



ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO EM CÉRIA-GADOLÍNIA

Y.V.França, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CCTM

R. do Matão, Trav. R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, SP, 05508-000

enavarro@usp.br

RESUMO

Neste trabalho foi feito o estudo da densificação e do crescimento de grãos na céria-gadolínia, que é um material promissor para uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido que operam a temperaturas intermediárias. Corpos de prova conformados por compactação uniaxial foram sinterizados ao ar entre 1350 °C e 1550 °C por tempos de patamar entre 0,1 h e 10 h. Os principais resultados mostraram que a densificação dos compactos aumenta linearmente com a temperatura de patamar de sinterização. Apesar do teor de sílica no material precursor não ser desprezível, e da possível segregação do aditivo durante o tratamento térmico a altas temperaturas, não há evidências de predominância de sinterização por fase líquida.

Palavras-chave: Densificação, crescimento de grão, céria, eletrólito sólido

INTRODUÇÃO

Condutores de íons oxigênio compõem uma classe de cerâmicas funcionais com aplicações tecnológicas em diversas áreas incluindo sensores de gases, bombas de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e células a combustível de óxido sólido ^(1,2). Os materiais mais estudados para essas aplicações são as soluções sólidas à base de zircônia e de céria.

Nos últimos anos, cerâmicas de óxido de cério contendo íons de terras raras em solução sólida têm sido intensivamente investigadas para uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido que operam a temperaturas intermediárias (~ 500 a ~ 750°C) ⁽³⁻⁸⁾. Diversos trabalhos focalizaram a síntese e a



sinterização dessas cerâmicas, mas existem ainda alguns aspectos não explicados como, por exemplo, a importância relativa dos aditivos na densificação. Embora o processo de densificação seja um dos fenômenos mais importantes no processo de sinterização, a coalescência (“coarsening”) dos grãos envolvendo o crescimento de grãos e o crescimento de poros, é também importante durante a sinterização. Além disso, a coalescência influencia a densificação.

Neste trabalho o processo de densificação da solução sólida céria-gadolínia foi examinado em detalhes, buscando relacionar a microestrutura, a densidade e a condutividade elétrica da cerâmica sinterizada.

EXPERIMENTAL

Os materiais precursores utilizados foram o nitrato de cério hexahidratado (99,9%, Aldrich) e o óxido de gadolínio (99,99%, Aldrich). A síntese da solução sólida contendo 10% em mol de Gd_2O_3 ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$) foi feita pelo método da coprecipitação de oxalatos. Detalhes específicos do método de síntese podem ser encontrados em trabalhos anteriores^(9, 10).

Amostras cilíndricas foram preparadas por compactação uniaxial dos pós previamente calcinados a 400 °C por 1 h, a 98 MPa em matriz de aço inox. Não foram utilizados quaisquer aditivos nessas etapas de processamento. A sinterização dos compactos foi feita em forno resistivo ao ar com taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 8 e 10 °C.min⁻¹, respectivamente, utilizando diversas temperaturas e tempos de patamar.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de imersão em água destilada utilizando o princípio de Arquimedes. A microestrutura das amostras polidas e atacadas termicamente foi observada em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30) utilizando elétrons secundários. Valores de tamanho médio de grãos foram estimados pelo método do intercepto⁽¹¹⁾.

Eletrodos de prata foram aplicados por pintura seguida de queima a 450 °C para a medida da condutividade elétrica. A resistência das amostras foi determinada por espectroscopia de impedância utilizando um analisador de baixa frequência (HP4192A LF analyzer). As medidas foram realizadas entre 5 Hz e 13 MHz e em temperaturas compreendidas entre 200 e 500 °C. Todos os diagramas foram normalizados, para fins comparativos, com relação à geometria. A porosidade não



foi considerada na análise dos resultados, uma vez que a maior parte das amostras apresentou densidade relativa superior a 95%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o comportamento da densidade aparente sinterizada com a temperatura de patamar, para o tempo de permanência nessa temperatura de 1 h. A densidade aparente aumenta linearmente com o aumento da temperatura. A 1550 °C a densidade relativa é de 97%. Para a solução sólida céria-ítria, preparada pelo mesmo método, o comportamento observado é diferente. Naquele caso, a densidade sinterizada permaneceu relativamente baixa até ~ 1400 °C, quando foi observado um aumento rápido na densidade aparente. Esse comportamento, juntamente com observações da microestrutura, foi explicado assumindo a formação de uma fase líquida na sinterização em alguma temperatura superior a 1400 °C e inferior a 1500 °C, resultando em rápida densificação acima de 1400 °C ⁽¹⁰⁾.

