

CONSOLIDAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS VIA SINTERIZAÇÃO POR SUPERFÍCIE ATIVADA

T. A. Guisard Restivo¹, S. R. H. Mello-Castanho¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares– CCTM – IPEN – São Paulo – SP
BRASIL; guisard@dglnet.com.br

RESUMO

O novo método de consolidação por Sinterização por Superfície Ativada – SSA – é explorado no trabalho com ênfase em compósitos cerâmica-metal a base de zircônia. Os fundamentos da técnica se baseiam no bloqueio da difusão na superfície das partículas cerâmicas através do revestimento com filmes metálicos protetores, os quais preenchem os defeitos superficiais a nível micro e nanométrico, tornando-os inacessíveis. Os aditivos componentes dos filmes são selecionados de forma a reagir com atmosferas controladas em temperaturas intermediárias, durante o ciclo de sinterização, resultando em fases líquidas e voláteis de sacrifício, que são expelidas do sistema. Por conseguinte, a temperatura requerida para a densificação é dramaticamente reduzida, permitindo obter densidades elevadas a 1200°C. Os aditivos metálicos possuem também funções de otimizar as propriedades catalíticas e de reforma, como no caso de anodos de Ni-YSZ de células a combustível de óxido sólido SOFC. A adição de elementos metálicos de baixa solubilidade mútua com Cu causa a precipitação de ambos junto aos poros do material consolidado. Ensaio termogravimétricos com espectrômetro de massas acoplado, em condições redox com metano, demonstram que a estratégia de dopagem é bem sucedida quanto a suspensão do envenenamento do catalisador de Ni-Cu pela deposição de carbono, além de aumentar a liberação de H₂ a partir do metano.

Palavras-chave: cermet, mechanical alloying, sinterização por superfície ativada

INTRODUÇÃO

O conceito do processo de sinterização por superfície ativada (SSA) deriva de um método idealizado para elevar a densificação de UO₂ em baixa temperatura através da oxidação interna pela introdução de aditivos oxidantes no corpo compactado. A maior sinterabilidade em condições oxidantes reside na contração do íon urânio oxidado ao estado +5, cujo coeficiente de difusão é várias ordens de magnitude maior que de U⁺⁴ (1,2). Aplicado a outros materiais cerâmicos, o processo SSA explora os efeitos da oxidação parcial no processo de sinterização, mas, além disto, utiliza filmes finos metálicos aderidos às partículas cerâmicas de modo a proteger as superfícies. A moagem de alta energia “mechanical alloying – MA” foi especificada como método de obtenção desse recobrimento visto que o

microforjamento causado pelo processo produz alta deformação nos pós metálicos, se transformando em finas lamelas que recobrem as partículas cerâmicas⁽³⁻⁵⁾. Por sua vez, este modelamento advém da extensão do processo “mechanical coating”⁽⁶⁾, utilizado para o revestimento de peças de aço com Zn ou Sn, aplicado no presente caso em pós de zircônia na escala micro/ nanométrica com Ni, Cu e aditivos metálicos. Acredita-se que o recobrimento/ microforjamento se dê ao nível de defeitos superficiais das partículas cerâmicas, tornando esses sítios indisponíveis quanto à difusão superficial. Bloqueada a difusão superficial, a área de superfície específica do pó cerâmico é preservada, mantendo a sinterabilidade do pó. Numa etapa seguinte do ciclo de aquecimento, na faixa de 800-1200°C, os filmes metálicos são deslocados de suas posições expondo superfícies de grande atividade, que sinterizam rapidamente. O presente trabalho estuda a modalidade SSA que privilegia a evaporação, com ênfase na adição de Mo e Ag, além de W, V, Nb, Ni, Cu e Zn. O primeiro oxida a MoO₃, o qual funde a 802°C e sofre evaporação até 1100°C, enquanto que Ag funde a 907°C e é volátil acima de 1100°C. Os outros metais refratários e Ni também formam óxidos voláteis. A assim chamada fase de sacrifício, inerte em relação à matriz cerâmica, provê uma proteção eficaz às superfícies quando forma filmes líquidos após fusão. Durante a evaporação lenta, o óxido paulatinamente expõe as superfícies e essas são aproximadas pela ação das forças de capilaridade, dotando as partículas de grande mobilidade e permitindo seu rearranjo. Como parte integrante da técnica, uma morfologia de partículas/ agregados foi projetada de modo a favorecer o processo SSA: morfologia tipo vagem (ou wafer), onde as ervilhas representam as partículas nodulares de pó cerâmico fino e a vagem é composta de camadas de metais. A vantagem desta morfologia está na maior reatividade e geometria favorável com elevado recobrimento das partículas. Esses filmes interconectados, quando liquefeitos, podem fluir para a superfície e evaporar parcialmente, causando a aproximação adicional das partículas cerâmicas. Quando a pressão de vapor do metal/ óxido é da ordem de 50Pa na temperatura de sinterização, ocorre uma evaporação lenta ativando o efeito SSA. Deste modo, a sinterização por superfície ativada é um *processo integrado* no sentido de obter-se, em primeira etapa, pós de cermet com morfologias singulares projetadas, destinados à sinterização posterior segundo parâmetros específicos, em função do tipo de aditivo utilizado.

