

SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO E SINTERIZAÇÃO EM MICRO-ONDAS DE CERÂMICAS DE CÉRIA DOPADA COM SAMÁRIA E GADOLÍNIA

A.R. Arakaki, W.K. Yoshito, V. Ussui, D.R.R. Lazar
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 – SP.
alexander@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

RESUMO

Várias técnicas de síntese e processamento cerâmico têm sido utilizadas para obtenção de eletrólitos sólidos à base de céria. A coprecipitação de hidróxidos possibilita a obtenção de pós nanométricos e quimicamente homogêneos, enquanto a sinterização em micro-ondas permite maior uniformidade no tamanho dos grãos e o impedimento de seu crescimento. Neste trabalho foram empregadas essas duas técnicas para síntese e sinterização de pós com composição $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$, utilizando-se como matérias-primas concentrados de terras raras. Para efeito comparativo, os pós calcinados e compactados também foram sinterizados pelo método tradicional. A sinterização em micro-ondas foi efetuada variando-se a temperatura de aquecimento e o tempo de isoterma. As cerâmicas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e medidas de densidade pelo método de Arquimedes. Observou-se que as cerâmicas sinterizadas pelo método tradicional apresentaram densificação da ordem de 90% DT, assim como as sinterizadas em micro-ondas, diferindo-se quanto ao tamanho dos grãos.

Palavras Chave: Céria-dopada, síntese, coprecipitação, processamento cerâmico, sinterização por micro-ondas.

INTRODUÇÃO

O óxido de cério (CeO_2) tem sido amplamente utilizado na indústria em diversas aplicações tais como agente de polimento, pigmentos cerâmicos, catalisadores, sensores eletroquímicos, membranas permeáveis a gases e materiais luminescentes. Quando dopado com íons de terras raras apresenta também

aplicação como eletrólito de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (ITSOFCs), devido à alta condutividade iônica em temperaturas próximas a 500°C. A utilização da cerâmica como eletrólito de SOFCs requer o emprego de materiais densos para evitar a reação direta entre o combustível e o oxidante. Além disso, as propriedades de condutividade iônica da cerâmica são fortemente dependentes das rotas de síntese e de processamento dos pós (conformação e sinterização), as quais contribuem para a definição da microestrutura da cerâmica. O processo de sinterização dos corpos cerâmicos geralmente envolve altas temperaturas e longos períodos de isoterma para que sejam atingidos valores de densificação superiores a 95% em relação à densidade teórica. Entretanto, existe o efeito indesejável de crescimento exagerado dos grãos, que influencia as propriedades mecânicas e elétricas do material. ⁽¹⁻⁵⁾

A sinterização em micro-ondas permite a redução do tempo de processamento e significativa economia de energia. As ondas eletromagnéticas na faixa de micro-ondas compreendem o espectro de 0,3 a 3GHz e podem ser refletidas, transmitidas ou absorvidas, dependendo das propriedades de cada material. Estas propriedades são definidas pela permissividade relativa, também chamada constante dielétrica do material, relacionada com a suscetibilidade elétrica e que é função da frequência da radiação. ^(6,7)

A maioria das cerâmicas não absorve as micro-ondas na frequência de 2,45GHz a baixas temperaturas e é utilizada então a sinterização híbrida. A sinterização híbrida utiliza um material absorvedor externo de micro-ondas chamado suscepter, que é responsável por aquecer a amostra até uma temperatura crítica, quando o material começa a interagir com a radiação. Um material bastante utilizado como suscepter é o carbeto de silício (SiC), por sua elevada resistência química, estabilidade estrutural a altas temperaturas e elevada perda dielétrica. Acima da temperatura crítica ocorre o chamado “efeito micro-ondas”, que devido a um maior aquecimento do material pela radiação eletromagnética, há uma intensificação na taxa da densificação da cerâmica, com uma redução no tempo ou temperatura de sinterização comparada com processos convencionais. ^(6,7)