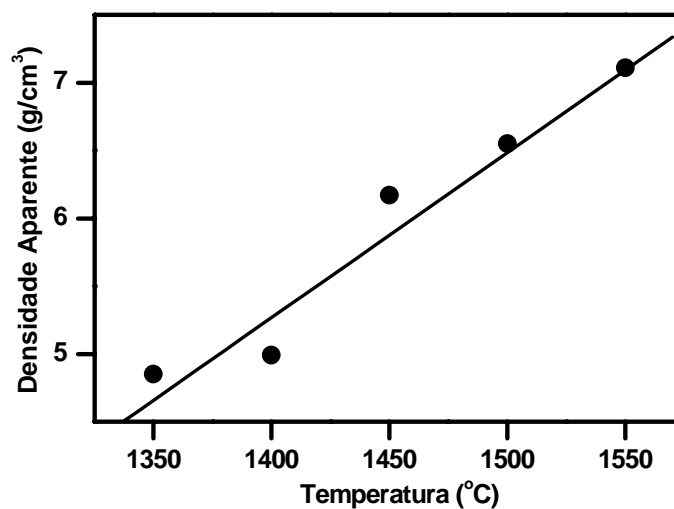


Figura 1: Evolução da densidade aparente com a temperatura de sinterização.

Tempo de patamar = 1 h.

O aumento gradual da densidade observado na figura 1 indica possível predominância de mecanismo de sinterização por reação em estado sólido nesta faixa de temperatura.

A variação da densidade aparente com o tempo de patamar a 1550 °C é mostrada na figura 2. Neste caso, o comportamento das amostras sinterizadas pode ser descrito por dois regimes distintos. Para tempos de patamar até 1 h ocorre um



aumento rápido na densidade aparente e, para tempos mais longos, não se observa aumento na densidade aparente. O aumento rápido na densidade sinterizada está relacionado com a eliminação da porosidade, enquanto que a etapa posterior com baixa densificação é característica do crescimento de grão. Para essas amostras não foi atingida a densificação total, indicando que a cinética de eliminação de poros no terceiro estágio de sinterização é lenta. Para a solução sólida céria-ítria o estado estacionário da densidade sinterizada foi atingido após 0,3 h de patamar a 1500 °C⁽¹⁰⁾. Esses resultados mostram que o óxido de ítrio é mais efetivo do que o óxido de gadolínio para promover a densificação da céria.

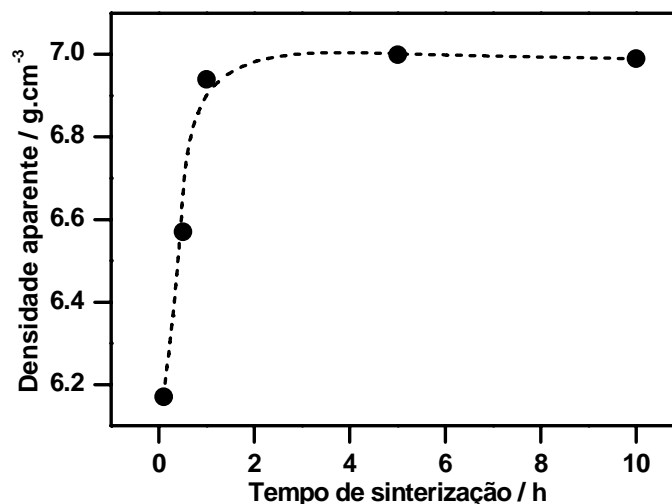


Figura 2: Evolução da densidade aparente com o tempo de sinterização.

