

EFEITO DA SINTERIZAÇÃO NO CRESCIMENTO DE GRÃOS E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA CÉRIA-SAMÁRIA

S. L. Reis, E. N. S. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000,
SP, Brasil
shirley.reis@usp.br, enavarro@usp.br,

RESUMO

A solução sólida céria-samária é uma das principais candidatas para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido, devido sua alta condutividade iônica em temperaturas intermediárias de operação. Um dos problemas ainda não solucionados com relação a este material é sua relativamente baixa sinterabilidade. Nesse trabalho foi utilizado o método de sinterização em duas etapas, visando melhorar a densificação com reduzido aumento no tamanho de grãos. A temperatura do primeiro patamar (pico) variou entre 1030-1500 °C e a temperatura do segundo patamar entre 980-1425 °C por tempos de 5 h. Para fins comparativos foi também utilizado o método tradicional de sinterização em duas etapas, no qual a amostra é tratada por tempo curto a baixa temperatura e, em seguida, em alta temperatura. Amostras com valores similares de densidade foram obtidas, apesar das diferenças no tamanho médio dos grãos e na condutividade dos contornos de grão.

Palavras-chave: Sinterização, céria-samária, condutividade elétrica.

INTRODUÇÃO

Soluções sólidas a base de céria contendo samário ou gadolínio têm sido muito estudadas nos últimos anos para aplicação em células a combustível de óxido sólido (SOFC), pois, essas soluções sólidas apresentam alta condutividade iônica a temperaturas intermediárias ⁽¹⁾.

A ceria-samária é um dos principais candidatos para uso como eletrólito sólido em SOFCs devido sua alta condutividade iônica comparada com eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria ^(2,3).

Um dos principais problemas associado a esses eletrólitos sólidos à base de céria é sua relativamente baixa sinterabilidade, mesmo quando são empregados pós sintetizados quimicamente⁽⁴⁾. Para melhorar a sinterabilidade da céria, existem algumas abordagens tais como otimizações na síntese de pós ultrafinos, o emprego de aditivos de sinterização e a utilização de métodos de sinterização diferentes do convencional.

Recentemente, Chen e Wang ⁽⁵⁾ mostraram que cerâmicas densas podem ser obtidas por um processo por eles denominado sinterização em duas etapas (“Two Step Sintering”, TSS), que tem como premissa a obtenção de cerâmicas densas e com tamanho de grãos reduzidos, porque suprime o crescimento de grãos que ocorre no estágio final de sinterização. Assim, a amostra é inicialmente conduzida a uma alta temperatura por tempo nulo ou curto, sendo em seguida resfriada rapidamente até uma temperatura inferior na qual permanece por um tempo específico, em geral, mais longo. Segundo os autores, a eficácia da densificação neste caso se deve à supressão da migração dos contornos de grão ao mesmo tempo em que é mantida a difusão via contornos de grão. Para que o processo seja otimizado os autores mostraram que uma densidade relativa em torno de 75% deve ser obtida na primeira etapa de sinterização quando esta se processa por reações em estado sólido, e 85% para sinterizações que ocorrem na presença de fase líquida ⁽⁶⁾. Este método de sinterização em duas etapas foi utilizado por alguns pesquisadores para materiais diversos tais como, alumina, ZnO, BaTiO₃, Si₃N₄, dentre outros ⁽⁷⁻¹³⁾. Para a céria contendo gadolínia os resultados da sinterização em duas etapas mostraram ser possível obter cerca 92% da densidade teórica e grãos com tamanho submicrométricos ⁽¹⁴⁾ somente para uma alta temperatura de pico.