Devido à grande potencialidade da técnica de sinterização por micro-ondas, foi realizado, no presente trabalho, um estudo comparativo de sinterização de cerâmica de céria dopada com samária e gadolínia, utilizando-se um forno elétrico convencional de alta temperatura e um forno de micro-ondas. Visou-se com este

estudo a avaliação da densidade e microestrutura das cerâmicas obtidas pelos dois procedimentos de processamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de céria dopada com samária e gadolína de composição $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ foi sintetizado a partir de uma solução concentrada de cloreto de cério contendo 90% em massa de CeO_2 , proveniente do processamento da monazita realizado pela Nuclemon, com concentração $[CeO_2 + R_2O_3] = 164,0g/L$, e solução clorídrica contendo 51% Sm_2O_3 e 30% de Gd_2O_3 em massa, obtida no IPEN, por extração com solventes em meio clorídrico, com concentração de $[R_2O_3] = 35,2g/L$. A síntese por coprecipitação foi realizada pela adição da mistura dos cloretos de cério, samário e gadolínio nas proporções desejadas com concentração de óxidos totais de terras raras de 35g/L e pH ajustado em 1,0, na solução de hidróxido de amônio com concentração de 7molar. A reação ocorre sob agitação e borbulhamento de ar, em temperatura ambiente, mantendo-se o pH final de precipitação em 10 e o tempo de digestão de 15min, após adição dos reagentes. Os precipitados obtidos foram submetidos a etapas de lavagem com água, para eliminação dos íons cloreto, e lavagens com etanol, butanol e tratamento por destilação azeotrópica em butanol para evitar a formação de aglomerados fortes. Os pós obtidos foram então secos em estufa a 80°C por 24h, desagregados em almofariz de ágata e calcinados a 600 e 800°C por 1h. Todos os pós foram submetidos à moagem em etanol em moinho de bolas e secagem em estufa a 80°C por 24h. Os pós secos foram conformados em matriz cilíndrica por prensagem uniaxial a 100MPa. As pastilhas a verde foram sinterizadas ao ar na faixa de temperatura entre 1250 e 1400°C por 30 minutos, 1350°C por 1h, e a 1000°C por 3h, em forno micro-ondas (*Inti MOD. FE-1700*, de 1,4 KW a 2,45 GHz), utilizando um susceptor de SiC, e em forno convencional tipo caixa (*Lindberg/BlueM 51524* de 5,0 KW). Em forno micro-ondas as taxas de aquecimento foram de 10°C/min até 400°C, 20°C/min até 1000°C e 5°C/min até a temperatura final. Em forno convencional as taxas foram de 10°C/min até 800°C e 5°C/min até a temperatura final desejada. As amostras foram codificadas em 6MW, 6C, 8MW e 8C, onde os números 6 e 8 referem-se à temperatura de calcinação de 600 e 800°C, e as letras MW e C

referem-se à sinterização em forno tipo micro-ondas e forno tipo caixa, respectivamente.

As densidades das amostras foram medidas pelo método de imersão em água (método de Archimedes, balança analítica *Shimadzu AX200*), e as microestruturas das cerâmicas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, *Philips, XL30*) de superfície polida e atacada termicamente em forno micro-ondas (*Inti MOD. FE-1700*, de 1,4 KW a 2,45 GHz).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de densidade hidrostática das pastilhas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ sinterizadas em forno micro-ondas e em forno convencional obtidos pelo método de Archimedes encontram-se na tab.1.

Tabela 1. Densidades hidrostáticas das pastilhas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ sinterizadas em forno microondas e em forno convencional.

Amostra	Densidade aparente (g.cm ⁻³)					
	Temperatura de sinterização (°C) / tempo (h)					
	1250/0,5	1300/0,5	1350/0,5	1400/0,5	1350/1	1000/3
6MW	4,31	5,16	5,91	6,19	6,06	X
6C	4,87	5,70	6,12	6,46	6,11	X
8MW	4,18	5,05	5,65	6,03	5,81	3,64
8C	4,96	5,52	5,87	6,25	6,11	3,75

Observa-se, pelos valores de densidade das amostras de céria dopada com samária e gadolínia da tab. 1, que a sinterização em forno convencional tipo caixa propiciou uma maior densificação dos corpos sinterizados em todas as temperaturas, comparadas com as densidades dos sinterizados em forno micro-ondas. Portanto, apesar da pequena diferença de densificação nas duas rotas de processamento, ligeiramente maior em forno convencional, não pode-se afirmar que houve um “efeito micro-ondas” para as amostras cerâmicas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ até a temperatura analisada de 1400°C e frequência de 2,45GHz. Considerando as mesmas temperaturas e tempos de isoterma nos dois procedimentos de sinterização, verifica-se que o tempo de rampa de aquecimento é maior no caso do forno convencional, o que ocasionou na maior densificação das amostras sinterizadas por esse método.