Temperatura de patamar = 1550 °C.

A dependência do tamanho médio de grãos, calculado a partir das curvas de distribuição, em função da densidade, nas amostras sinterizadas a 1550 °C, é mostrada na figura 3. Como pode ser visto, nessa figura, o tamanho de grão aumenta lentamente até ~ 95% da densidade teórica e para densidades relativas superiores, o aumento é abrupto. Este efeito é geralmente observado tanto em materiais metálicos quanto cerâmicos, sendo interpretado como o resultado do colapso da estrutura de poros⁽¹²⁾. No estágio intermediário de sinterização os poros retraem e ocupam uma área menor no contorno dos grãos. Então, o efeito de ancoramento (“pinning”) dos contornos de grão pelos poros é reduzido e o crescimento dos grãos é fortemente acelerado.

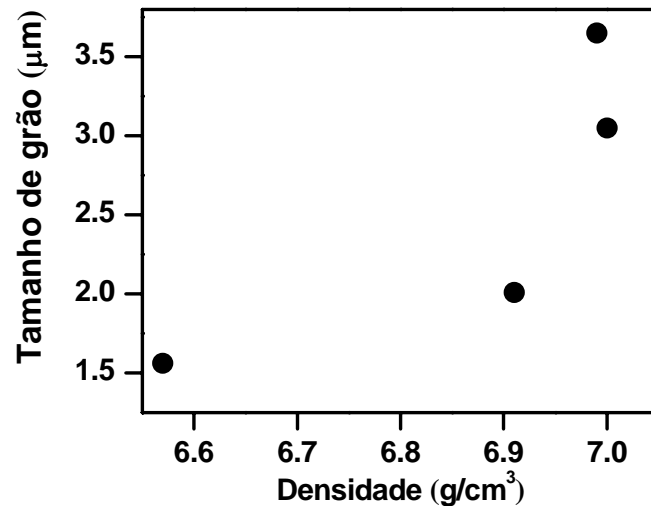


Figura 3: Variação do tamanho médio de grão com a densidade sinterizada.

Para a análise do mecanismo de crescimento de grãos na céria-gadolínia, foi estudada a variação do tamanho médio de grão com o tempo de patamar, e o resultado é mostrado na figura 4.

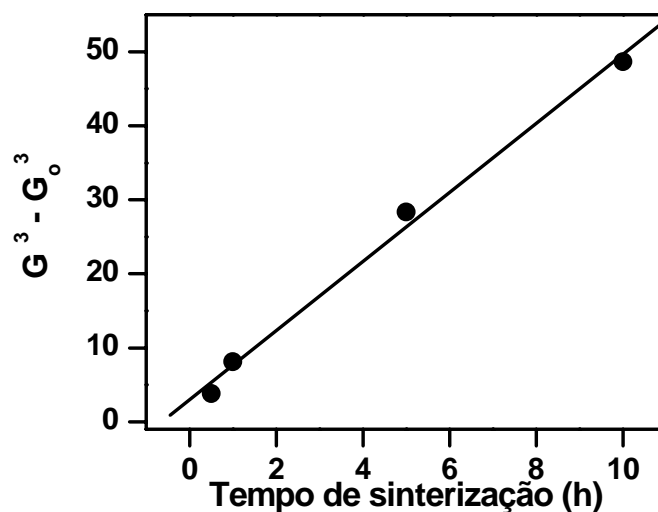


Figura 4: Crescimento de grãos em função do tempo de patamar a 1550 °C.

Para materiais que sinterizam por reações em estado sólido, em um momento específico, o crescimento dos grãos torna-se considerável, como mostrado na figura 4. A dependência do tamanho médio de grãos (G) com o tempo (t) de patamar de sinterização é, em geral, descrita pela equação ⁽¹³⁾:

$$G^m = G_0^m + Kt \quad (A)$$

onde G_0 é o tamanho inicial de grãos, K uma constante cinética que depende primariamente da temperatura e da mobilidade dos contornos de grão, e m é uma constante. O melhor ajuste dos dados experimentais foi, neste caso, obtido para $m = 3$ ($r^2 = 0,997$).

