

Influência do galato de lantânio na densificação e na microestrutura da zircônia estabilizada com ítria

(Influence of lanthanum gallate on densification and microstructure of yttria-stabilized zirconia)

T. G. Fujimoto¹; E. N. S. Muccillo²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400, Cidade Universitária, São Paulo, SP, 05508-170 1

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400, Cidade Universitária, São Paulo, SP, 05508-170 2
talita.fujimoto@usp.br

Resumo

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) vem sendo muito estudada para fins de aplicações, devido sua boa estabilidade química e térmica, além da alta condutividade iônica. Outro condutor iônico que merece destaque é o galato de lantânio com substituições de estrôncio e magnésio em aplicações como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido em temperatura de operação intermediária (800°C – 1000°C). Neste trabalho, foi investigado o efeito da adição do galato de lantânio na densificação e na microestrutura da YSZ. O aditivo foi introduzido em teores de 10 e 20% em massa pelo método de mistura de óxidos seguido de sinterização a 1450°C. Os resultados obtidos mostraram que com o aumento do teor de aditivo houve diminuição na densidade relativa das amostras de ~99% (YSZ) até ~92% (YSZ com 20% aditivo). Os perfis de difração de raios X mostraram como fase predominante a cúbica tipo fluorita, característica da YSZ. Análises feitas por dilatometria mostraram que as amostras contendo aditivo retraíram cerca de 27% até 1500°C. O tamanho médio de grãos aumentou com conforme o aumento no teor de aditivo, que ficou confinado nos contornos de grão da YSZ.

Palavras chave: zircônia-ítria, galato de lantânio, microestrutura.

Abstract

Yttria stabilized zirconia (YSZ) has been studied for many applications, due to its good chemical and thermal stability, besides its high ionic conductivity. Other ionic conductor which deserves special attention is lanthanum gallate with partial substitutions by strontium and magnesium (LSGM) for applications such as IT-SOFC (intermediate temperature solid oxide fuel cell) electrolytes (1073 K – 1273 K). In this work, the effect of lanthanum gallate addition on the densification and microstructure of YSZ was investigated. The additive was introduced in contents of 10 and 20 wt% by the solid state reaction followed by sintering at 1723 K. Relative density values decreased with increasing the additive content from ~99% (YSZ) to ~92% (YSZ with 20 wt.% LSGM). X-ray diffraction patterns show predominant YSZ cubic fluorite-like phase for all specimens. Dilatometry analysis revealed that doped samples shrank about 27% up to 1723K. The average grain size increases with increasing additive content, which was confined to YSZ grain boundaries.

Keywords: zirconia-yttria, lanthanum gallate, microstructure.

INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos compósitos ou nanocompósitos (ESC) constituem uma nova classe de condutores iônicos contendo adições de uma segunda fase, e com propriedades otimizadas em relação aos convencionais, dentre elas o aumento da condutividade iônica. Desta maneira, os ESC estão sendo estudados para diversas aplicações em dispositivos eletroquímicos como sensores, baterias de lítio e, mais recentemente, em células a combustível de óxido sólido [1]. Apesar disto, poucos são os trabalhos reportados em eletrólitos sólidos compósitos ou nanocompósitos.

Estudos anteriores revelam resultados interessantes, que não representam apenas a soma das propriedades individuais de seus constituintes. Nanocompósitos densos de céria-íttria contendo zircônia-íttria na proporção 1:1 obtidos por sinterização rápida revelaram aumento na condutividade iônica, em relação aos eletrólitos sólidos individuais, e melhora geral nas propriedades mecânicas [2]. Altos valores de condutividade iônica foram também obtidos para nanocompósitos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e alumina [3]. As nanopartículas de alfa-alumina ficaram depositadas nos contornos de grão contribuindo para o aumento na condutividade iônica até teores de 2,25% mol alumina. Compósitos de zircônia tetragonal policristalina (Y-TZP) e zircônia totalmente estabilizada (YSZ) apresentaram comportamentos distintos com relação à temperatura. A condutividade iônica total aumentou em baixas temperaturas (até ~ 550°C) e diminuiu para altas temperaturas [4]. Mais recentemente foi reportado o efeito de nanocompósitos de galato de lantânio contendo substituições parciais por estrôncio e magnésio (LSGM) e YSZ [5] em proporções de 5, 10 e 15% YSZ. Os resultados de difração de raios x evidenciaram a predominância da fase perovskita típica do LSGM e aumento da condutividade iônica do compósito em relação às fases LSGM e YSZ individuais.