As amostras obtidas utilizando-se os pós calcinados a 600°C apresentaram maior densificação, quando comparadas às amostras obtidas utilizando pós calcinados a 800°C, devido à perda de reatividade das partículas com o aumento da temperatura de calcinação.

Na fig.1 são apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura de superfície polida e atacada termicamente das pastilhas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ obtidas a partir dos pós calcinados a 600°C, sinterizadas a 1350 e 1400°C por 30 minutos em forno micro-ondas e convencional. Na fig. 2 são mostradas as micrografias relativas às pastilhas obtidas com os pós calcinados a 800°C.

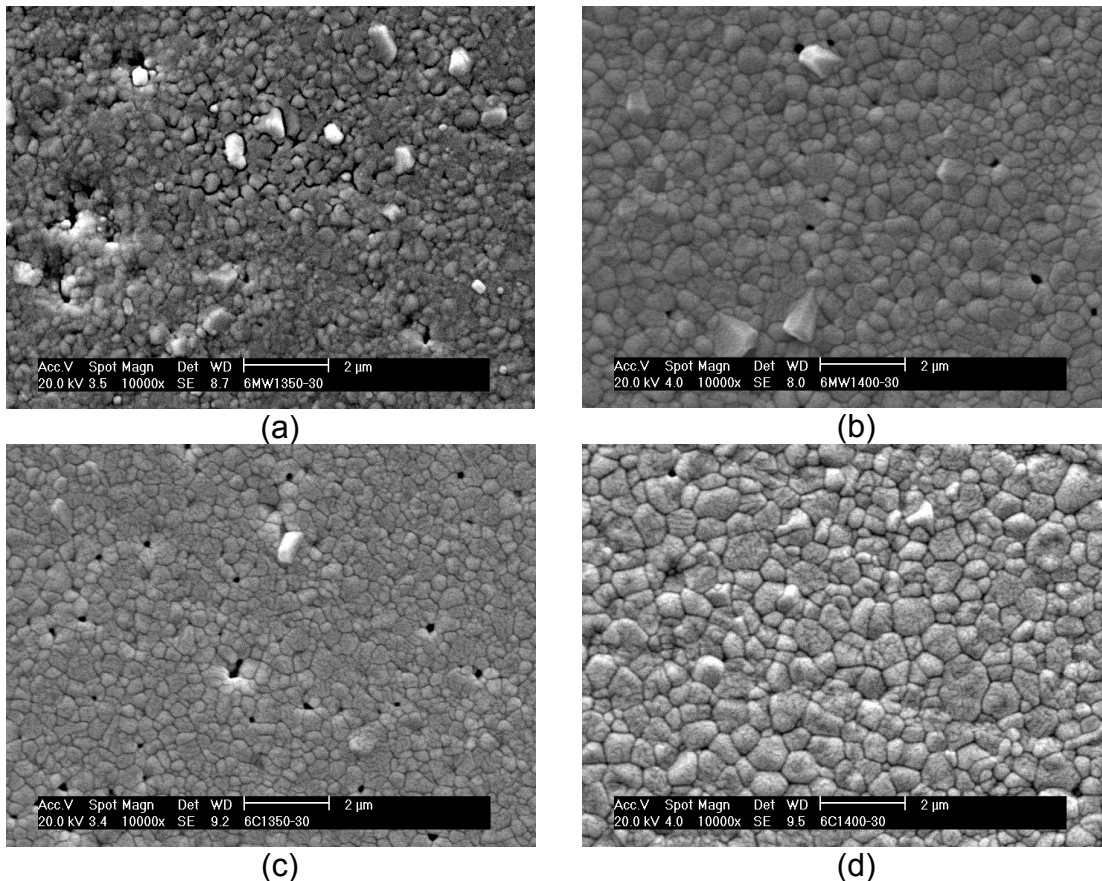


Figura 1. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de superfície polida e atacada termicamente das pastilhas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ obtidas com os pós calcinados a 600°C, sinterizadas a 1350 e 1400°C por 30 minutos em forno micro-ondas e convencional; a) 6MW1350-30, b) 6MW1400-30, c) 6C1350-30, d) 6C1400-30.