Neste trabalho foi realizado o estudo da densificação da céria-20% mol samária utilizando o método da sinterização em duas etapas. Para fins comparativos foi também utilizado o método tradicional de sinterização em duas etapas, no qual a amostra é tratada por tempo curto a uma temperatura relativamente baixa e, em seguida, em alta temperatura. Neste caso, o principal objetivo é a densificação da cerâmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizada a céria-samária comercial ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, Fuel Cell Materials). Para a obtenção de corpos de prova foram pesadas quantidades de $\text{CeO}_2:\text{Sm}_2\text{O}_3$ para a elaboração de corpos de prova com 10 mm de diâmetro e 1-2 mm de espessura por prensagem uniaxial, seguido de compactação isostática a frio. As amostras foram sinterizadas utilizando o processo de sinterização em duas etapas (TSS) e sinterização em duas etapas tradicional (TSS-t). A taxa de aquecimento foi de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e a de resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Valores superiores para as taxas de aquecimento e resfriamento resultaram em formação de trincas nas amostras.

Após a sinterização as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL 30) e medidas da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância (4192A, Hewlett Packard).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a retração linear da céria-samária durante o ciclo de aquecimento/resfriamento realizado no dilatômetro.

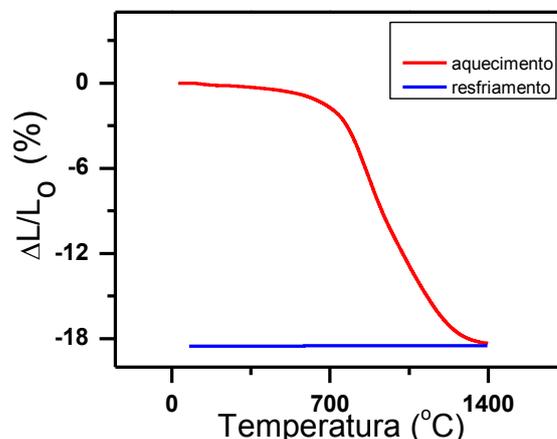


Figura 1: Retração linear da céria-samária durante o aquecimento e resfriamento.

A retração total obtida até 1400 $^\circ\text{C}$ foi de 16%. A temperatura inicial de retração foi de $\sim 688\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura final de retração foi de $\sim 1260\text{ }^\circ\text{C}$. Não foi observada variação significativa da retração linear durante o resfriamento.

A máxima retração desse material foi obtida com a derivada da curva, que apresentou dois pontos de inflexão em: $884\text{ }^\circ\text{C}$ e $1014\text{ }^\circ\text{C}$. Como a céria-samária não apresenta transformação de fase nesta faixa de temperatura é possível que a

segunda inclinação (em temperatura mais alta) esteja relacionada com mudanças no mecanismo de sinterização.

Após a determinação da temperatura (de pico) $T_1 = 1030\text{ }^\circ\text{C}$, onde têm-se 75% da densidade teórica, procurou-se determinar a temperatura (T_2) e o tempo (t_2) do segundo patamar. Nesse caso, era esperado um aumento considerável na densificação, mas isso não ocorreu, como mostram os resultados de densidade na tabela 1. Então, foi aumentada a temperatura T_1 procurando-se obter uma melhora na densificação. A tabela 1 mostra algumas das condições utilizadas e os resultados obtidos para a densidade relativa.

Tabela 1: Sinterização em duas etapas da céria-samária comercial.

Condições $^\circ\text{C}/\text{h}$	Densidade relativa (%)	Condições $^\circ\text{C}/\text{h}$	Densidade relativa (%)
1030/0	$75,07 \pm 1,2$	1070/0 + 1000/2	$78,85 \pm 0,7$
1030/0 + 980/2	$76,33 \pm 0,8$	1070/0 + 1000/10	$79,83 \pm 1,2$
1030/0 + 980/5	$77,17 \pm 0,9$	1100/0 + 1070/5	$84,03 \pm 1,2$
1030/0 + 1000/5	$78,99 \pm 0,8$	1200/0 + 1050/5	$88,24 \pm 0,8$
1030/0 + 1000/10	$79,69 \pm 0,8$	1300/0	$90,13 \pm 1,2$
1050/0 + 1000/2	$77,87 \pm 1,2$		

Só foram obtidos resultados de densidade significativos ao utilizar T_1 igual ou superior a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. É importante ressaltar que para temperaturas inferiores a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ não houve densificação substancial no segundo patamar de sinterização obrigando o uso de altas temperaturas de pico.

