

PROCESSAMENTO DE CERMETS Ni-YSZ VIA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Douglas Will-Leite, Thomaz Augusto Guisard Restivo,
Sonia Regina Homem de Mello-Castanho

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Av. Lineu Prestes 2242 – Cidade Universitária – 05508000 – São Paulo – SP Brasil

dwill@usp.br

RESUMO

O processamento de pós YSZ e Ni metálico via moagem de alta energia (mechanical alloying – MA) é estudado no trabalho objetivando a preparação de anodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC). O teor de Ni adicionado varia de 30 a 50 % em volume. As moagens foram conduzidas em moinho vibratório durante 2 horas utilizando potes de PTFE e aço VC 131 e meios de moagem YTZ e aço. Os pós obtidos foram compactados em prensa uniaxial a 75-200 MPa e sinterizados a 1300°C sob argônio. O emprego de pote de PTFE causa certa contaminação com carbono, enquanto que o pote de aço eleva o nível de impurezas metálicas. A análise por difração de raios-X indica que os picos das fases originais sofrem alargamento devido à deformação e refino das partículas. Pastilhas sinterizadas atingem densidades na faixa 60-80%DT. A densidade final é influenciada pelo teor de Ni inicial e de carbono gerado pelo processo. Microestruturas observadas por MEV revelam uma boa distribuição de porosidade e dispersão dos constituintes.

Palavras-chave: cermet, sinterização, mechanical alloying, SOFC, anodo

INTRODUÇÃO

À medida que a pesquisa e desenvolvimento tecnológico avançam sobre a utilização de meios ecologicamente corretos que não agredam o meio ambiente, a célula a combustível de óxido sólido (SOFC) está prestes a ocupar uma posição de destaque em um futuro próximo. Essa tecnologia pode vir a ocupar, gradativamente, nichos de mercado específicos para sistemas de alta qualidade de energia e se beneficiar dos incentivos para introdução de tecnologias de geração de menor impacto ambiental ou ambientalmente sustentável. Em linhas gerais, a célula SOFC é um dispositivo eletroquímico que consiste, essencialmente, de dois eletrodos (ânodo e cátodo) separado por um eletrólito em que um combustível e um agente oxidante reagem (intermediados pelo processo de condução iônica no eletrólito), convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica. O método de preparação de anodos SOFC utilizado normalmente consiste na homogeneização de pós NiO e YSZ, seguido da sinterização do material conformado a verde em altas temperaturas sob atmosfera oxidante, o qual deve posteriormente sofrer uma etapa adicional de redução para a obtenção de Ni no estado metálico ⁽¹⁻³⁾. Para impedir a densificação excessiva do material durante a sinterização, é comum adicionar-se formadores de poros, como a grafite, de forma a evitar-se porosidades menores que 30% em volume, garantindo a percolação gasosa através do anodo. O presente trabalho é centrado no material anódico, procurando contribuir para o desenvolvimento de uma nova rota de preparação de cermets Ni-YSZ através de moagem de alta energia (mechanical alloying, MA), partindo de Ni metálico. As condições e parâmetros de processo são estudados visando obter-se pós compósitos dispersos e refinados, conduzindo a uma microestrutura projetada e redução da temperatura de sinterização. Essas características refletem no desempenho do anodo em serviço com efeitos positivos.

Um número reduzido de trabalhos similares é encontrado na literatura. Alguns pesquisadores utilizaram moagem de alta energia para a obtenção de pós Ni-YSZ e Cu-YSZ com o objetivo de desenvolver catodos para eletrólise de vapor d'água em altas temperaturas ⁽⁴⁻⁵⁾. Wilkenhoener et al. ⁽⁶⁾ relata que pós Ni-YSZ obtidos por MA não são homogêneos em teores acima de 20%vol Ni, abaixo do limite de percolação elétrica dos

