrome, modelo Nova 1000). As curvas de distribuição granulométrica dos aglomerados foram determinadas por difração a laser (Beckman-Coulter modelo LS 13 320 acoplado ao módulo seco Tornado DPS). A forma das partículas e dos aglomerados foi observada por microscopia eletrônica de varredura (PHILLIPS, modelo XL30). As medidas de densidade real dos pós foram realizadas por picnometria a hélio (Micrometrics Accupyc 1300).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das variações de pH das soluções de oxiclreto de zircônio, cloreto de ítrio e alumínio, medidas em relação à quantidade de hidróxido de amônio adicionado à alíquotas de 50 mL são representados na figura 1. Buscando-se a precipitação completa dos íons na preparação dos pós, foi utilizado o dobro da quantidade de NH₄OH necessária para manter o pH em 10.

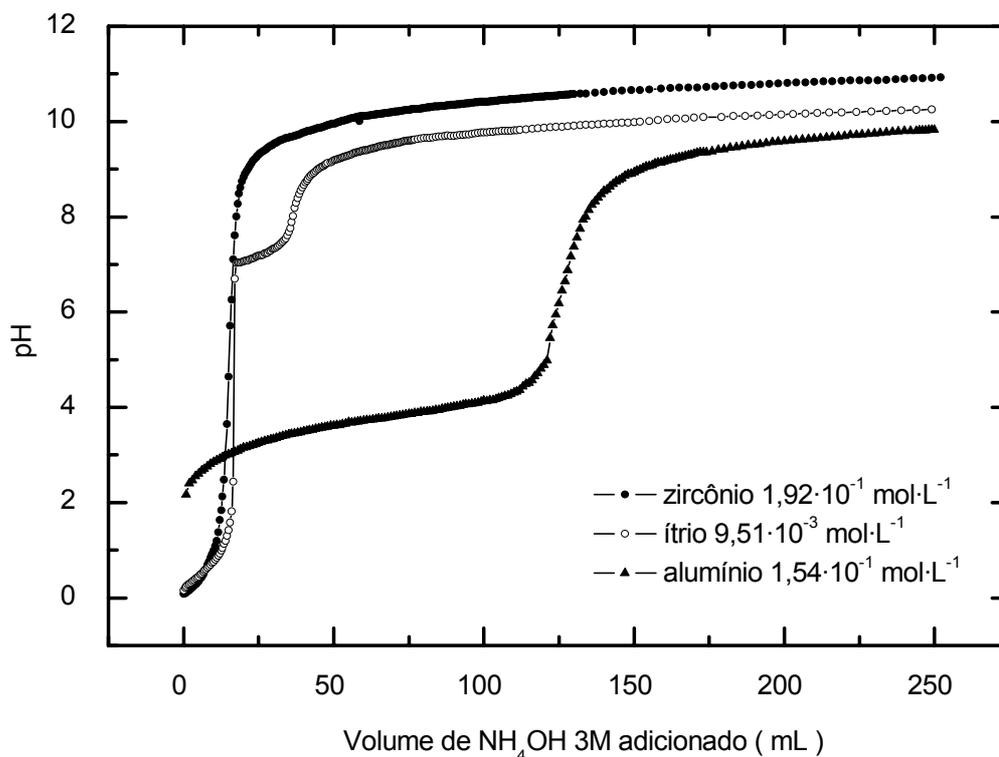


Figura 1: pH das soluções de cloretos metálicos (50 mL) em função do volume de hidróxido de amônio adicionado.

Observando-se as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (figura 2) pode-se notar que, na faixa de temperatura de 600 a 1000°C, os pós apresentam-se na forma de aglomerados constituídos por partículas de tamanho submicrométrico, independentemente do tempo de tratamento térmico. Por sua vez, os pós calcinados a 1200°C apresentaram pronunciado crescimento das partículas.