A observação de amostras por microscopia eletrônica de varredura permitiu determinar o tamanho médio de grãos para diferentes condições. A figura 2 mostra a superfície de fratura de uma amostra sinterizada a $1500^\circ\text{C}/0\text{ h}$.

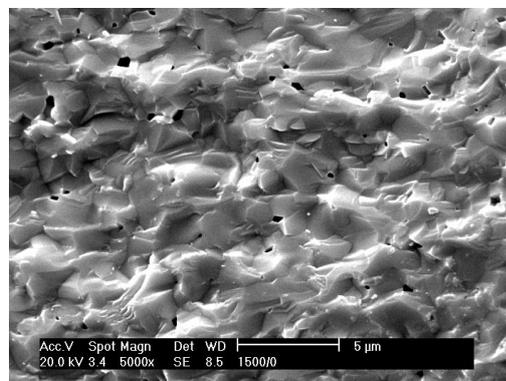


Figura 2: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de amostra fraturada e sinterizada em duas etapas (TSS) a $T_1 = 1500\text{ }^\circ\text{C} / 0\text{ h}$.

A microestrutura da céria-samária é caracterizada por fratura mista preferencialmente transgranular, como mostrado na figura 2. É possível observar também porosidade distribuída aleatoriamente.

As figuras 3 e 4 mostram a microestrutura das amostras polidas e atacadas termicamente.

A figura 3 mostra micrografias obtidas para amostras sinterizadas pelo processo de sinterização em duas etapas (TSS) na temperatura $T_1 = 1450 \text{ }^\circ\text{C} / 0 \text{ h}$ em temperaturas $T_2 = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) e $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ (b).

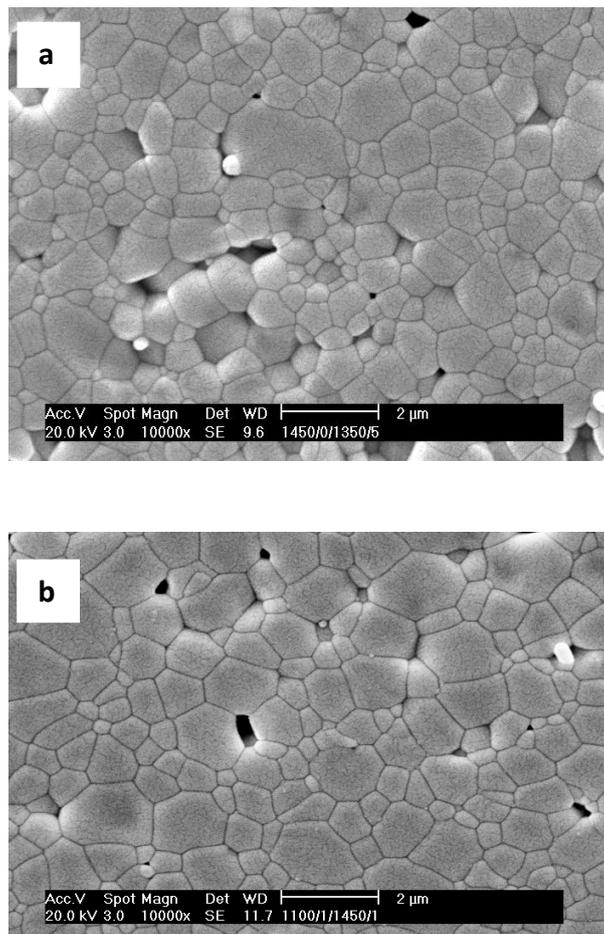


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras sinterizadas em duas etapas (TSS) na temperatura $T_1 = 1450 \text{ }^\circ\text{C} / 0 \text{ h}$ em diferentes temperaturas T_2 : a) $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, e b) $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t_2 = 5 \text{ h}$.