Um aspecto muito importante do trabalho é a contribuição para a solução do maior problema tecnológico das células SOFC: o envenenamento do catalisador de Ni pela deposição de carbono (coqueificação) proveniente de biocombustíveis e hidrocarbonetos durante a reforma ⁽⁷⁻⁹⁾. O metal Cu é utilizado em adição ao catalisador de Ni pelo fato de evitar a precipitação de C nessas condições, efeito esse justificado por razões de ordem eletroquímica, teorias de catálise, cinética e densidade funcional quântica ⁽¹⁰⁻¹²⁾. A abordagem do presente trabalho é baseada na imiscibilidade termodinâmica de Cu e C, que interagem de maneira repulsiva. Por outro lado, Cu forma prontamente uma liga com Ni reduzindo o efeito eletrocatalítico e a própria tolerância à coqueificação ^(13,14). Esses problemas foram enfrentados pelo mesmo conceito de imiscibilidade: aditivos de metais refratários repelem Cu e tendem a mantê-lo no estado precipitado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de partida utilizados são a zircônia estabilizada com 8 moles% de ítria (YSZ), cúbica, BET 13 m²/g, d(50)= 0,3µm, fornecida pela Tosoh Corp e 2 pós de Ni metálico d(50)= 3µm (Aldrich) e 28µm (Cromato). Aditivos compostos de pós metálicos d(50)= 5µm foram empregados: Cu, W, V, Ta, Mo, Ag. As moagens de alta energia (MA) foram conduzidas em moinhos vibratórios de 19hz, utilizando potes de moagem e esferas de aço φ5mm AISI 52100 (aço ferramenta) e potes plásticos revestidos de zircônia tetragonal YTZ, bem como esferas φ5 e 8mm. O processamento de MA empregou uma relação mássica esferas/pó de 10:1 e 20:1 durante períodos de 3 a 10 horas em potes lacrados sob vácuo. A contaminação resultante se reduz a baixos teores de Fe, Ni e Cr (aprox. 0,3% em massa), no caso de moagem em aço. As composições elaboradas utilizaram 40%vol de constituintes metálicos e 60%vol de YSZ, onde Ni compõe 20-40%vol e os aditivos o restante. Empregou-se uma sequência de processamento por MA visando obter uma morfologia de partícula em forma de vagem (pod-like) (Fig.1), onde o Cu permaneça isolado do Ni, interposto pelo metal refratário. As amostras de pó foram compactadas em prensa uniaxial sob carga de 100MPa em matrizes de φ7 e 10 mm.

O processo SSA foi conduzido em forno tubular sob fluxo de argônio (150mL/min) onde o controle da pressão parcial de oxigênio foi obtido de acordo com diferentes métodos: estimativa de equilíbrios termodinâmicos (vapor) e através

de métodos de medida de vazão. Os experimentos de sinterização SSA foram realizados com taxa de aquecimento de 10°C/min e isoterma de 1h na temperatura máxima. Os pós e pastilhas foram observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG/EDS) e analisados por difração de raios-X.

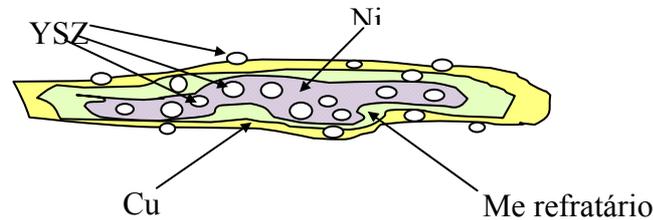


Fig.1. Morfologia “pod-like” perseguida pelo processo de moagem sequencial.