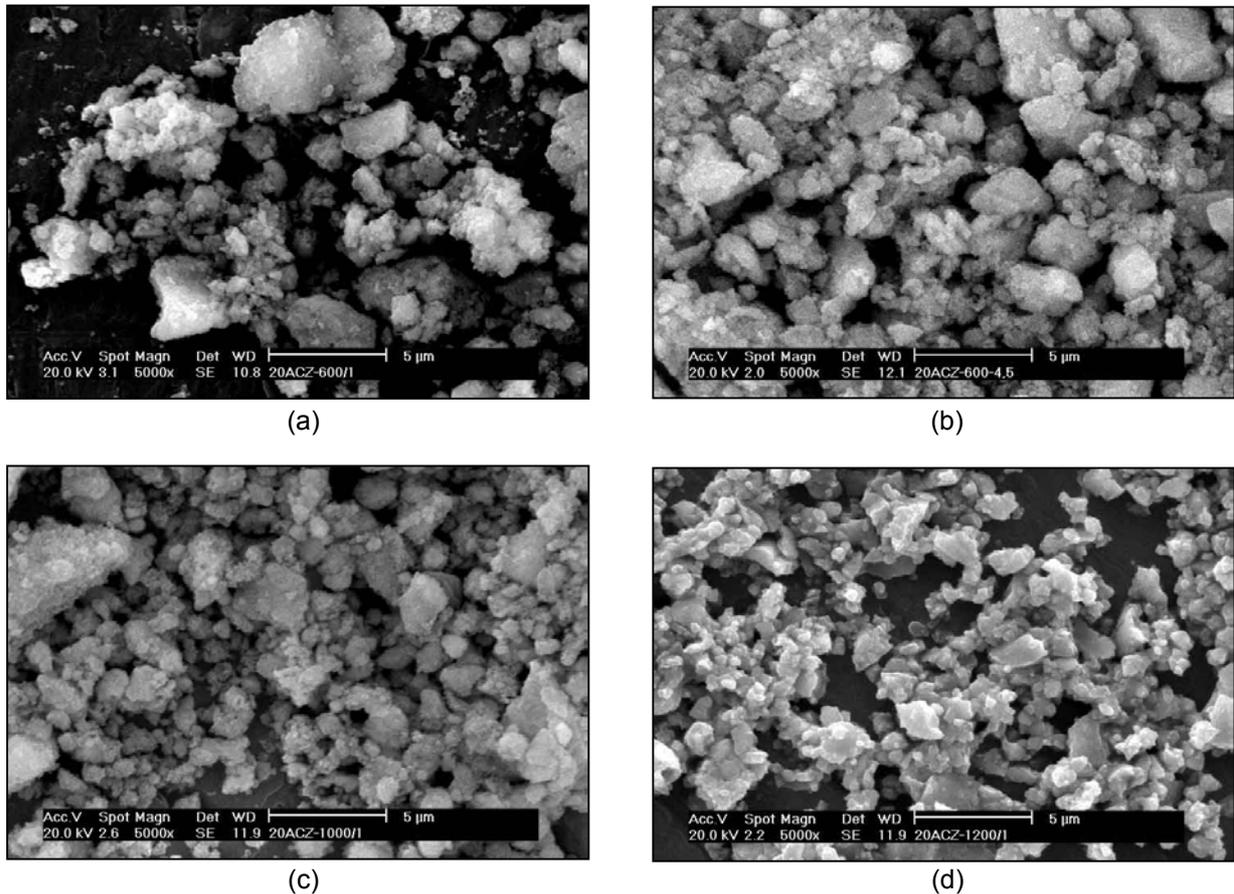


Figura 2: Micrografias, obtidas por M.E.V., dos pós de alumina-zircônia: 20ACZ-600/1 (a), 20ACZ-600/4,5 (b), 20ACZ-1000/1 (c) e 20ACZ-1200/1 (d).

Na figura 3 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos pós. É importante ressaltar que essa análise apresenta a restrição ao tamanho mínimo de medida de 0,375 µm. Portanto, neste ensaio foram determinados os tamanhos médios dos aglomerados de partículas, uma vez que as partículas em questão possuem tamanho sub-micrométrico. Verificou-se que as amostras calcinadas a 600°C apresentaram expressivo grau de aglomeração, indicado pela elevada fração mássica com diâmetro entre 50 e 70 µm. Com o aumento da temperatura de calcinação o tamanho dos aglomerados é sucessivamente reduzido até 1000°C. A partir de então há predominância do fenômeno de crescimento das partículas, cujo tamanho médio é superior ao dos aglomerados. A tabela 3 mostra os valores de L10, L50 e L90 de cada amostra. Observa-se que o tempo de calcinação não teve significância na definição da granulometria dos pós, exceto pela amostra

calcinação a 1200°C. Nesta temperatura é acentuado o crescimento das partículas com o tempo de calcinação.