Este trabalho tem como principal objetivo preparar compósitos de YSZ contendo LSGM como segunda fase, e verificar seu efeito na densificação, na microestrutura e na composição de fases do compósito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados neste trabalho foram a zircônia estabilizada com 8% mol ítria, YSZ comercial (99,6%, Tosoh) e SrCO_3 (P. A., Vetec Química), Ga_2O_3 (99,99%, Alfa Aesar), MgO (P.A., Merck), La_2O_3 (99,9%, Alfa Aesar).

Para a preparação do $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método convencional de mistura de óxidos, inicialmente o La_2O_3 foi tratado termicamente na temperatura de 1000° C durante 3

horas. A seguir, quantidades estequiométricas dos materiais de partida previamente secos em estufa foram pesadas, misturadas e foram feitas três calcinações a 1250°C/4 h. Após cada tratamento térmico o material foi desaglomerado em almofariz de ágata. Ao final da etapa de calcinação, o material foi moído em atritor utilizando meios de moagem de zircônia em meio alcoólico por 1 hora, e seco em estufa a 40°C. O LSGM foi adicionado ao YSZ comercial por mistura de óxidos nos teores: 10 e 20% massa.

Amostras cilíndricas foram compactadas por prensagem uniaxial ($\approx 300 \text{ kgf} \cong 50 \text{ MPa}$). A sinterização dos compactos foi feita em forno resistivo tipo caixa (Lindberg, BlueM) na temperatura e tempo de patamar de 1450°C por 4 h, respectivamente.

A caracterização das amostras na forma de pó e de compacto foi feita por meio da técnica de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), no intervalo angular de 20-80°, 2θ , com passo de 0,05° e tempo de contagem de 5 s utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. A identificação das fases cristalinas foi feita pelo programa computacional *Search-Match*, por comparação do perfil de difração experimental com o da ficha *Powder Diffraction File* (PDF). Para a YSZ foi utilizada a ficha: PDF – 30-1468, para o LSGM a ficha: PDF – 89-6967 e para o La_2O_3 a ficha: PDF – 5-602.

A densidade relativa (ρ_r) das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes em água destilada. Na realização destas medidas, foram feitas 10 medições de cada parâmetro (massas seca, imersa e úmida) para garantir boa precisão dos resultados.

A microestrutura das amostras polidas e atacadas termicamente foi observada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O tamanho médio dos grãos foi estimado pelo método dos interceptos [6] por meio do programa *ImageJ*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram feitas análise por difração de raios X do La_2O_3 após calcinação a 1000°C/3 h para decomposição da fase contendo hidróxidos (Figura 1) e do LSGM após as três calcinações a 1250°C/4 h seguida de moagem em atritor por 1 h (Figura 2), respectivamente.