As principais amostras foram analisadas via termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneos (TG/DTA - Setaram), onde o gás evoluído foi mensurado por espectrometria de massas (MS – MKS e-Vison+). A vazão de gases CH₄ e O₂, diluídos a 10% em argônio, foram controlados por sistema de fluxômetros mássicos. As amostras sinterizadas a 1200°C sob ciclos SSA e densidades entre 65,7 %DT e 69,3 %DT foram carregadas em cadinho de alumina e ciclos redox CH₄/O₂ foram estabelecidos. Dois ciclos foram realizados a cada temperatura: 800, 650 e 500 °C. As curvas TG/DTA-MS foram registrados continuamente, permitindo acompanhar as perdas de massa, variações de energia e evolução de gases simultaneamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aspecto do pó YSZ20Ni8Mo12Cu processado a partir de pós de Ni e Mo recozidos é mostrada na Figura 2 para processamentos MA em pote de aço/ 3 h e YTZ/ 6 h. O pó é mais uniforme quando moído em potes de aço devido ao maior impacto gerado pelas esferas mais densas. Algumas lamelas metálicas são visíveis, ricas em metais. Outro aspecto interessante pode ser notado na Figura 3 em aumentos de 100k e 200k: as partículas de YSZ originais são reveladas, incrustadas nos filmes metálicos. A morfologia tipo “wafer” de camadas se faz presente.

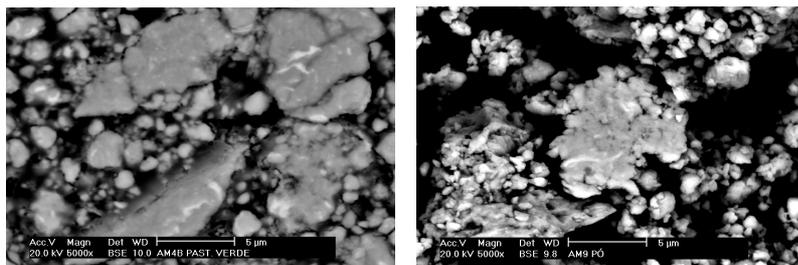


Figura 2. Pós YSZ20Ni8Mo12Cu processados por MA em potes/ esferas de aço (esquerda) e YTZ.

A análise de difração de raios-X (Fig. 4) dos pós preparados no moinho mostram que o pico de maior intensidade de Cu é preservado devido a ação repulsiva dos metais refratários adicionados, demonstrando que o conceito da imiscibilidade termodinâmica do metais refratários em relação ao Cu é válido.

O processo de sinterização por superfície ativada foi investigado para os principais materiais em função da P_{O_2} contida na atmosfera de argônio. A Figura 5 mostra o gráfico com resultados para amostras obtidas por MA durante 3 horas, onde os pós de Ni, W e Mo foram recozidos previamente. Essas amostras são as de maior sinterabilidade a 1200 °C. Os materiais que respondem ao processo SSA são aqueles que contém V e, principalmente Mo, ou seja, aqueles cujos óxidos fundem a 680 e 802 °C, respectivamente. Para esses materiais, a densidade atingida em condições de ausência de oxigênio, $P_{O_2}=10^{-19}$, é menor que em $P_{O_2}\cong 10^{-5}$ atm. A variação de massa exerce influência complexa no processo: a perda de massa que ocorre em cerca de $P_{O_2} = 10^{-4}$ prejudica o material contendo Cu e Mo mas, na ausência de Cu parece auxiliar a densificação. Já os materiais contendo W e V e Ni-Cu respondem positivamente à perda de massa. Essa característica pode conferir ao processo SSA uma particularidade onde cada tipo de pó deve ser processado segundo uma instrução de uso determinada.