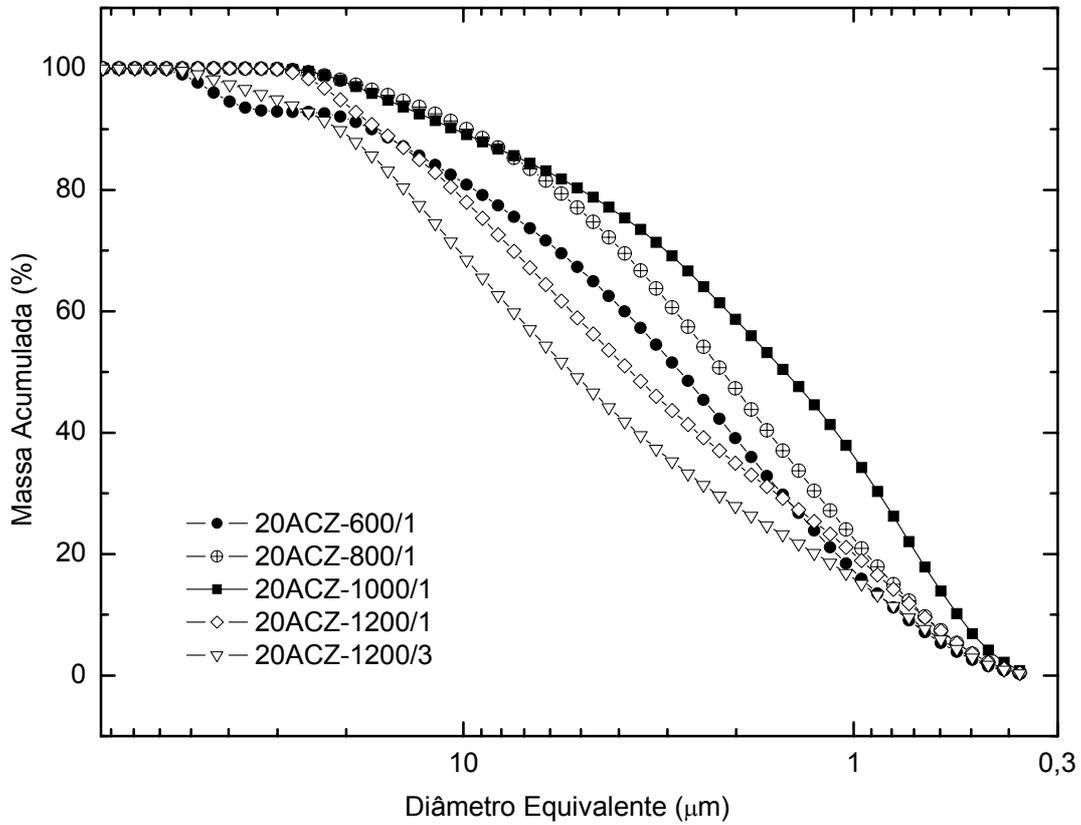


Figura 3: Distribuição granulométrica dos pós de zircônia-alumina calcinados em diferentes condições de temperatura e tempo.

Tabela 2: Granulometria das amostras de zircônia-alumina.

Amostra	L10 (μm)	L50 (μm)	L90 (μm)
20ACZ-600/1	0,8259	3,060	18,85
20ACZ-600/3	0,9070	2,812	15,13
20ACZ-600/4,5	0,8335	2,954	18,21
20ACZ-800/1	0,7281	2,379	10,78
20ACZ-800/3	0,7458	2,437	10,64
20ACZ-1000/1	0,5950	1,647	11,60
20ACZ-1000/3	0,5902	1,648	11,14
20ACZ-1200/1	0,7355	4,090	18,19
20ACZ-1200/3	0,8114	5,800	22,99

A partir dos difratogramas de raios X é revelada a evolução da formação de fases cristalinas das diversas amostras estudadas. Verificou-se que, em relação à cerâmica Y-CSZ calcinada a 800°C (figura 3) e a de alumina (figura 4), a formação das fases cristalinas nas misturas (figura 5) ocorre em temperatura mais elevada.

Nas figuras 6 e 7 são apresentadas ampliações dos difratogramas das amostras 20ACZ1200/1 e 20ACZ1400/1, visando a observação da fase metaestável θ (monoclínica), que surge a 1200°C, e fase α (romboédrica) que é estabilizada a 1400°C.

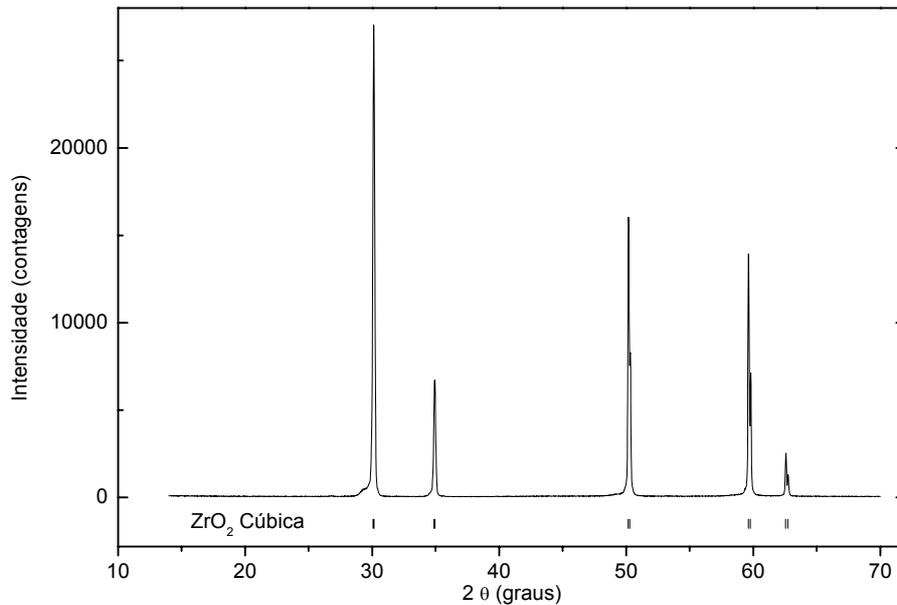


Figura 3: Difratograma de raios X da zircônia-ftria calcinada a 800°C por uma hora.