Para $T_2 = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ existe porosidade residual preferencialmente confinada nas junções triplas. Para este aumento de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura T_2 o aspecto mais relevante é o aumento do tamanho dos grãos.

Para comparar o aumento no tamanho dos grãos das amostras por sinterização em duas etapas (TSS) e sinterização em duas etapas tradicional (TSS-

t), também foram feitas observações por microscopia eletrônica de varredura destas últimas amostras. A figura 4 mostra micrografias obtidas para amostras sinterizadas pelo processo de sinterização em duas etapas tradicional (TSS-t) na temperatura $T_1 = 1100\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$ e $T_2 = 1450\text{ }^\circ\text{C}$ com tempos de patamar $t_2 = 1\text{ h}$ e 5 h .

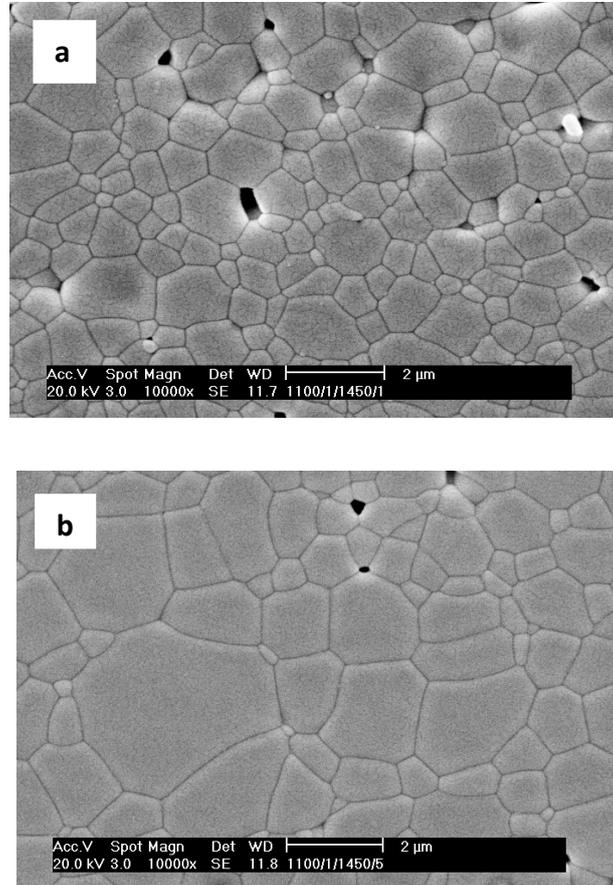


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras sinterizadas pelo processo em duas etapas tradicional (TSS-t) na temperatura $T_1 = 1100\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$ e $T_2 = 1450\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos T_2 : a) 1 h, b) 5 h.

Para $t_2 = 1\text{ h}$ observam-se grãos micrométricos e existe porosidade que torna-se praticamente desprezível para $t_2 = 5\text{ h}$. Com o aumento de t_2 ocorreu um crescimento no tamanho médio de grãos que foi superior àquele obtido para as amostras sinterizadas em duas etapas (TSS).

Na tabela 2 são listados os valores de tamanho médio de grãos determinados pelo método de Mendelson ⁽¹⁵⁾ para diferentes amostras, onde DV é o desvio padrão e mede a dispersão do tamanho médio de grãos.

Tabela 2: Tamanho médio de grão para as amostras sinterizadas em duas etapas com $T_1 = 1300\text{ °C}$ e $T_1 = 1450\text{ °C}$ em diferentes temperaturas T_2 e t_2 e amostras sinterizadas em duas etapas tradicional com $T_1 = 1100\text{ °C} / 1\text{ h}$ e $T_2 = 1450\text{ °C}$ em diferentes tempos t_2 .