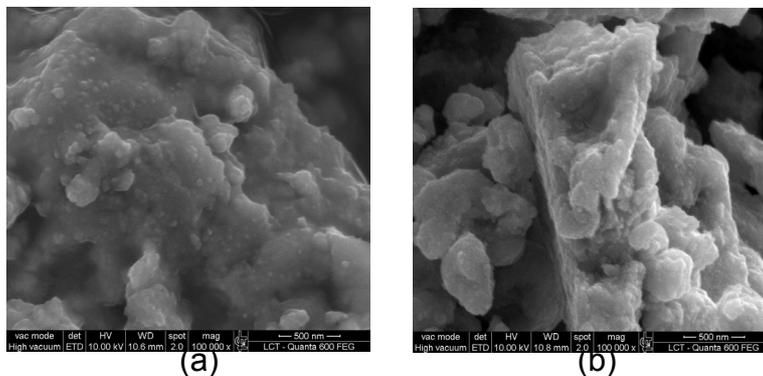
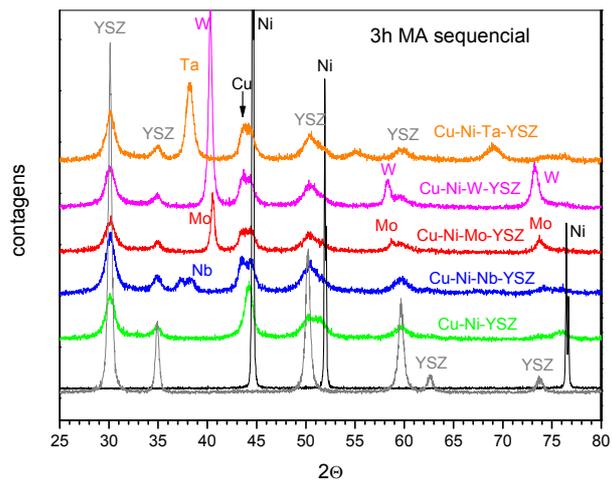


Figura 3. Imagens MEV-FEG: (a) YSZ-Ni-Mo-Cu 3h MA em aço; (b) 6h MA em YTZ.

Figura 4. Difratomogramas obtidos para pós preparados com aditivos de metais refratários.



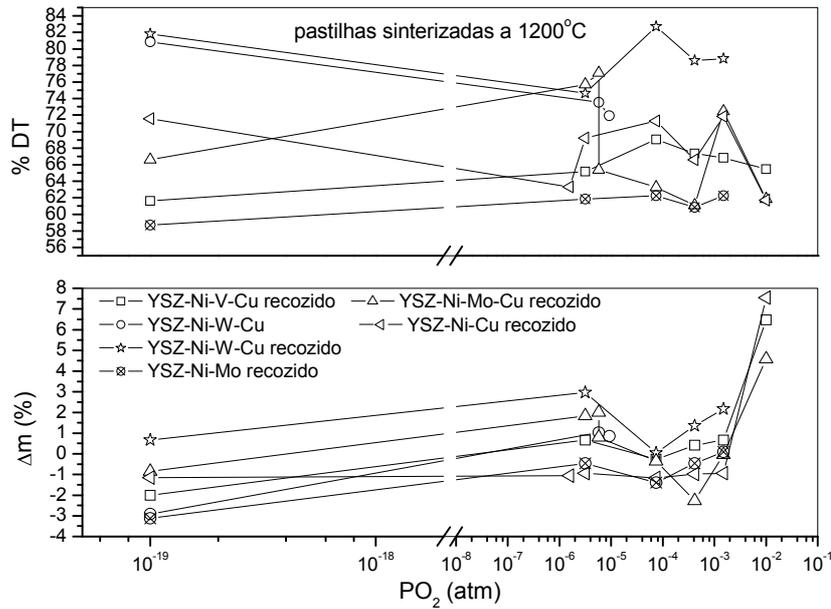
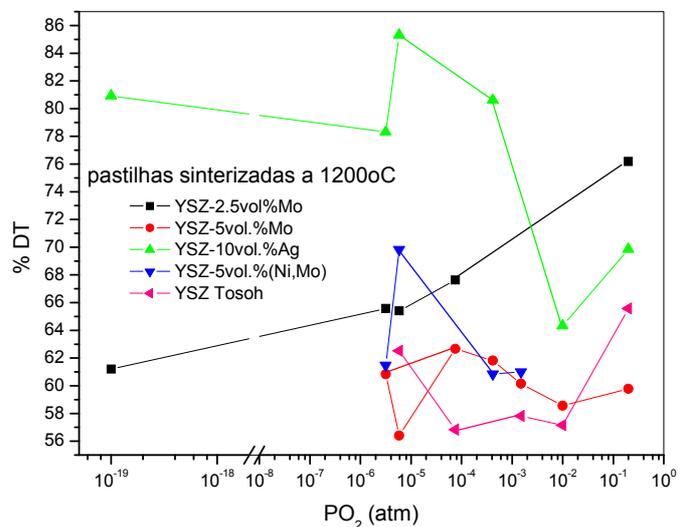


Figura 5. Resultados de sinterização pelo processo SSA.