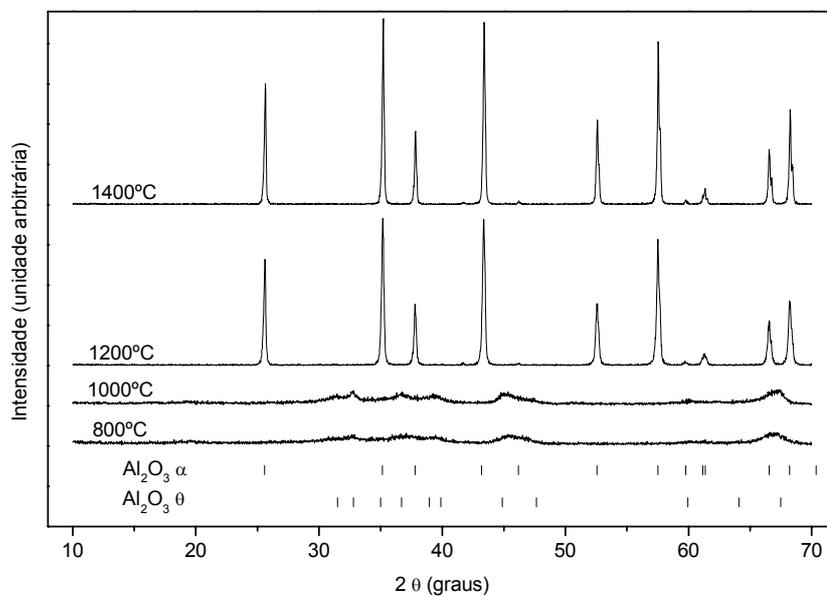


Figura 4: Difratogramas de raios X de alumina pura calcinada em diferentes temperaturas.