Condições de sinterização °C/h	Tamanho médio de grão (μm)	DV
1300/0 + 1250/5	0,54	0,23
1300/0 + 1250/10	0,58	0,27
1300/0 + 1275/5	0,58	0,27
1450/0	0,85	0,41
1450/0 + 1300/5	0,85	0,39
1450/0 + 1350/5	0,95	0,53
1450/0 + 1400/5	1,30	0,67
1100/1 + 1450/0	0,88	0,46
1100/1 + 1450/1	1,13	0,56
1100/1 + 1450/5	1,78	0,93

Observa-se que para $T_1 = 1450\text{ °C}$, sem o segundo patamar, o tamanho médio de grãos é similar àquele obtido após o patamar $T_2 = 1300\text{°C} / 5\text{ h}$. Isto sugere, que não há crescimento de grãos no segundo estágio de sinterização. Entretanto, para T_2 superior a 1300°C , ocorre aumento no tamanho médio de grãos na segunda etapa de sinterização. Quando $T_1 = 1300\text{°C}$, não há aumento no tamanho médio de grãos no patamar T_2 , dentro do erro experimental. Estes resultados mostram a importância da temperatura de pico no crescimento de grãos da céria-samária. No caso da sinterização em duas etapas tradicional, ocorre aumento no tamanho médio de grãos com o aumento do tempo do segundo patamar, como esperado.

Amostras sinterizadas pelos processos TSS e TSS-t foram analisadas por espectroscopia de impedância para a determinação da condutividade em função da temperatura.

As figuras 5 e 6 mostram o comportamento da condutividade dos grãos e contornos de grão para amostras sinterizadas em duas etapas com $T_1 = 1450\text{ °C} / 0\text{ h}$ com diferentes T_2 e $t_2 = 5\text{ h}$.

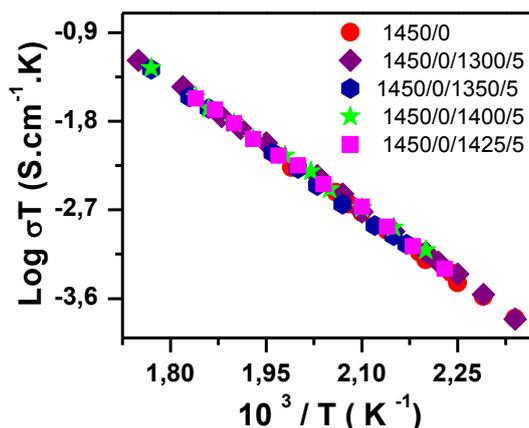


Figura 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas em duas etapas (TSS) para $T_1 = 1450 \text{ }^\circ\text{C} / 0 \text{ h}$ em diferentes temperaturas T_2 .

Verifica-se que as amostras apresentam um comportamento típico de Arrhenius, com a variação linear da condutividade em função do inverso da temperatura.

Observa-se que não há variação da condutividade dos grãos com a temperatura do patamar isotérmico. Este resultado já era esperado, pois, na ausência de variações composicionais, a condutividade intragranular deve permanecer constante.

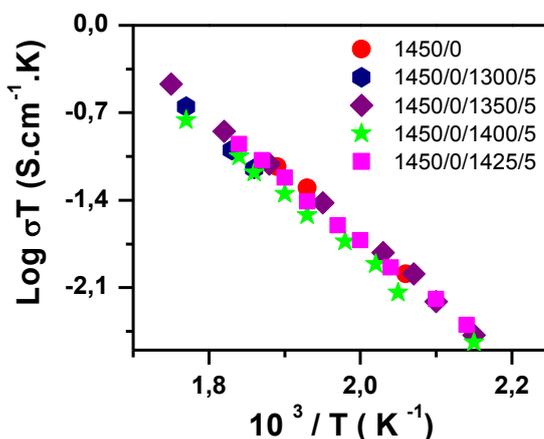


Figura 6: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sinterizadas em duas etapas (TSS) para $T_1 = 1450 \text{ }^\circ\text{C} / 0 \text{ h}$ em diferentes temperaturas T_2 .