Os diagramas de impedância de todas as amostras exibem dois semicírculos de fácil deconvolução nas faixas de temperatura e frequência utilizadas. Diagramas típicos registrados a 250 °C para as amostras sinterizadas a 1350, 1450 e 1550 °C por 1 h são mostrados na figura 5. Os números localizados nesses diagramas representam o logaritmo decimal da frequência. No detalhe é mostrada a região de altas frequências dos diagramas, para melhor visualização.

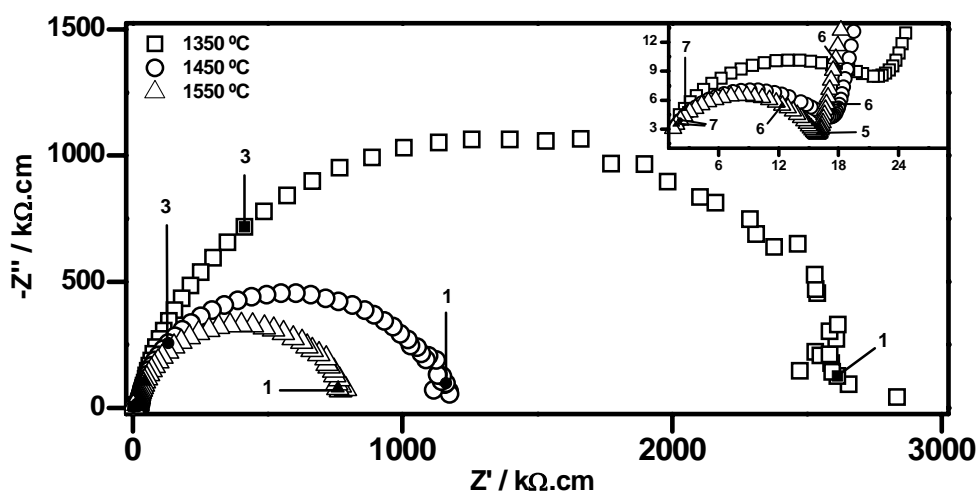


Figura 5: Diagramas de impedância de amostras sinterizadas a diferentes temperaturas. O detalhe exhibe a região de altas frequências.

A resistividade dos contornos de grão (relacionada com o diâmetro do semicírculo de menor frequência) diminui com o aumento da temperatura de sinterização, como esperado, devido ao crescimento dos grãos e ao correspondente decréscimo na área de contornos de grão.

Nas cerâmicas à base de céria não há consenso sobre a razão para a alta resistividade dos contornos de grão. A resistividade dos contornos de grão é cerca



de duas ordens de magnitude superior à resistividade dos grãos. Isto foi atribuído a uma fase intergranular rica em Si e pouco condutora ^(14,15). Alguns autores justificaram esse efeito como devido ao enriquecimento do cátion do aditivo nos contornos de grão (segregação do dopante) ⁽¹⁶⁾. Recentemente foi mostrado que mesmo em contornos de grão “limpos” há um forte bloqueio aos portadores de carga. Este efeito foi então atribuído à redução na concentração de vacâncias aniônicas na camada próxima à carga espacial ⁽¹⁷⁾. Mais recentemente foi proposto que ambas as causas justificam o considerável bloqueio exercido pelos contornos de grão. Entretanto, em materiais impuros o efeito de uma fase intergranular pouco condutora deve ser predominante, enquanto que em materiais de alta pureza o número reduzido de vacâncias aniônicas deve ser predominante ⁽¹⁸⁾. Contudo, o limite entre esses fenômenos não é conhecido e a transição de um regime para outro pode ser lenta. Assim, a resistividade elétrica nas cerâmicas à base de céria é um fenômeno complexo que merece mais estudos.

Diagramas de impedâncias das amostras sinterizadas a 1550 °C por vários tempos de patamar são mostrados na figura 6.