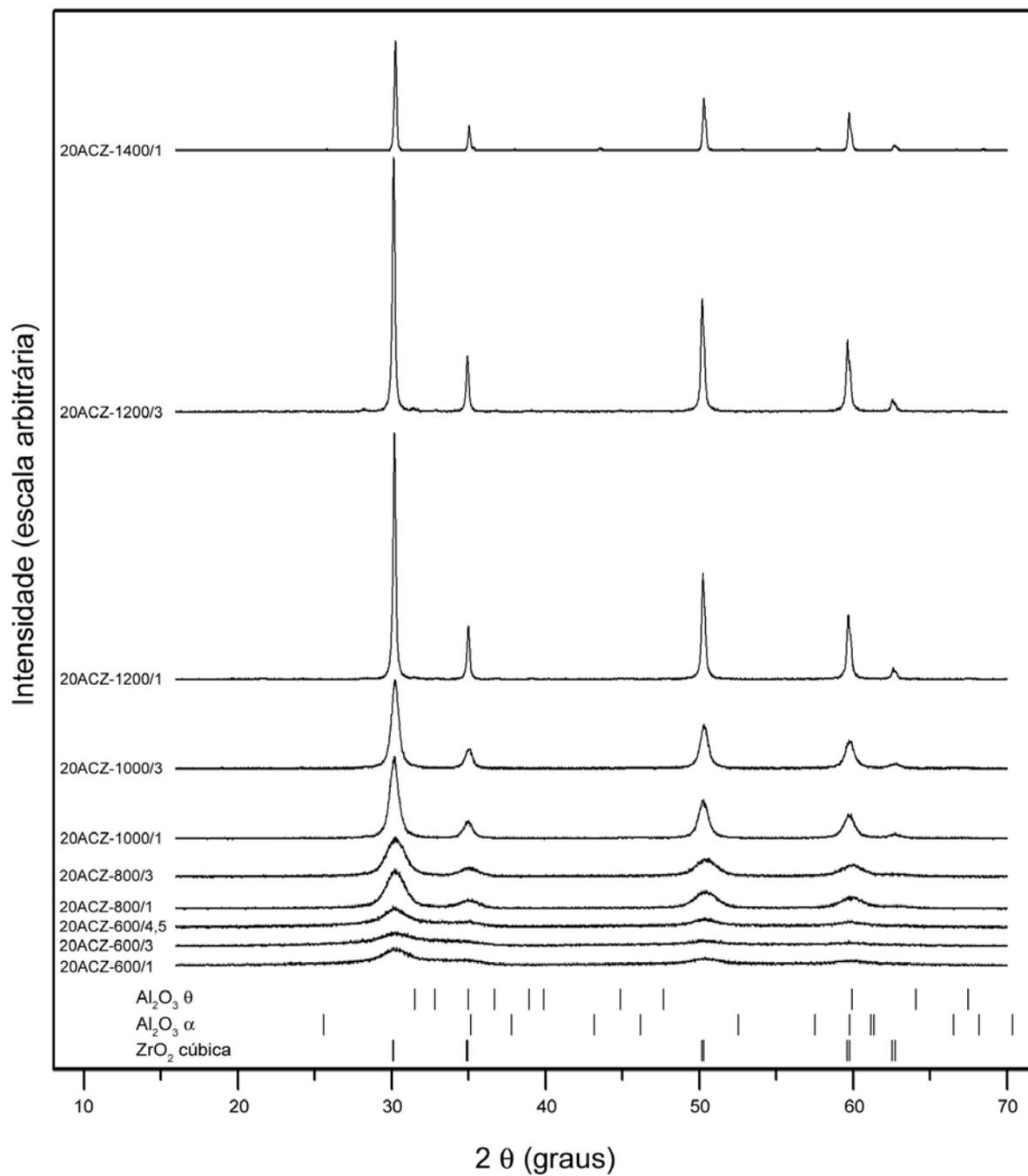


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras 20ACZ calcinadas em diversas condições.

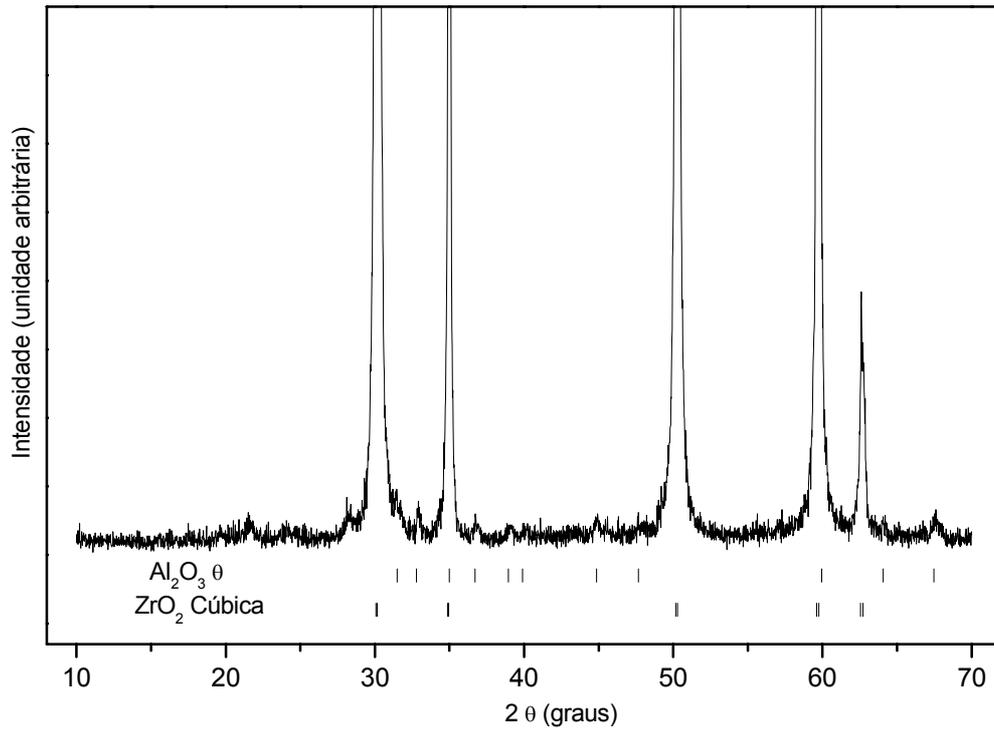


Figura 6: Difratoograma de raios X da amostra 20ACZ 1200/1.