Alguns materiais preparados para o desenvolvimento de eletrólito SOFC de baixa temperatura de sinterização também foram estudados pelo método SSA. A Figura 6 compila os principais resultados. Destaca-se a elevada densidade obtida pelo material YSZ10Ag, enquanto que o material contendo baixo teor de Mo (2,5 %vol) densifica proporcionalmente à P_{O_2} . Os materiais processados mostram um ganho de densidade, nas mesmas condições de sinterização, em comparação a YSZ como recebida, na faixa de 8 a 24% da densidade teórica. A densificação do pó YSZ8Zn (não mostrado) teve alta retração em Ar-2% vapor, mas, devido à elevada perda de massa (evaporação de Zn), não densificou.

Figura 6. Resultados de sinterização SSA para o desenvolvimento de eletrólitos de baixa temperatura de sinterização.



As micrografias de pastilhas contendo Cu, Mo e W, sinterizadas a 1200 °C pelo método SSA são mostradas na Figura 7. A presença de fase líquida é evidente, notando-se ainda regiões perfuradas onde ocorreu evaporação seja de Cu ou de MoO₃. O material contendo Mo possui microestrutura de rede metálica intergranular fina, o que é vantajoso para a aplicação como anodo SOFC. As áreas claras nas extremidades das partículas do material YSZ20Ni8W12Cu foi identificado como W precipitado.

A Figura 8 mostra um exemplo de gráfico que reúne todos os sinais medidos TG/DTA-MS sincronizados. Durante o fluxo de metano (10%) a 800 °C, o material é rapidamente reduzido e perde massa (curva verde) devido a uma certa quantidade de NiO residual na pastilha. O correspondente pico DTA é endotérmico (curva azul). Na continuação, o material ganha massa novamente, ainda sob fluxo de metano. Este ganho de massa nada mais é que a deposição de carbono (coking). Após o término do período de fluxo de metano, argônio é circulado para purgar o gás redutor, sendo então admitido O₂ (10%) e o material reoxida.

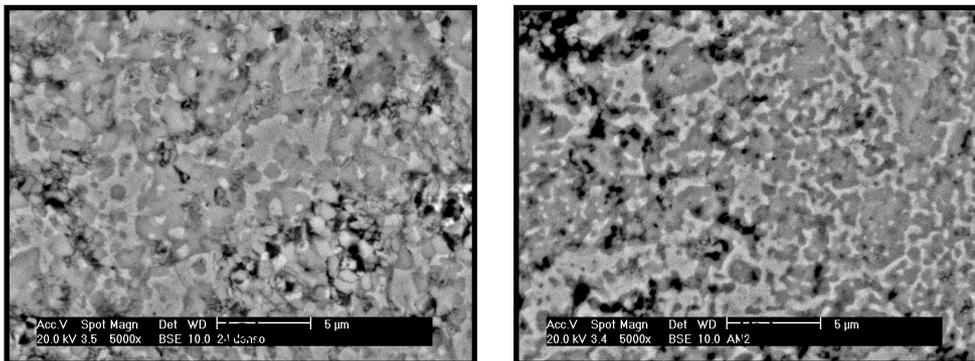
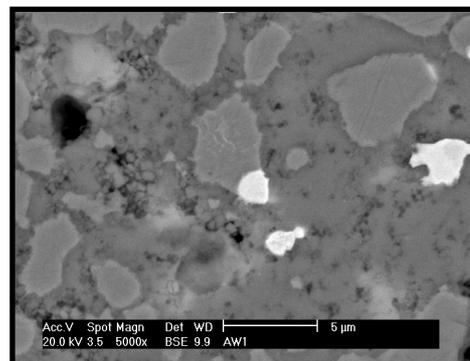


Figura 7. Imagens de MEV-BSE de pastilhas sinterizadas a 1200°C SSA 5% vapor:

- (a) YSZ28Ni12Cu;
- (b) YSZ20Ni8Mo12Cu;
- (b) YSZ20Ni8W12Cu



(c)