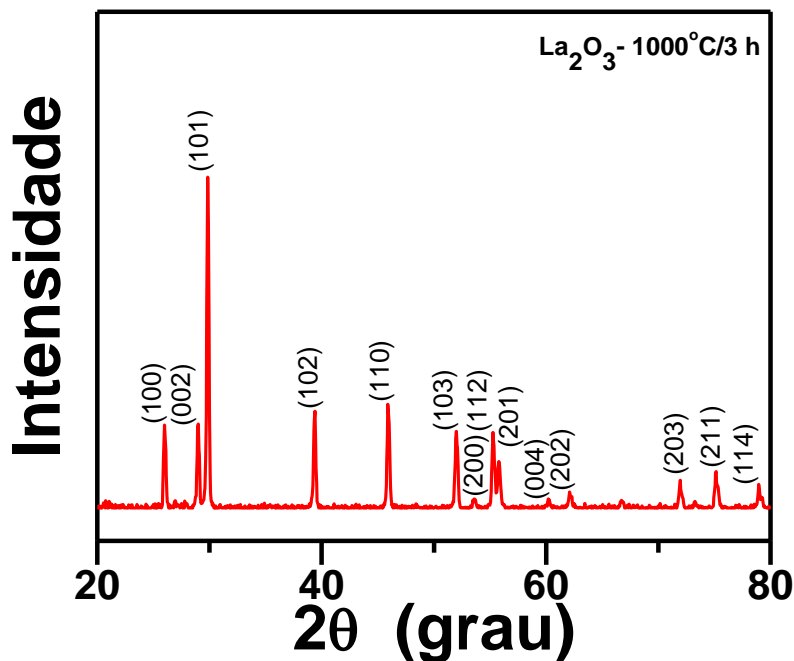


Figura 1: Difratoograma de raios X do pó de La₂O₃ após calcinação a 1000°C/3 h. (PDF – 5-602)

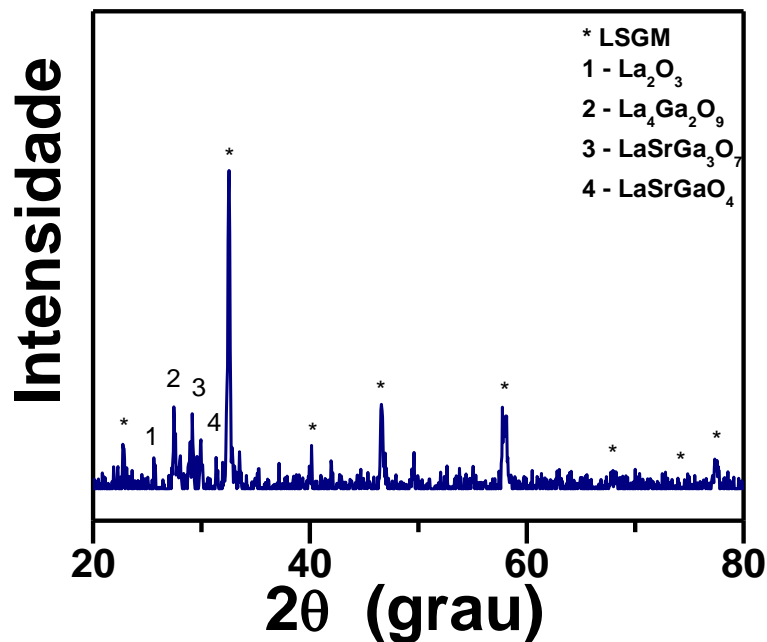


Figura 2: Difratoograma de raios X do pó de LSGM após três calcinações a 1250°C/4 h e moagem em atritor por 1 h.

A Figura 1 mostra que foi obtida a fase única do La₂O₃ sem resíduos de hidróxidos. Na Figura 2 é possível observar que para esta temperatura de calcinação (1250°C) ocorreu a formação da fase ortorrômbica do LSGM (indicada por *) e picos referentes às fases de

impurezas. Estas fases são normalmente encontradas na preparação do LSGM e, em geral, seus teores são minimizados após sinterização [7].

A Figura 3 apresenta as curvas de retração linear da YSZ sem e contendo aditivo (10% e 20% massa de LSGM).