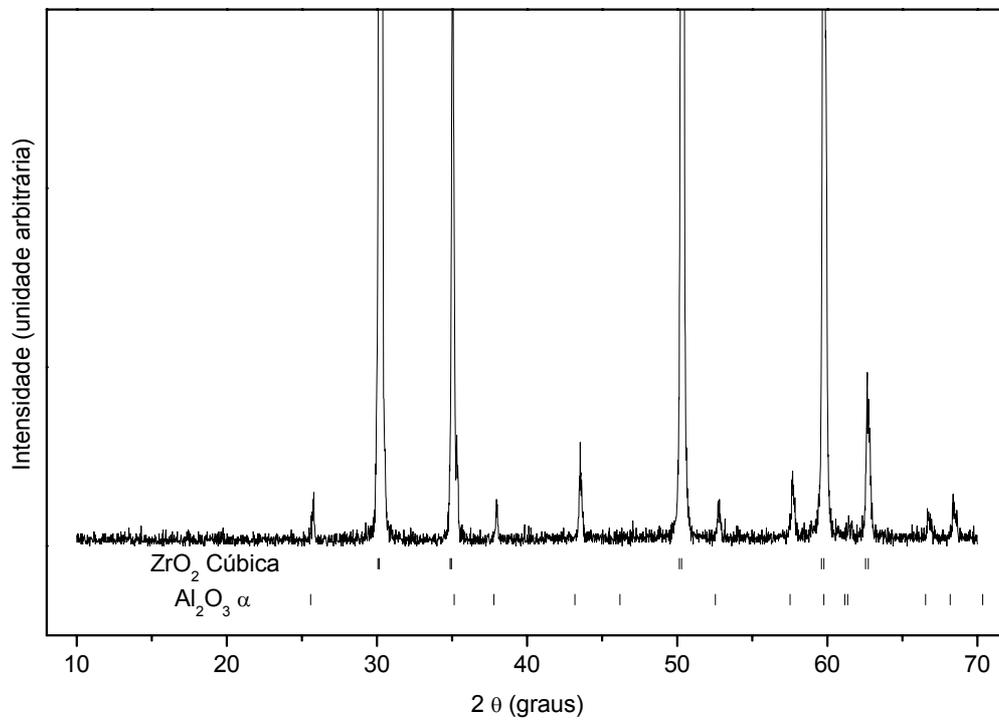


Figura 7: Difratoograma de raios X da amostra 20ACZ 1400/1.

A inibição mútua da formação das fases cristalinas em compósitos de zircônia-alumina também foi reportada por outros pesquisadores. As fases cristalizadas da alumina, no entanto, são determinadas pela matriz do compósito. A composição 20% em massa de alumina em Y-TZP, estudada por Shi et al. (1995), apresenta inicialmente a formação da fase γ (cúbica) e posteriormente estabilização da fase α (romboédrica), em torno de 1200°C. Por sua vez, na mistura de igual volume de alumina e zircônia pura, Battacharyya et al. (2002) detectaram a fase δ (tetragonal) a 900°C, que se transforma em α a 1250°C.

Os resultados das análises de BET, mostrados na figura 8, indicam elevada área superficial específica para as amostras calcinadas na faixa de temperatura de 600 a 1000°C. A 1200°C houve acentuada redução deste parâmetro. Tal mudança é consequência do pronunciado crescimento das partículas e fechamento dos poros para temperaturas superiores a 1000°C. Em relação à elevação do tempo de calcinação, não foram notadas alterações significativas nos valores de área superficial específica. A densidade, determinada por picnometria a hélio (figura 9), revela valores mais elevados para as amostras que foram calcinadas em maior temperatura, indicando menor concentração de poros fechados.