É interessante observar que, neste período, o material não ganha massa na oxidação, mas, ao contrário, continua a mostrar perda de massa, significando que o carbono depositado durante o período de redução é oxidado a CO_2 . Metano sofre reforma e libera H_2 (verde inferior), que é detectado no espectrômetro, enquanto que ocorre um aumento de CO_2 (amarelo escuro) quando da oxidação. Em menores temperaturas, tanto a reforma como a coqueificação são menos intensas. Portanto, verifica-se que o anodo YSZ-Ni tem baixa tolerância á coqueificação e envenenamento do catalisador. Para o caso do material YSZ20Ni8Mo12Cu (Fig. 9), os resultados são bastante encorajadores. Não há deposição apreciável de carbono, indicada pelo ganho de massa, mesmo a $800\text{ }^\circ\text{C}$, e hidrogênio é formado abundantemente a partir da reforma de metano, mantendo-se em níveis altos durante toda a duração dos ciclos redutores. Uma compilação dos sinais de espectrometria de massas durante as análises das diversas amostras é mostrada na Figura 10. O material contendo W também se comporta de maneira favorável, com destaque para a evolução forte e estável de hidrogênio a partir do metano.

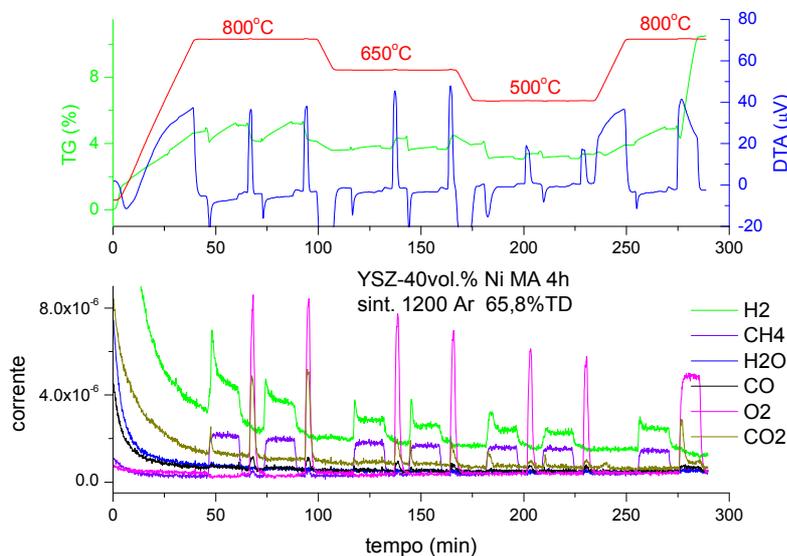


Figura 8. TG/DTA-MS de pastilha YSZ-Ni sinterizada (anodo SOFC)

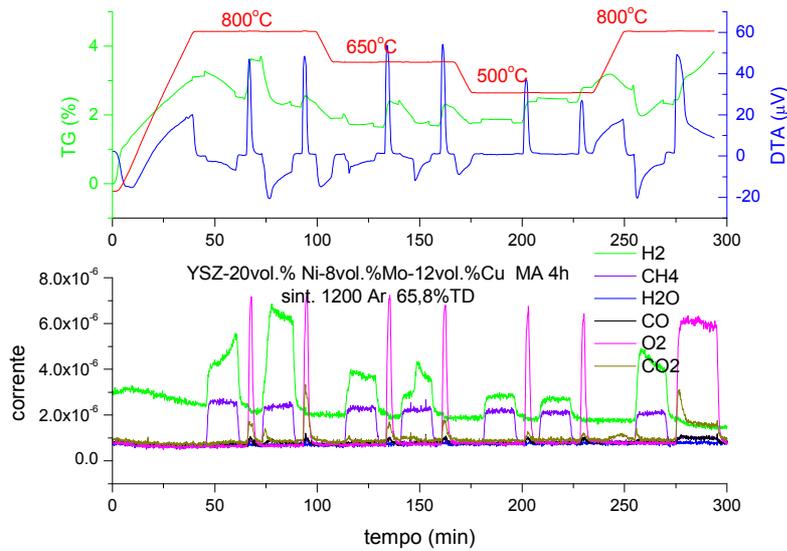


Figura 9. TG/DTA-MS de pastilha YSZ-Ni-Mo-Cu sinterizada (anodo SOFC).