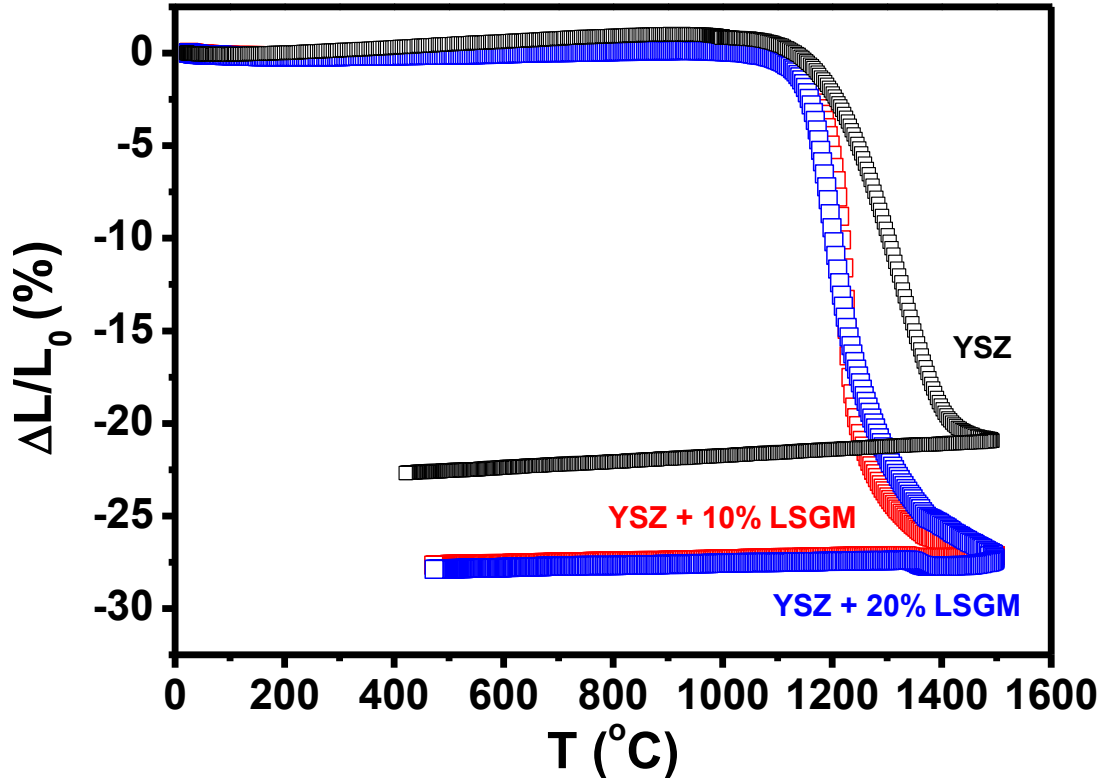


Figura 3: Curvas de retração linear em função da temperatura das amostras de YSZ, YSZ +10% LSGM e YSZ + 20% LSGM.

A curva de retração linear da amostra de YSZ sem aditivo apresentou pequena expansão inicial e retração total de aproximadamente 20% até 1500°C. Foi possível observar maior taxa de retração das amostras de YSZ contendo aditivo.

A retração linear da amostra contendo 10% LSGM teve início em aproximadamente 1200°C e a retração total foi de aproximadamente 27% até 1500°C.

Para temperaturas superiores a ~ 1200°C a retração linear torna-se mais lenta e é acompanhada de crescimento dos grãos.

A figura 4 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de YSZ sem e com 10 e 20% massa de aditivo após sinterização a 1450°C/4 h.

Pode-se observar que a fase predominante é a cúbica do tipo fluorita (*PDF* – 30-1468) para todas as amostras e há formação de fase secundária para amostra contendo 20% massa de LSGM correspondente a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (*PDF* – 73-444).