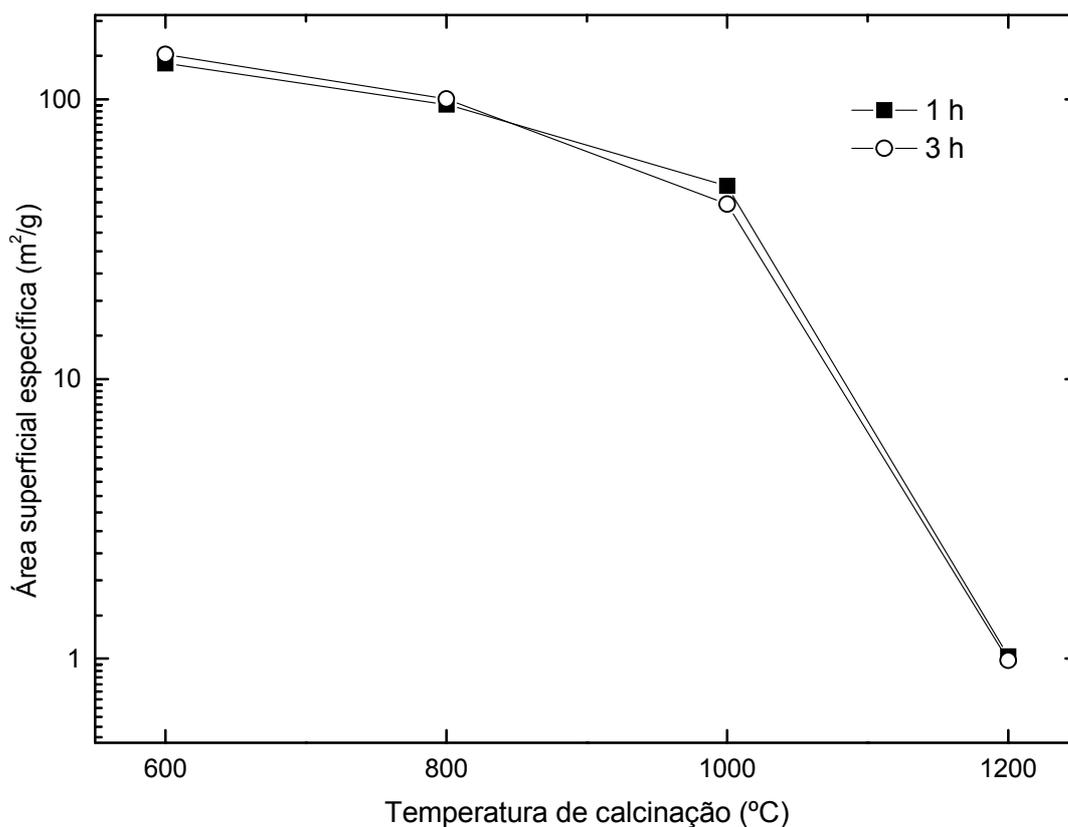


Figura 8: Área superficial específica dos pós 20ACZ em função da temperatura e tempo de calcinação.

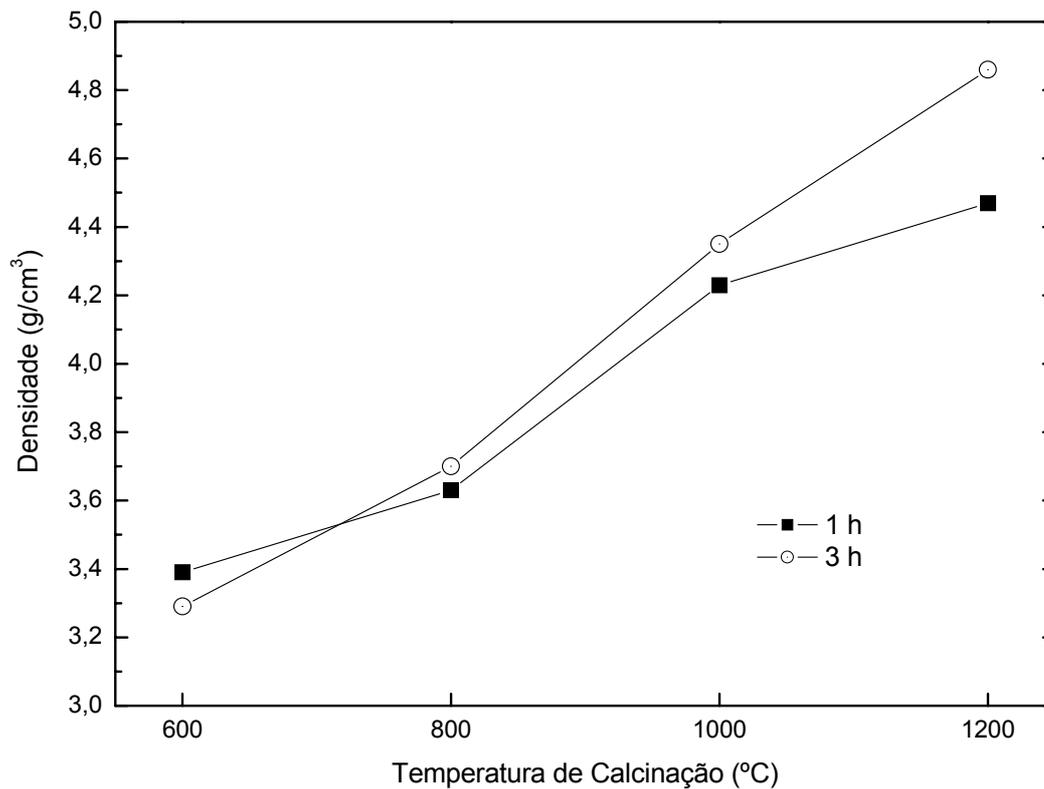


Figura 9: Densidade dos pós 20 ACZ em função da temperatura e tempo de calcinação.