Uma investigação mais detalhada das causas do comportamento da reforma via MEV-FEG/EDS revelou, de acordo com a Figura 11, que Mo e Cu precipitam nas vizinhanças dos poros devido à imiscibilidade mútua. A presença de Cu livre pode repelir átomos de carbono e evitar a formação de ligações C-C e o envenenamento do catalisador. Por outro lado, carbeto de Mo podem ser formados em lugar das cadeias de carbono.

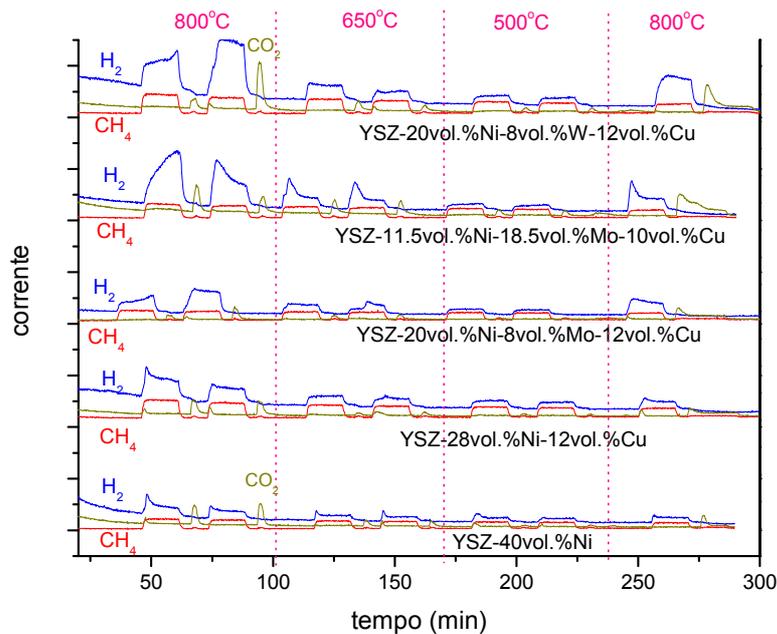


Figura 10. Comparação entre anodos segundo os gases liberados no espectrômetro.

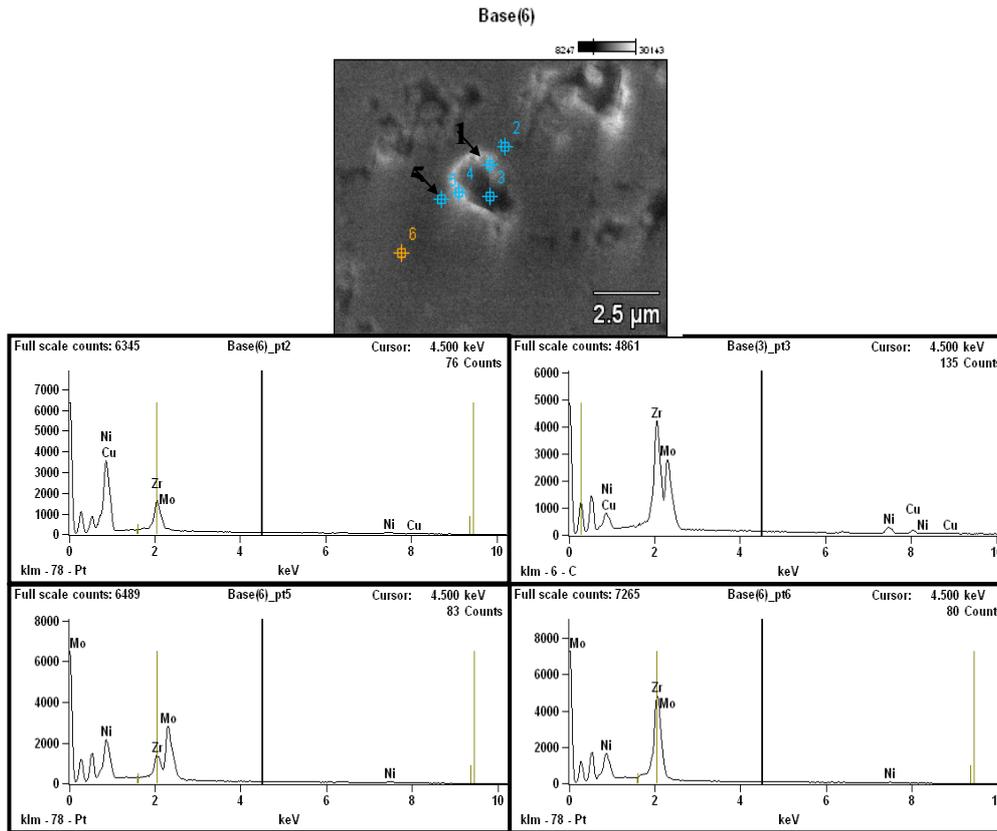


Figura 11. Análise MEV-FEG EDS pontual no entorno de poro: AM4 SSA 2%vapor.