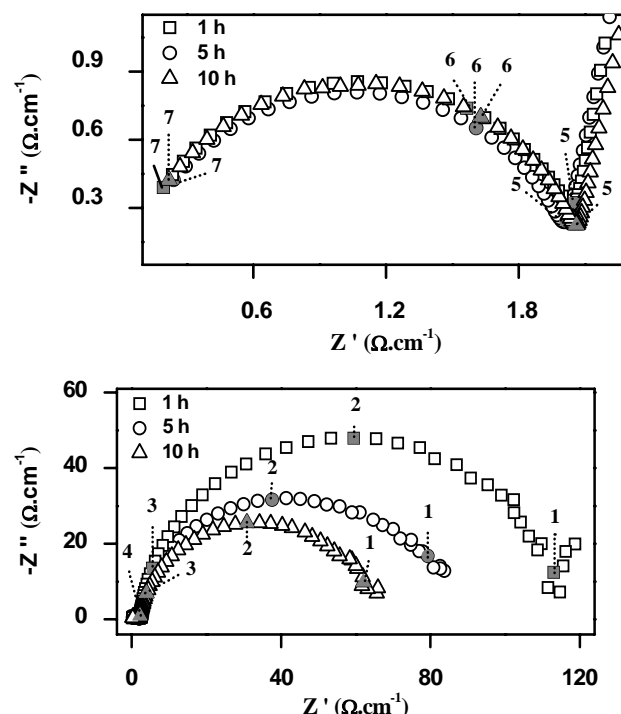


Figura 6: Diagramas de impedância de amostras sinterizadas a 1550 °C por diferentes tempos de patamar. Superior: região de alta frequência; Inferior: diagrama completo.



A região de alta frequência dos diagramas (superior) não varia com o tempo de patamar, enquanto que o semicírculo de baixas frequências (inferior) diminui com o aumento do tempo de patamar. Este resultado é bem conhecido e está relacionado à diminuição no número de interfaces, que é inversamente proporcional ao crescimento de grãos.

Análise dos diagramas de impedância nas várias temperaturas de medida resultou nos gráficos de Arrhenius da figura 7.

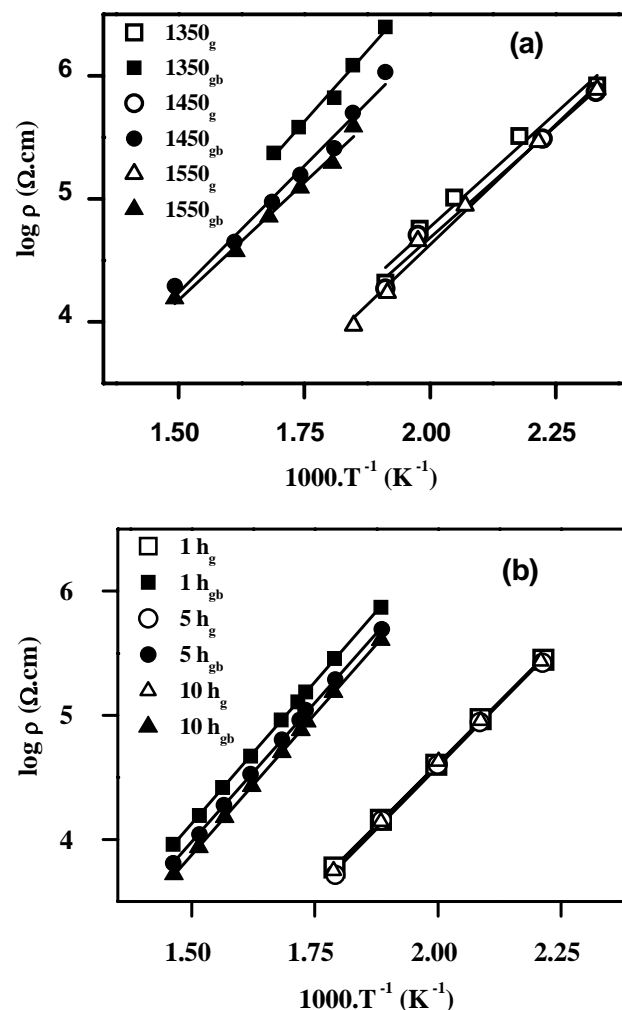


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de amostras sinterizadas por diferentes: (a) temperaturas, e (b) tempos de patamar.

Na faixa limitada de temperaturas de medida, esses gráficos exibem um comportamento linear sem mudança de inclinação. A resistividade dos grãos (figura 7a) das amostras sinterizadas a 1350, 1450 e 1550 °C é similar, sendo a diferença



inferior a uma ordem de grandeza. Esta pequena diferença pode ser atribuída a uma melhoria na homogeneidade química dos grãos como consequência do aumento da solubilidade do aditivo com a temperatura. A resistividade elétrica dos contornos de grão diminui com o aumento da temperatura de sinterização devido à eliminação de poros e ao crescimento dos grãos. A energia de ativação aparente do processo de condução para os grãos é $69,5 \pm 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e para os contornos de grão é igual a $89 \pm 5,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, em concordância com resultados anteriores^(3, 5).

A diminuição da resistividade dos contornos de grão é mais acentuada para amostras sinterizadas por 1 e 5 h (figura 7b). Assim, embora a cinética de crescimento de grãos seja acelerada para longos tempos de sinterização, seu efeito na resistividade do eletrólito sólido é desprezível.

CONCLUSÕES

A densidade de eletrólitos sólidos com composição $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ aumenta linearmente com a temperatura de patamar de sinterização, indicando um mecanismo predominante de reações em estado sólido. A 1550 °C a densificação ocorre rapidamente para tempos de patamar de até 1 h e, para tempos superiores, predomina o crescimento dos grãos.

Nas amostras sinterizadas não foram observados crescimento exagerado de grãos e a fração de poros é relativamente pequena.

A cinética de crescimento de grãos aumenta rapidamente quando a densidade relativa é superior a 95%. Este efeito não influencia de forma significativa a resistividade elétrica das amostras sinterizadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CNEN e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. E. C. Subbarao, in "Solid Electrolytes and their Applications" (Plenum Press, New York, 1980) p. 12.
2. N. Q. Mihn, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 563.
3. H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996) 1.
4. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) 63.



5. B. C. H. Steel, *Solid State Ionics* **129** (2000) 95.
6. V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, and J. R. Frade, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1105.
7. J. R. Jurado, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1133.
8. J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1161.
9. S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *J. Alloys Comp.* **374** (2004) 190.
10. S. K. Tadokoro, T. C. Porfírio, E. N. S. Muccillo, *J. Power Sources* **130** (2004) 15.
11. M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 443.
12. R. M. German, in "Sintering Theory and Practice" (Wiley Interscience, New York, 1996) p. 109.
13. R. J. Brook, in "Treatise on Materials Science and Technology", v. 9, 1976, edited by F. F. Wang, Academic Press, New York, pp. 331.
14. D. Y. Wang, A. S. Nowick, *J. Solid State Chem.* **35** (1980) 325.
15. J. Tanaka, J. F. Baumard, P. Abelard, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 637.
16. Y. Lei, Y. Ito, N. D. Browing, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2359.
17. X. Guo, W. Sigle, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 77.
18. X. Guo, R. Waser, *Progr. Mater. Sci.* **51** (2006) 151.

SINTERING STUDIES IN GADOLINIA-DOPED CERIA

ABSTRACT

Gadolinia-doped ceria is a solid electrolyte with potential application in intermediate-temperature solid oxide fuel cells. In this study, the densification and grain growth behaviors of this ceramic solid electrolyte were studied in detail. Cylindrical compacts were prepared by pressureless sintering using dwell temperatures in the 1350 to 1550°C range and for soaking times varying between 0.1 and 10 h. The main results demonstrate the linear dependence of the densification with the sintering temperature. Moreover, there is no evidence of liquid phase formation indicating predominance of a solid state mechanism for sintering.



51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica

3 a 6 de junho de 2007 - Bahia Othon Palace Hotel - Salvador, BA

Key-words: densification, grain growth, ceria, solid electrolyte