CONCLUSÕES

A rota adotada mostrou-se eficiente para a obtenção de pós altamente reativos de alumina, em matriz de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica. Na faixa de temperatura de 600 a 1000°C o tempo de calcinação de 1 ou 3 horas não promove alterações significantes nas características dos pós, no entanto, a 1200°C ocorre um pronunciado crescimento de partículas. A cristalização das fases deste compósito é observada em temperaturas mais elevadas, se comparada à cristalização dos óxidos individuais constituintes da matriz. Inicialmente é formada a fase cúbica da zircônia seguida da cristalização das fases θ e α da alumina a 1200 e 1400°C, respectivamente. Considerando-se que as propriedades mecânicas e elétricas dos materiais cerâmicos são fortemente dependentes das características dos pós de partida, estudos de sinterabilidade serão realizados em trabalhos futuros para verificação da viabilidade de utilização deste compósito como eletrólito de células a combustível do tipo SOFC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos colegas do IPEN Joana D. Andrade, Sandra Maria Cunha, Rene R. de Oliveira e Jorge C. Santos, e Silas Derenzo e André Bernardo do IPT pelo apoio na execução do trabalho experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BHATTACHARYYA, S., PRATIHAR, S.K., SINHA, R.K., BEHERA, R.C., GANGULY, R.I. Preparation of alumina-high zirconia microcomposite by combined gel-precipitation. *Mater. Lett.* v.53, p.425-431, 2002.
2. BOKHIMI, X., MORALES, A., GARCIA-RUIZ, A., XIAO, T.D., CHEN, C., STRUTT, P.R. Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia. *J. Solid State Chem.*, v.142, p.409-418, 1999.
3. GREEN, D. J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. Transformation toughening of ceramics. Boca Raton, Fla: CRC, 1989.
4. HART, L.D. Alumina chemicals: Science and technology handbook. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990.
5. JOHNSON Jr., D.W. Nonconventional powder preparation techniques. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.60, n.2, p.221-224, 1981.
6. KALISZEWSKI, M.S., HEUER, A.H. Alcohol interactions with zircônia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.6, p.1504-1509, 1990.
7. KWON, N., KIM, G., SONG, H.S., LEE, H. Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.*, v.A299, p.185-194, 2001.
8. LAZAR, D.R.R., MENEZES, C.A.B., USSUI, V., BRESSIANI, A.H.A., PASCHOAL, J.O.A. The influence of sulphur on the processing of zirconia based ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.22, p.2813-2820, 2002.
9. MARCOS, P.J.B. Produção e caracterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de ZrO₂ para sensores de oxigênio conformadaos através da técnica de eletroforese, 2001. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São paulo, São Paulo.
10. MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* v.76, n.3, p.563-88, 1993.
11. OE, K, KIKKAWA, K., KISHIMOTO, A., NAKAMURA, Y., YANAGIDA, H. Toughening of ionic conductive zirconia ceramics utilizing a non-linear effect. *Solid State Ionics*, v. 91, p.131-136, 1996.
12. SHAN, H., ZHANG, Z. Preparation of nanometre-sized ZrO₂/Al₂O₃ powders by heterogeneous azeotropic distillation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.17, p. 713-717, 1997.
13. SHARIF, A.A., MECARTNEY, M.L., Superplasticity in Cubic Stabilized Zirconia with 10wt % alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.24, n.7, p.2041-2047, 2004.
14. SHI, J.L., LI, B.S., RUAN, M.L., YEN, T.S. Processing of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composites. I: Preparation and characterization of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.15, p. 959-965, 1995.
15. SHI, J.L., LI, B.S., RUAN, M.L., YEN, T.S. Processing of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composites. II: Compaction and sintering behavior of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, V.15, p. 967-973, 1995.
16. SINGH, V.K., SINHA, R.K. Preparation of alumina by a combined precipitation and gelation process. *Mater. Lett.*, V.18, p.201-206, 1994.

17. SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics, v.135, p.305-313, 2000.
18. TIFFÉE, E. I.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. J. Eur. Ceram. Soc., 21, p.1805-1811, 2001.
19. USSUI, V., LAZAR, D.R.R., MENEZES, F., PASCHOAL, J.O.A. Aplicação da técnica de destilação azeotrópica na síntese de pós cerâmicos à base de zircônio. Cerâmica, 42 (276), p. 415-418, 1996.

POLIMORPHISM OF 9YSZ-Al₂O₃ POWDERS SYNTHESIZED BY COPRECIPITATION ROUTE

ABSTRACT

The addition of alumina in a zirconia matrix stabilized in a cubic phase has acquired major importance with the development of the solid oxide fuel cell (SOFC) technology. In these systems, whose allow the generation of high-efficiency and low-polluting electric energy, the cubic zirconia is generally utilized as solid electrolyte, due to its high ionic conductivity and chemical stability in oxidizing and reducing atmospheres. On the other hand, the fragility of this material is a restriction to its application as a thin film, what would permit the reduction of the system operating temperature from 1000°C to 800°C. In this case, the addition of alumina can provide a superior mechanical strength to the electrolyte, without significantly changing its electric characteristics. For this purpose, it's important the strict control of the characteristics of the ceramic, whose are related with the raw materials and the processing conditions. In this work, it was evaluated the influence of synthesis conditions on the definition of the crystalline structure phases of 20 wt% alumina in a matrix of zirconia stabilized with 9% mol of yttria. The powders were obtained by co-precipitation of hydroxides from chlorides solutions of the metals. This proceeding also involves water washing and organic solvents (ethanol and butanol) treatment of the precipitates, drying, calcination and milling. The process parameters studied were: precipitation pH, temperature and time of calcination (600 to 1200°C from 1 to 3 hours). The powders obtained were characterized by X-rays diffraction, scanning electronic microscopy, laser diffraction granulometry, gaseous adsorption (BET) and helium picnometry. The correlation of synthesis conditions of synthesis and the characteristics of the zirconia-alumina powders will permit the optimization of the properties of sintered products.

Keywords: *zirconia, alumina, synthesis, co-precipitation, polymorphism.*