CONCLUSÕES

O processo de sinterização por superfície ativada SSA é eficaz em elevar a densificação de cermets em menores temperaturas. O recobrimento de partículas cerâmicas e defeitos com filmes finos metálicos bloqueia a difusão superficial, mantendo a superfície ativa até o engajamento da retração. Morfologias de partículas ou agregados tipo vagem ou wafer potencializam a densificação pelo aumento da reatividade e geometria favorável. O recozimento prévio dos pós permite obter essas morfologias com maior prontidão em processos de moagem de alta energia. A pressão parcial de oxigênio é um parâmetro de processo a ser ajustado durante a sinterização, dependendo do tipo de aditivo. A adição de metais selecionados causa a precipitação de Cu, aumentando a tolerância ao envenenamento de anodos SOFC e o desempenho na reforma de hidrocarbonetos.

Agradecimentos: FAPESP, FINEP, CNPq, CAPES, INPE-Lab. Associado de Combustão Propulsão pelas análises TG/DTA-MS, Lab. Microscopia Eletrônica IPEN.

REFERÊNCIAS

1. ASSMANN H., DÖRR W. , PEEHS M. J. of Nuclear Materials 140 (1986) 1-6.
2. MATZKE, Hj. Journal of the Less-Common Metals, 121 (1986) 537 – 564
3. RESTIVO, T.A.G., MELLO-CASTANHO, S.R.H. J. Power Sources 185(2008) 1262–1266.
4. RESTIVO, T.A.G., MELLO-CASTANHO, S.R.H. Materials Science Forum Vols. 591-593 (2008) 514-520.
5. GUIARD RESTIVO, T.A., MELLO-CASTANHO, S.R.H. International Journal of Materials Research 101 (2010) 128-132.
6. Metals Handbook (Asm Handbook): Volume 5. Surface Cleaning, Finishing, and Coating. (Hardcover - Oct. 1982).
7. MINH, N.Q. J. Am. Ceramic Soc. 76 (3), 563-88 (1993).
8. ATKINSON, A. et all. Nature Materials 3, 1, (2004).
9. MACET, J., NOVOSEL, B., MANNSEK, M. J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 487-91.
10. BOLDER, M., DITTMAYER, R. J. Power Sources 155 (2006) 13-22.
11. NIKOLLA, E. SCHWANK, J., LINIC S. Journal of Catalysis 250 (2007) 85–93
12. LINIC, S. Report Nu. DE-FC26-05NT42516, june, 2006.
13. SUN, C.,STIMMING, U. J. Power Sources, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.086
14. M.D. Gross, J.M. Vohs, R.J. Gorte. Electrochimica Acta, 52 (5) (jan 2007), 1951-57.

COMPOSITE MATERIALS CONSOLIDATION THROUGH SINTERING BY ACTIVATED SURFACE

ABSTRACT

A new consolidation method – Sintering by Activated Surface SAS – is investigated with emphasis on zirconia based cermets. The fundamentals are based on blocking

the surface diffusion on ceramic particles by mean of protective thin metallic films coating, once they fill the surface defects at a micro/ nanometric level. The film component is chosen in such way to react with controlled atmospheres in intermediate temperatures during the heating cycle, leading to liquid and volatile sacrificial, which are expelled from the system. As a result, the sintering temperature is dramatically reduced and high densities can be obtained at 1200°C. The metallic additives show further functions for optimising the catalytic and reforming performance, as it is the case for Ni-YSZ anodes of solid oxide fuel cells SOFC. The addition of metallic doping agents that have no solubility besides Cu may cause both to precipitate in the vicinity of the pores. TG/DTA-MS analysis at redox conditions with methane show the doping strategy is valid regarding the interruption of anode coking, as well as the increasing of hydrogen release from methane reforming.

Key-words: cermet, mechanical alloying, sintering by activated surface