Para a condutividade dos contornos de grão onde $T_1 = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ observa-se que a condutividade dos contornos de grão praticamente independe de T_2 e de t_2 . É importante salientar que não foi observada variação substancial também no tamanho médio de grãos. A variação no tamanho dos grãos pode influenciar a condutividade

dos contornos de grão que constituem um bloqueio à migração dos portadores de carga. Assim, por exemplo, um aumento no tamanho de grãos resulta em diminuição da área dos contornos de grãos reduzindo o bloqueio por esta região, com conseqüente aumento na condutividade. Neste caso, a variação no tamanho médio de grãos é muito pequena para produzir mudanças significativas na condutividade dos contornos de grão.

As figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, o comportamento da condutividade dos grãos e contornos de grão para amostras sinterizadas pelo processo em duas etapas tradicional, com diferentes T_1 e $t_1 = 1$ h e $T_2 = 1450$ °C / 5 h.

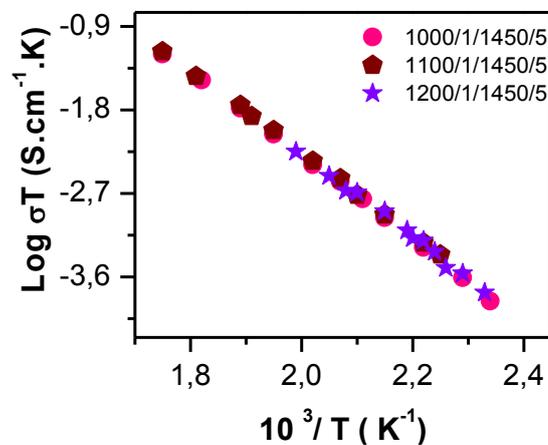


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas em duas etapas tradicional (TSS-t) para diferentes T_1 e $t_1 = 1$ h e $T_2 = 1450$ °C / 5 h.

Não há variação da condutividade dos grãos com a temperatura de sinterização, como esperado, de forma similar ao obtido para amostras sinterizadas pelo processo em duas etapas (figura 5).

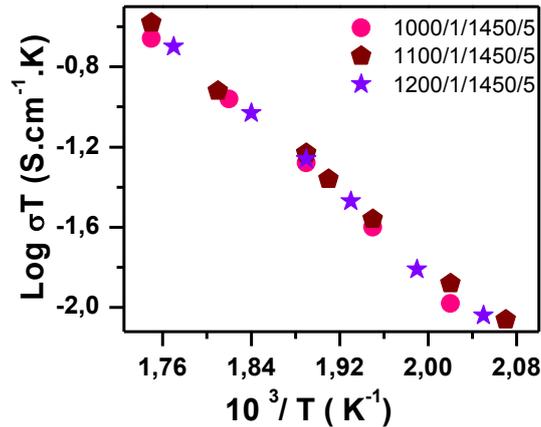


Figura 8: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sinterizadas por duas etapas tradicional (TSS-t) para diferentes T_1 e $t_1 = 1$ h e $T_2 = 1450$ °C / 5 h.

Para as amostras sinterizadas por duas etapas tradicional (TSS-t) a condutividade dos contornos de grão também não variou, de modo significativo, com o aumento de T_1 . É importante notar que a principal diferença nestas amostras é somente a temperatura do primeiro patamar sendo que o tamanho médio de grãos é determinado, neste processo, pela temperatura do segundo patamar.

CONCLUSÕES

Valores elevados de densidade só foram obtidos para uma temperatura de pico T_1 muito superior a 75% da densidade teórica. Portanto, o método de sinterização em duas etapas não apresentou melhoras significativas no processo de sinterização da céria-samária.

A sinterização em duas etapas (TSS) proporcionou menor tamanho de grãos quando comparada com a sinterização por duas etapas tradicional (TSS-t).

A condutividade intragranular independe da forma de sinterização e do perfil temperatura-tempo, nas condições estudadas. A condutividade dos contornos de grão apresentou variação insignificante com as condições de sinterização empregadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Inaba, H.; Tagawa, H., Ceria-based solid electrolytes, **Solid State Ionics**, v. 83, p. 1-16, 1996.