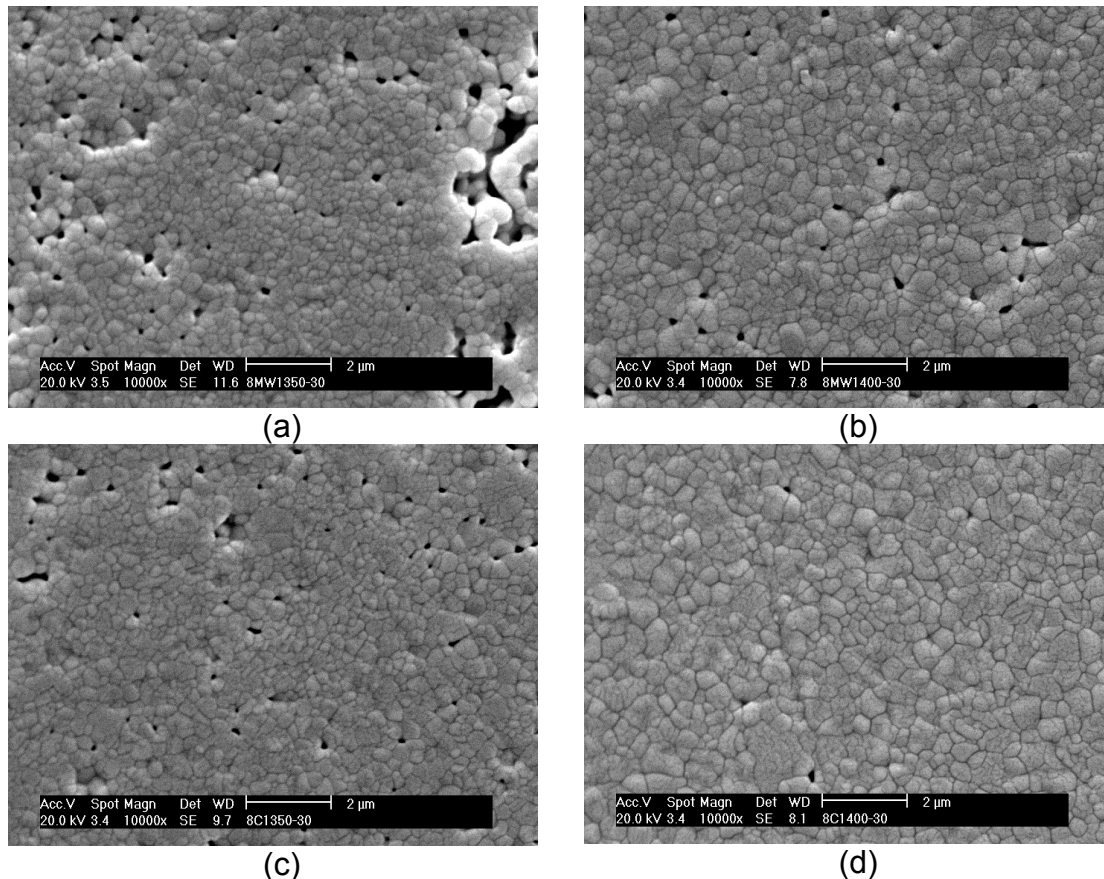


Figura 2. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de superfície polida e atacada termicamente das pastilhas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ obtidas com os pós calcinados a 800°C, sinterizadas a 1350 e 1400°C por 30 minutos em forno micro-ondas e convencional; a) 8MW1350-30, b) 8MW1400-30, c) 8C1350-30, d) 8C1400-30.