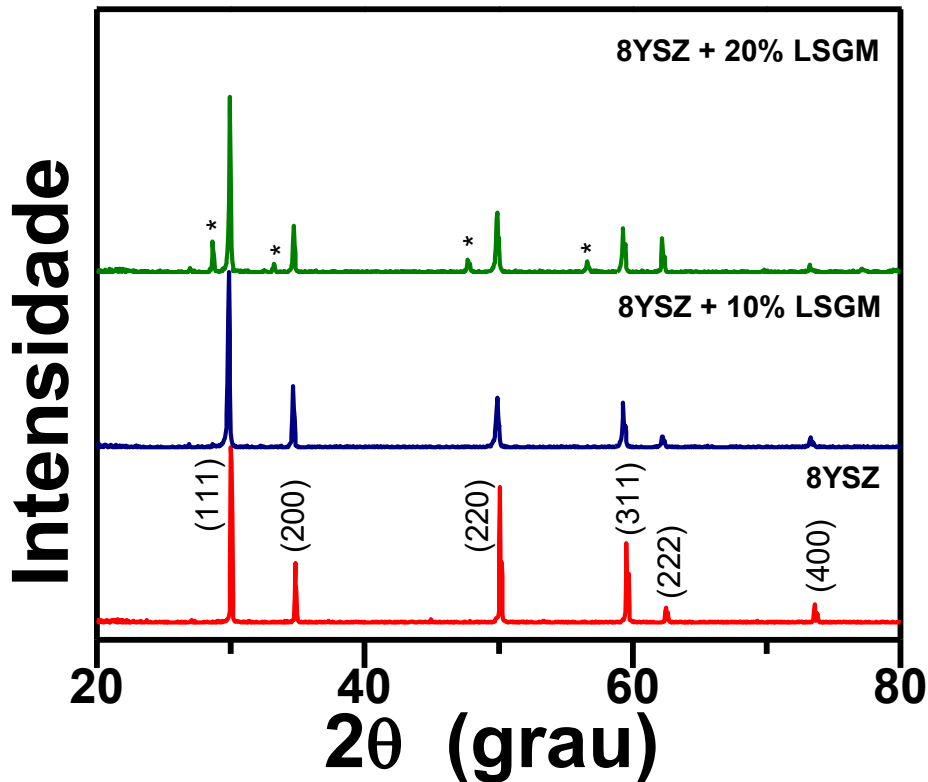


Figura 4: Difratomogramas de raios X das amostras de YSZ, e YSZ contendo 10 e 20% massa de LSGM após sinterização a 1450°C/4 h. *La₂Zr₂O₇

A Tabela I sumariza os resultados de densidade relativa (ρ_r) das amostras sem (0) e contendo 10 e 20 % massa de LSGM sinterizadas a 1450°C/4 horas.

Tabela I – Valores de densidade relativa das diversas amostras.

Teor de aditivo (% massa)	Densidade Relativa (%)
0	99
10	95
20	92

Nessa condição de sinterização, as amostras de YSZ pura apresentam densidade próxima a teórica e pode-se observar que com o aumento do teor de aditivo ocorreu diminuição da densidade.

A Figura 5 mostra as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas a 1450°C por 4 horas da YSZ: (a) sem aditivo, (b) contendo 10% massa e (c) contendo 20% massa de LSGM.