- [2] Yahiro H.; Eguchi Y.; Eguchi K.; Arai H.; Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure, **J. Appl. Electrochem.** v.18, p. 527-, 1988.
- [3] Steele, B. C. H.; Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, **Solid State Ionics** v.129, p. 95-110, 2000.
- [4] Van Herle, J.; Horita, T.; Kawada, T.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; Dokiya, M.; Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte, **Solid State Ionics** v. 86-88, p. 1255-1258, 1996.
- [5] Chen, I. -W.; Wang, X. -W.; Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, **Nature** v. 404 p. 168-171, 2000.
- [6] Lee, Y. -I.; Kim, Y. -W.; Mitomo, M.; Kim, D. -Y.; Fabrication of dense nanostructured silicon carbide ceramics through two-step sintering, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 86, p. 1803-1805, 2003.
- [7] Lee, Y. -I.; Kim, Y. -W.; Mitomo, M.; Kim, D. -Y.; Effect of processing on densification of nanostructured SiC ceramics fabricated by two-step sintering, **J. Mater. Science** v. 39, p. 3801-3801, 2004.
- [8] Kim, H. T.; Han, Y. H.; Sintering of nanocrystalline BaTiO₃, **Ceram. Int.** v. 30, p. 1719-1723, 2004.
- [9] Kim H.-D.; Park, Y.-J.; Han, B.-D.; Park, M.-Q.; Bae, W.-T.; Kim, Y.-W.; Lin, H.-T.; Becher, P. F.; Fabrication of dense bulk nano-Si₃N₄ ceramics without secondary crystalline phase, **Scripta Mater.** v. 54, p. 615-619, 2006.
- [10] Bodisová, K.; Sajgalik, P; Galusek D.; Svancarek, P.; Two-step sintering of alumina with submicrometer grain size, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 90, p.330-332, 2007.
- [11] Mazaheri, M.; Zahedi, A. M.; Sadrnezhadt, S. K.; Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 91, p. 56-63, 2008.
- [12] Binner, J.; Annapoorani, K.; Paul, A.; Santacruz, I.; Vaidhyanathan, B.; Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering, **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 28, p. 973, 2008.
- [13] Kim, D.-S.; Lee, J.-H.; Sung, R. J.; Kim, W. W.; Kim, H. S.; Park, J. S.; Improvement of translucency in Al₂O₃ ceramics by two-step sintering technique, **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 27, p. 3629-3632, 2007.

- [14] Lapa, C. M.; Ferreira de Souza, D. P.; Figueiredo, F. M. L.; Marques, F. M. B.; Electrical and microstructural characterization of two-step sintered ceria-based electrolytes, **J. Power Sources** v.187, p. 204-208, 2009.
- [15] Mendelson, M. J.; Average grain size in polycrystalline ceramics, **J. Am. Ceram.** v. 52, p. 443-446, 1969.

EFFECT OF SINTERING ON GRAIN GROWTH AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SAMARIA-DOPED CERIA

ABSTRACT

Samaria-doped ceria solid solution is a candidate material for use as solid electrolyte in solid oxide fuel cells due to its relatively high ionic conductivity at intermediate temperatures. One of the main problems associated to this solid electrolyte is its inherent low sinterability. In this work the Two Step Sintering method was used to improve the densification and to obtain reduced grain size in the sintered ceramics. The peak temperature and the isothermal temperature varied in the 1030-1500 °C and 980-1425 °C range, respectively. The soaking time was fixed in 5 h. For comparison purposes it was used the traditional two step sintering process, where the specimen is heat treated for short time at a relatively low temperature followed by a high temperature isothermal treatment. Sintered specimens with similar apparent density were obtained independent on the method of sintering. The main difference among these specimens was the grain size. The intragranular and the grain boundary conductivities did not exhibited any substantial difference with the method of sintering.

Key-words: sintering, doped ceria, electrical conductivity.