De acordo com os resultados das figs. 1 e 2, verifica-se, nas pastilhas sinterizadas a 1350°C em forno micro-ondas e convencional, a presença de grãos de forma arredondada com tamanho da ordem de 0,3µm. As cerâmicas apresentam baixa densificação, considerando a densidade teórica de 7,2g.cm⁻³, e alta porosidade na sinterização a 1350°C por 0,5h, apesar de ser esta a temperatura de máxima taxa de retração dos compactados com estes pós, segundo trabalhos já publicados⁽⁸⁾. As sinterizações por 0,5h a 1400°C resultaram em cerâmicas mais densas comparadas com as sinterizadas a 1350°C por 0,5h, conforme também verificado na tab. 1. Observou-se ainda o crescimento dos grãos com o aumento da temperatura de 1350°C para 1400°C e a formação de grãos poligonais com tamanhos da ordem de 0,5µm. Os grãos das cerâmicas obtidas a partir dos pós calcinados a 800°C apresentam-se ligeiramente menores que os das cerâmicas obtidas com pós calcinados a 600°C, devido à formação de aglomerados mais

resistentes à 800°C, dificultando a difusão atômica pelos contornos de grão na sinterização.

Comparando-se a sinterização em micro-ondas com a convencional, temos que as microestruturas dos sinterizados em micro-ondas possuem grãos de tamanho inferior considerando as mesmas temperaturas e os pós calcinados em 600 e 800°C, com diferença mais nítida nos pós calcinados a 600°C, fig.1.b e 1.d.

CONCLUSÕES

A utilização da radiação de micro-ondas com aquecimento rápido propicia a obtenção de cerâmicas com tamanho de grão inferiores quando comparada à sinterização convencional. Entretanto, a densificação atingida não é elevada nas condições empregadas, então o “efeito micro-ondas” não pôde ser verificado com a utilização da frequência de 2,45GHz até a temperatura de 1400°C apenas. Em estudos subseqüentes ajustes experimentais serão realizados para melhora da densificação desses materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de doutorado, ao CNPq e à FINEP (Rede PaCOs) pelo apoio financeiro e aos colegas dos laboratórios de Insumos Cerâmicos e Microscopia Eletrônica pelo auxílio na realização do trabalho experimental.

REFERÊNCIAS

1. MINH, N.Q. Ceramic fuel cells. **J. Am.Ceram. Soc.**, v. 76, p. 563,1993.
2. ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells, **Chem. Soc. Rev.**, v. 32, p.17–28, 2003.
3. HAILE,S.M., Fuel cell materials and components, **Acta Mater.**, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
4. KHARTON, V.V.; MARQUES, F.M.B.; ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 135-149, 2004.
5. REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley &

Sons, 2 ed, 1995.

6. MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos Fundamentais, **Cerâmica**, v.53, p.1-10, 2007.

7. ANJANA, P.S.; JOSEPH, T.; SEBASTIAN, M.T. Microwave dielectric properties of (1-X)CeO₂-XRE₂O₃ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb and Y) (0 ≤ X ≤ 1) ceramics. **J. Alloys Comp.** v. 490, p. 208-213, 2010.

8. ARAKAKI, A.R.; YOSHITO, W. K. ; USSUI, V. ; LAZAR, D. R. R. . Comparação de cerâmicas de céria dopada com samária e gadolínia sintetizadas com diferentes agentes precipitantes. In: 53 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá. Anais do 53 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009. v. 2009.

COPRECIPITATION SYTHESIS AND MICROWAVE SINTERING OF SAMARIA AND GADOLINIA DOPED CERIA

ABSTRACT

Various synthesis and ceramic processing techniques have been used to obtain based ceria solid electrolytes. The hydroxide coprecipitation produces nanometric powders with high chemical homogeneity, while microwave sintering allows an uniform grain size and prevents its growth. It was employed these both techniques to synthesize and to sinter powders with composition Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}, using as starting materials rare earth concentrates. The calcined and pressed powders were sintered by the conventional method to compare the results. Microwave sintering was performed at several temperature and the isotherm time. Ceramic bodies were analyzed by Scanning Electron Microscopy and density was measured by the Archimedes Method. It was observed that ceramics sintered by traditional and microwave heating presented 90% of theoretical density, differing in the grain size.

Key-words: Doped ceria, synthesis, coprecipitation, ceramic processing, microwave sintering.