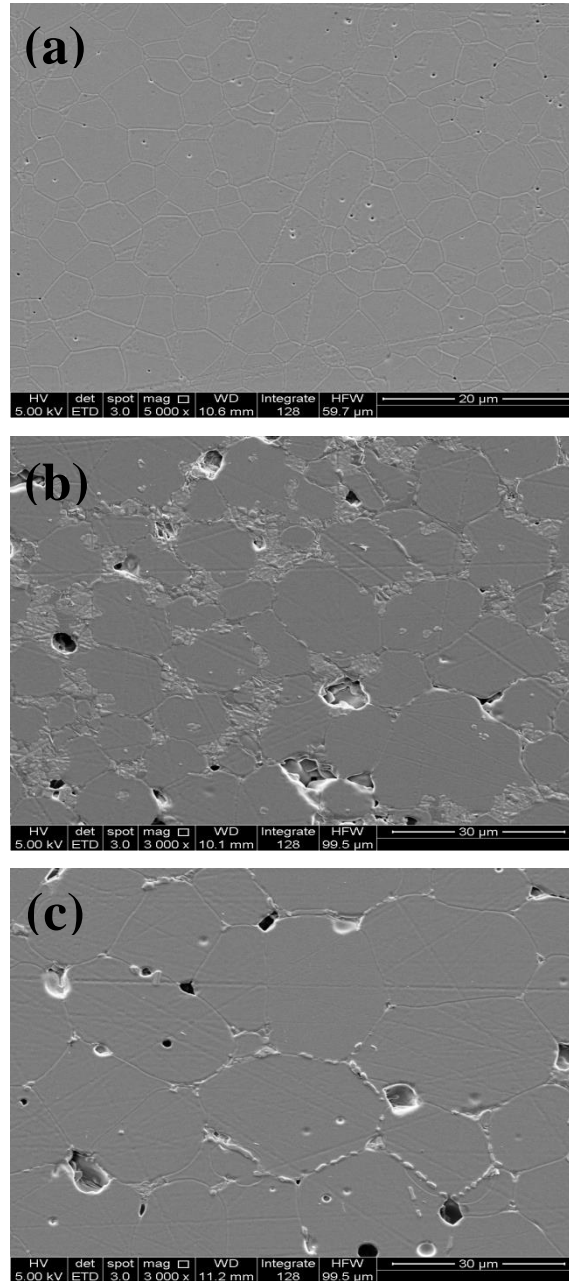


Figura 5: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) YSZ, (b) YSZ + 10% e (c) YSZ + 20% massa LSGM.

Pode-se observar que o material sem aditivo possui pouca porosidade, o que está de acordo com a alta densidade obtida. As amostras contendo aditivos possuem poros residuais internos e na região dos contornos de grãos.

É possível notar que o aumento do teor de aditivo há um significativo aumento do tamanho de grãos. Além disso, grãos nanométricos do aditivo se concentraram na região dos contornos de grãos.

O LSGM provocou o arredondamento dos grãos das amostras contendo 20% massa de aditivo e para este teor ocorreu formação de fase líquida, o que foi possível observar pelo crescimento acelerado dos grãos e arredondamento dos mesmos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que foi obtida a fase única do La_2O_3 após tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/3$ h. Foi formada a fase do LSGM contendo picos relativos às fases de impureza após calcinação a $1250^\circ\text{C}/4$ h.

Os perfis de difração de raios X das amostras após sinterização mostraram como fase predominante a cúbica tipo fluorita, característica da YSZ.

A retração linear da YSZ contendo aditivos inicia em 1200°C e atinge cerca de 27% até 1500°C .

O aumento do teor de aditivo provocou diminuição na densidade relativa das amostras de ~99% (YSZ) até ~92% (YSZ com 20% aditivo).

O tamanho médio de grãos aumentou significativamente com conforme o aumento no teor de aditivo, que ficou confinado nos contornos de grão da YSZ.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo suporte financeiro. Ao CNPq pela bolsa de Doutorado de um dos autores (T.G. Fujimoto).

REFERÊNCIAS

- [1] N. F. Ugarov, B. b. Bokhonov, V. P. Isupov, E. F. Hairetdinov, Solid State Ionics 74 (1994) 15-27.
- [2] M. G. Bellino, D. G. Lamas, N. E. W. de Reça, J. Mater. Chem. 38 (2008) 4537-42.
- [3] D. M. Zhang, Z. Zhuang, X. P. Wang, Y. X. Gao, Q. F. Fang, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1239-47.
- [4] M. Ghatee, M. H. Shariat, J. T. S. Irvine, Solid State Ionics 180 (2009) 57-62.

[5] R. Raghvendra, R. K. Singh, P. Singh, J. Mater. Sci. 49 (2014) 5571-78.

[6] M. J. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 443-4.

[7] S. L. Reis, Efeito dos métodos de síntese e sinterização na densificação, estrutura, microestrutura e condutividade elétrica do galato de lantânio. 2014. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo.