

## INFLUÊNCIA DO DISILICATO DE LÍTIO NA MICROESTRUTURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA-ÍTRIA

T. G. Fujimoto, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, 05508-000, SP, Brasil, [enavarro@usp.br](mailto:enavarro@usp.br)

### RESUMO

A zircônia totalmente estabilizada com ítria é um material cerâmico com ampla gama de aplicações devido sua alta condutividade iônica. Para estas aplicações, além de alta condutividade iônica outras propriedades são necessárias como boas propriedades mecânicas. O processo de densificação da zircônia-ítria ocorre em temperaturas relativamente elevadas ( $\geq 1450^{\circ}\text{C}$ ) e por longos tempos de sinterização (> 2 h). Neste trabalho o efeito da adição de disilicato de lítio na densificação e na microestrutura da zircônia totalmente estabilizada com ítria foi investigado visando obter redução na temperatura de sinterização. O aditivo foi introduzido em teores de 0,05 até 2% mol. A sinterização foi realizada entre 1100 e 1350°C. O disilicato de lítio mostrou ser eficiente para promover a densificação do material, especialmente quando introduzido em quantidades bastante reduzidas (<0,2% mol). As medidas de condutividade elétrica mostraram que o silicato de lítio reduz a condutividade iônica da zircônia totalmente estabilizada com ítria.

*Palavras-chave: zircônia-ítria, silicato de lítio, microestrutura, condutividade elétrica.*

### INTRODUÇÃO

A zircônia estabilizada com ítria é um material que tem despertado grande interesse, devido ao seu potencial de aplicações em diversos tipos de dispositivos tais como sensores, e como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido [1].

Em geral, para tais aplicações, altas densidades são necessárias, o que só é obtido a temperaturas superiores a 1400 °C [2-4] para a zircônia contendo 8% mol de ítria.

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 [5]. Diversos estudos relataram o uso de aditivos na zircônia-ítria, principalmente os metais de transição.

Neste trabalho, foi estudado o efeito da adição do disilicato de lítio como aditivo de sinterização para reduzir a temperatura de densificação da zircônia-ítria. O principal objetivo foi encontrar uma condição otimizada entre a temperatura e o teor de aditivo nas sinterizações. A escolha do disilicato de lítio se deve ao fato deste não ter sido empregado ainda para a zircônia-ítria, mas também porque é sabido que este material favorece a densificação em baixas temperaturas [6].

## EXPERIMENTAL

Foram utilizados como materiais de partida a zircônia estabilizada com 8% mol ítria (8YSZ, 99,6%, Tosoh), SiO<sub>2</sub> (99,9%) e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99%).

O disilicato de lítio, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi preparado a partir da mistura da sílica e do carbonato de lítio em proporção estequiométrica, seguido de calcinação a 940°C por 5 h. Este processo foi repetido para melhor homogeneização dos componentes e, com isto, assegurar menor teor de fases secundárias, como o metasilicato de lítio.

O aditivo foi introduzido por mistura à 8YSZ em teores de 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,5; 0,75; 1 e 2% em mol. Amostras cilíndricas foram compactadas uniaxial e isostaticamente. A sinterização dos compactos foi feita entre 1100 e 1450°C com tempo de patamar fixo de 2 h.

Foram feitas medidas de densidade geométrica e hidrostática utilizando o princípio de Arquimedes. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (FEI, Inspect F50) foi utilizada para análise da microestrutura das amostras. Para observação das amostras estas foram polidas e atacadas termicamente em temperatura 100°C inferior

à da sinterização. As medidas das propriedades elétricas foram feitas com um analisador de impedância HP4192A conectado a um controlador HP 362. Para estas medidas foram aplicados eletrodos de prata nas superfícies paralelas das amostras, que posteriormente foram tratadas termicamente a 400°C por 15 min com intuito de eliminar os resíduos orgânicos e promover a cura da resina.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram feitos testes com teores do disilicato de lítio de 1 e 2% mol. Como exemplo é apresentada, na figura 1, a evolução da densidade com a temperatura de sinterização, para amostras contendo 1% mol do aditivo.

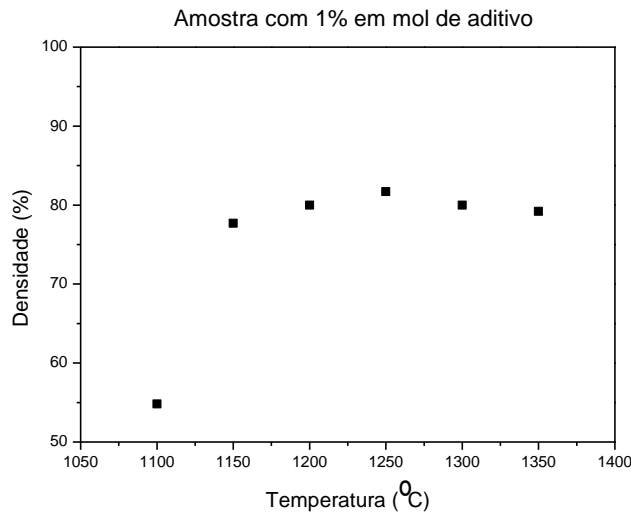


Figura 1: Variação da densidade relativa em função da temperatura do patamar de sinterização das amostras com 1% em mol de aditivo.

Como mostrado na figura, a densidade relativa aumenta abruptamente entre 1100 e 1150°C, devido à formação de fase líquida. Na temperatura de 1150°C, a amostra 8YSZ sem aditivo apresenta densidade relativa de apenas 55%. Isto mostra que o disilicato de lítio promove a densificação a baixas temperaturas de sinterização. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, não produz aumento na densidade.

O teor de aditivo também influencia na densificação. Na figura 2 são mostrados os resultados de densidade relativa em função da temperatura de sinterização para as amostras contendo apenas 0,10% em mol de disilicato de lítio.

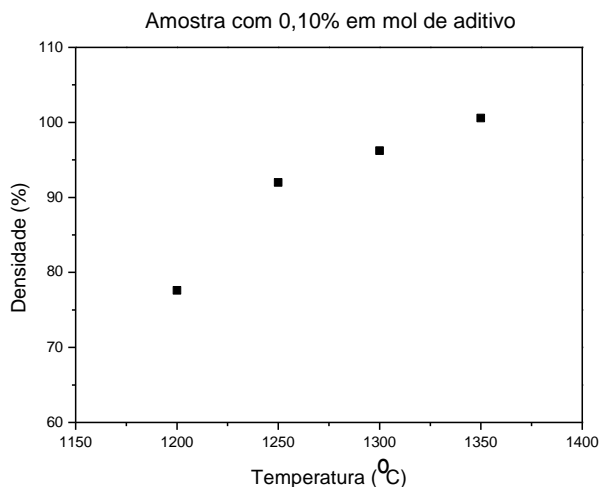


Figura 2: Variação da densidade relativa em função da temperatura de patamar de sinterização das amostras com 0,10% em mol de aditivo.

A 1300°C a densidade relativa é bastante elevada (> 95%), enquanto que para a amostra sem o aditivo é de ~90%, e para amostras contendo 1% mol do aditivo foi de 80% (figura 1). Resultado similar foi obtido para amostras contendo 0,05% mol de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Estes resultados mostram que o disilicato de lítio é eficiente para promover a densificação da zircônia estabilizada com ítria quando adicionado em pequenos teores.

O aditivo exerce forte influência na microestrutura da zircônia estabilizada com ítria, devido à formação da fase líquida. Isto se revela por meio de um crescimento considerável no tamanho de grãos. Este efeito foi observado para todos os teores de aditivos empregados, mas o crescimento dos grãos é também função do teor do aditivo. Assim, quanto menor a fração de aditivo, menor o tamanho médio de grãos. Como exemplo, a figura 3 mostra imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras de 8YSZ sem (A) e com (B) 1% mol  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  sinterizadas a 1200°C por 2 h.

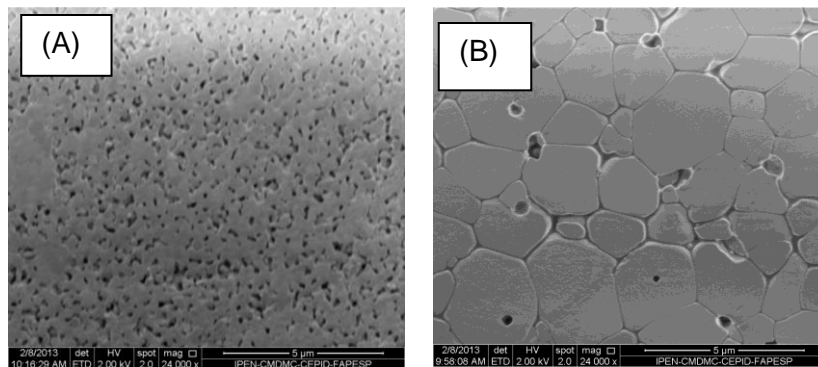


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras de 8YSZ sem aditivo (A) e com 1% mol do aditivo (B) sinterizadas a 1200°C por 2 h.

A amostra sem aditivo (figura 3A) é bastante porosa e exibe grãos pequenos, submicrométricos, nas condições de sinterização utilizadas (1200°C/2 h). A amostra com 1% mol do aditivo (figura 3B) apresenta pouca porosidade comparada com a amostra sem aditivo, e grãos consideravelmente maiores e com formato arredondado.

A seguir são mostrados os principais resultados obtidos para as amostras nas quais a condutividade elétrica foi determinada, ou seja, amostras com alta densificação.

A figura 4 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sem aditivo, mais densas e sinterizadas a 1250, 1350 e 1450°C.

Esse resultado (figura 4) mostra que a condutividade elétrica dos grãos da zircônia-ítria praticamente independe da temperatura de sinterização, desde que esta ocorra em temperaturas superiores a 1250 °C.

A figura 5 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão destas mesmas amostras.

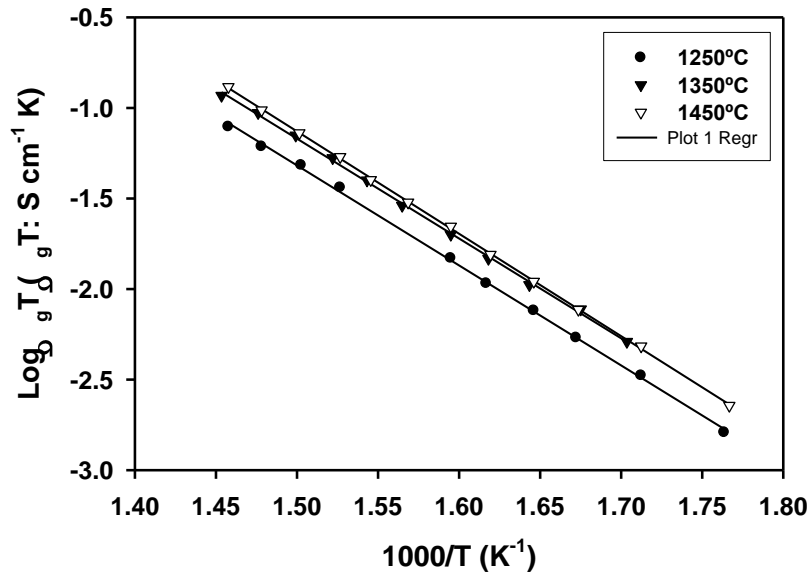


Figura 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sem aditivo e sinterizadas em diferentes temperaturas.

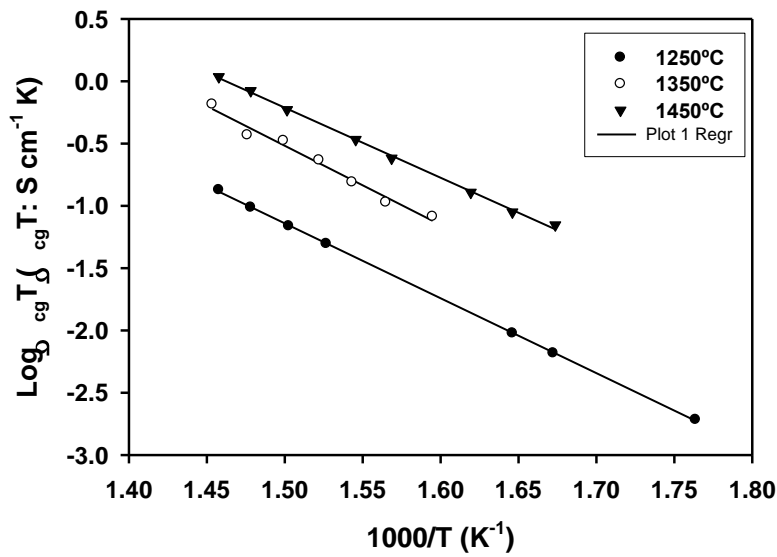


Figura 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sem aditivo e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Esses resultados (figura 5) mostram que a condutividade elétrica dos contornos de grão aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Aumentando a

temperatura de sinterização acontece o aumento do tamanho dos grãos e consequente diminuição da área dos contornos de grãos.

A figura 6 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sem e com diversos teores de aditivos e sinterizadas a 1350 °C.

Como pode ser visto, a condutividade elétrica dos grãos independe do teor do aditivo até 0,1% em mol e, para teores superiores, diminui.

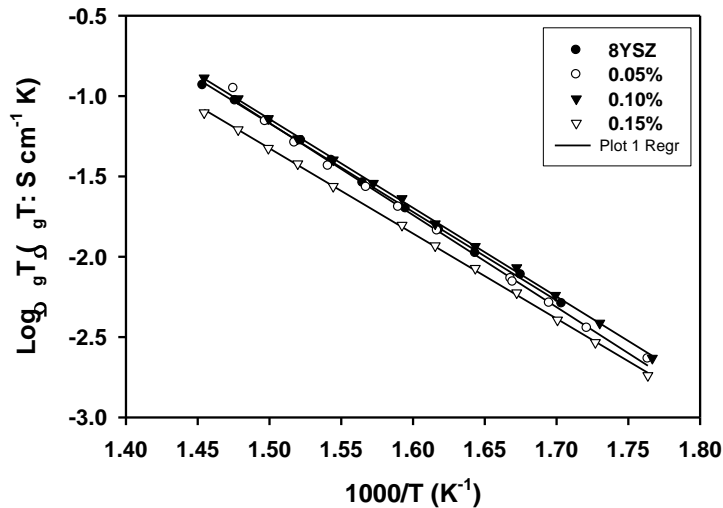


Figura 6: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sem e com diversos teores de aditivo sinterizadas a 1350 °C.

A figura 7 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão destas mesmas amostras.

A zircônia-ítria sem aditivo possui maior condutividade elétrica dos contornos de grão que as demais amostras contendo aditivo. Isso está provavelmente relacionado com a fase vítrea formada nos contornos de grão pelo aditivo, após a sinterização. Este resultado evidencia também que a fase vítrea nos contornos de grão apresenta menor condutividade elétrica que a zircônia estabilizada com ítria.

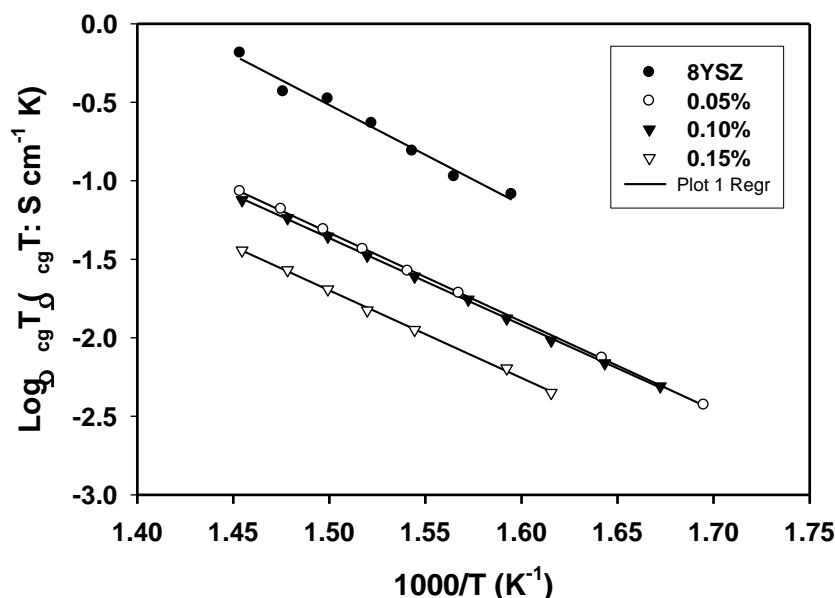


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sem e com diversos teores de aditivo sinterizadas a 1350 °C.

Esses resultados, de forma geral, evidenciam que pequenos teores do aditivo podem auxiliar a densificação da zircônia-íttria, mas prejudicam a sua condutividade elétrica.

Os valores de energia de ativação do processo de condução calculados estão entre 0,98 e 1,04 eV para o grão e 1,06 a 1,12 eV para os contornos de grão, ou seja, são iguais dentro do erro experimental ( $\pm 0,05$  eV), e estão de acordo com os valores normalmente obtidos para os condutores de íons oxigênio [4], mostrando que não houve influência do aditivo no mecanismo de condução elétrica.

## CONCLUSÕES

A preparação do composto  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  requer alta temperatura de calcinação, superior à da fusão do carbonato de lítio ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ).

A densidade aparente das amostras sem aditivo aumenta gradativamente com o aumento na temperatura de sinterização. O aumento de 1 para 2% mol do aditivo foi prejudicial para a densificação. A temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  de sinterização e o teor de



0,05% em mol de aditivo revelaram amostras densas sendo estas as melhores condições obtidas neste trabalho.

A microestrutura das cerâmicas sinterizadas revelou acelerado crescimento de grãos e arredondamento dos mesmos com o aditivo, evidenciando a formação de fase líquida pelo aditivo durante a sinterização.

O disilicato de lítio mostrou-se efetivo para auxiliar a densificação da zircônia-ítria em baixas temperaturas de sinterização.

As medidas de condutividade elétrica mostraram que o aditivo, em qualquer teor foi prejudicial à zircônia-ítria, especificamente no que diz respeito à condutividade elétrica dos grãos.

## REFERÊNCIAS

- [1] D. Z. Florio, J. A. Varela, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos, Química Nova **30** (2007) 1339-1346.
- [2] E. N. S. Muccillo, Condutores de íons oxigênio – uma breve revisão, Cerâmica **54** (2008) 129-144.
- [3] E. C. Subbarao, Adv. Ceram. V. 4, Science and Technology of Zirconia I, pp.1, ed. A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Ohio (1981).
- [4] Solid Electrolytes - General principles, characterization materials, applications, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, (1978).
- [5] HERRING, C. Effect of change of scale on sintering phenomena. J. Appl. Phys. **21** (1950) 301-303, 1950.
- [6] R. Li, Q. Tang, S. Yin, H. Yamane, T. Sato, Sintering and characterization of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  ceramics. Mater. Sci. Eng. **A373** (2004) 175-179.

## **INFLUENCE OF LITHIUM DISILICATE ON MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA**

### **ABSTRACT**

*Yttria-stabilized zirconia is a ceramic material with wide range of applications due to its high ionic conductivity. Most of the applications of that material require high density and good mechanical properties besides high ionic conductivity. The densification process of yttria-stabilized zirconia occurs at high temperatures ( $\geq 1450^{\circ}\text{C}$ ) and lengthy holding times ( $>2$  h). In this work, the effect of lithium disilicate addition on densification and microstructure of yttria-stabilized zirconia was investigated aiming to reduce the sintering temperature. The additive was introduced in contents between 0.05 and 2 mol% and the sintering was carried out in the 1100-1350 $^{\circ}\text{C}$  range. The obtained results indicate that the additive promotes densification of the solid electrolyte, especially for very low contents ( $<0.2$  mol%). Electrical conductivity measurements show that lithium disilicate decreases the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia independent on the additive content and the sintering profile.*

*Keywords: yttria-doped zircônia, lithium silicate, microstructure, electrical conductivity.*