anodos SOFC (30-40%). O método de moagem de alta energia foi investigado partindo de óxido NiO ⁽⁷⁾. Nesse caso, o material sofreu redução sob hidrogênio por 4 horas para a obtenção do cermet final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de partida utilizados são YSZ Tosoh Co., BET 13m²/g, tamanho de partícula inferior a 1µm e Ni metálico 27µm (CIRQ Cromato, 99,7%), nas seguintes concentrações: 30, 40 e 50%vol. A moagem de alta energia foi realizada em moinho vibratório de 19Hz em potes de aço VC131 e PTFE, utilizando esferas de aço e YTZ (zircônia 3moles% ítria tetragonal), ambas de diâmetro médio 5mm. O tempo de moagem foi fixado em 2 horas, sendo os potes resfriados a cada hora para evitar aquecimento excessivo. A cerâmica YSZ sem adição de Ni foi igualmente moída nessas condições para efeito de comparação. Os pós resultantes foram analisados quanto a impurezas por ICP/AES, teor de carbono pelo analisador LECO e tamanho de partículas via granulômetro a laser CILAS. Duas amostras adicionais foram preparadas através da mistura e homogeneização dos pós de partida em suspensões alcoólicas com ligante PVA em moinho de bolas: 40%volNi-YSZ e 55%volNiO-YSZ. O pó de NiO utilizado é de grau PA-ACS. Pastilhas a verde foram compactadas em prensa uniaxial em pressões variando de 75 a 200 MPa, as quais foram sinterizadas em forno tubular sob fluxo de argônio a 1300°C por 1h. Algumas amostras foram sinterizadas em dilatômetro vertical (SETARAM Labsys TMA 1400°C) sob baixa carga (0,02N) utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar a 1300°C por 1h. A caracterização da microestrutura e morfologia dos pós foi conduzida em MEV e microscópio ótico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as micrografias dos pós de partida, onde pode-se observar que o pó YSZ possui tamanho de partícula bastante refinado, abaixo de 1µm. Por outro lado, o pó de Ni apresenta uma morfologia típica de nódulos atomizados.

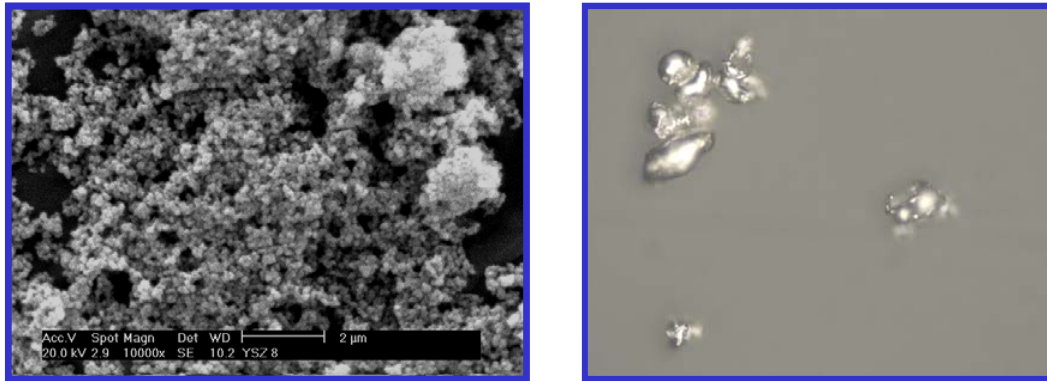


Figura 1. Morfologia dos pós de partida; YSZ (esquerda) e Ni (500x).

O processamento dos pós em pote de PTFE causa uma contaminação de carbono de cerca de 0,7% em massa, enquanto que, utilizando pote de aço, o teor de C é reduzido para 0,08% em massa. O tamanho médio de partículas resultante em 2 h de processamento por MA é de 5 μ m para todos os pós. Trabalhos anteriores demonstraram que este é o valor de equilíbrio atingido a partir de 2h de processamento, mantendo-se constante até 8h ⁽⁸⁾. A Figura 2 compara os difratogramas de raios-X obtidos para os pós contendo 30 e 50%vol Ni moídos em potes de aço e PTFE por 2h. Observa-se que o perfil obtido com pote de aço sugere que o material é mais cristalino em relação ao pote de PTFE. O nível de carbono tem influência nas características dos pós moídos uma vez que é solubilizado no Ni, podendo causar o deslocamento dos picos. Durante a moagem de alta energia, a forte abrasão produz partículas de polímero que são incorporadas ao pó e atuam como controlador de processo, reduzindo a soldagem a frio e refinando as partículas. Esse efeito causa o alargamento dos picos de difração, devido à redução acentuada do tamanho de cristalito. O maior alargamento de picos observado no pó 30%vol Ni – pote de PTFE indica que a moagem foi mais efetiva em relação à amostra com 50%vol Ni. Este resultado demonstra que o metal sofreu um microforjamento mais severo com maior frequência de impactos devido ao menor número (massa) de partículas presentes para a mesma massa de esferas de moagem.

O efeito do processo de MA sobre os perfis de difração de raios-X de YSZ é menos acentuado.

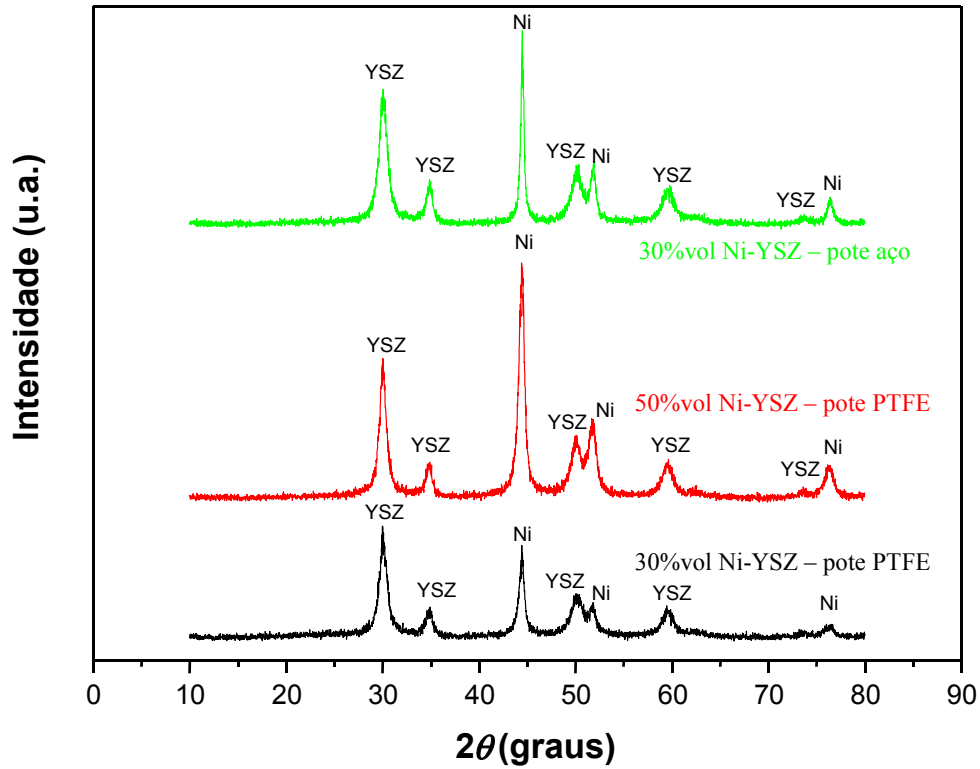


Figura 2. Difratoigramas de raios-X de pós processados por MA 2h.

A Figura 3 é uma micrografia obtida em MEV para o pó 40%vol Ni-YSZ moído. As partículas finas de YSZ encontram-se incrustadas em lamelas e aglomerados de Ni, com boa dispersão.

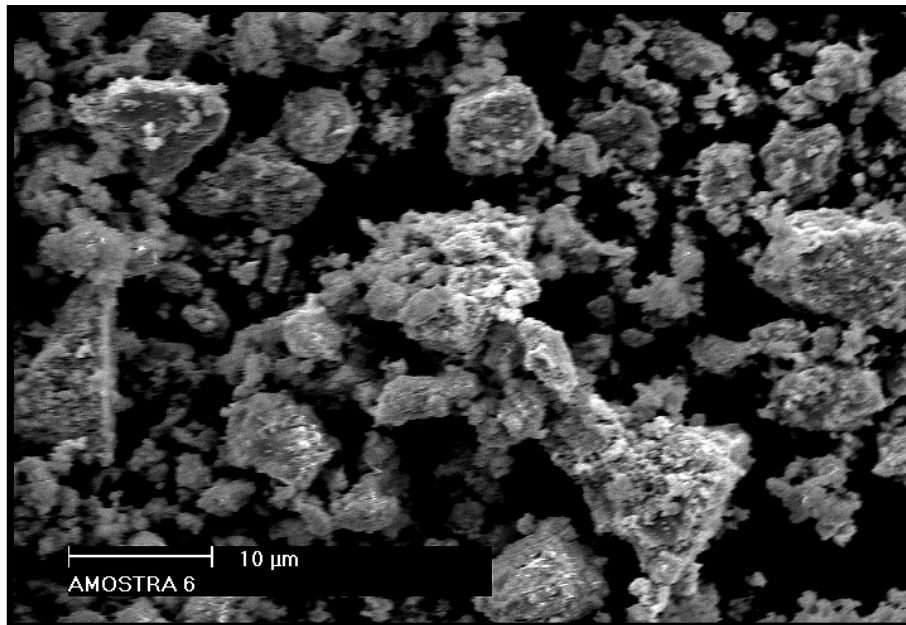


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura de pó 40%vol Ni-YSZ moído por 2h.

O processamento cerâmico do pó 30%vol Ni-YSZ moído por 2h em pote de PTFE foi estudado, possibilitando construir os diagramas da Figura 4. A densidade a verde tende a estabilizar com o aumento da carga de compactação. As densidades

sinterizadas obtidas mostram uma elevação em função da densidade de partida até 56%DT, sofrendo um declínio para maior pressão de compactação (200MPa). Este estudo permite estabelecer a pressão de compactação ótima como 150MPa. A faixa de porosidade obtida para 30%vol Ni-YSZ, 33-37%, é plenamente satisfatório para anodos SOFC quanto a permitir a percolação gasosa.

A retração durante a sinterização depende do teor de Ni, como destacado na Tabela 1, para amostras sinterizadas em argônio a 1300°C por 1h, onde também são relacionadas as pastilhas de Ni puro (como recebido) e de YSZ puro processado por MA durante 2h. Embora as densidades obtidas para os teores de 30 e 40%vol Ni sejam similares, a pastilha contendo 50%vol Ni registrou um aumento significativo neste valor. O Ni metálico tende a retrair em menores temperaturas que a cerâmica YSZ, o que explica a maior densidade quando da elevação do teor de Ni. A menor densidade da cerâmica YSZ processada por MA 2h é outra indicação da menor sinterabilidade deste material nas condições estudadas. A sinterização do cermet Ni-YSZ é um processo complexo que ocorre em 2 etapas e depende do padrão de contato interpartículas de cada componente, i.e. a cerâmica e o metal ^(8,9). O maior número de contatos Ni-Ni no material com teor de 50%vol justifica assim a maior densidade final. A Figura 5 mostra os perfis de retração obtidos para os pós 40%vol Ni-YSZ moído e apenas homogeneizado em comparação com os materiais YSZ e 55%vol NiO-YSZ. Os pós homogeneizados mostram um comportamento de retração semelhante ao pó YSZ, o que indica que o processo é governado pela sinterização deste material. Por outro lado, o pó submetido ao processo MA inicia a retração em menor temperatura, atingindo uma densificação final inferior em relação aos demais. Este fato garante a manutenção da porosidade necessária para o material do anodo. A literatura ⁽¹⁰⁾ reporta que a sinterização de Ni metálico é inibida pela presença de partículas cerâmicas finas (reforços). A comparação entre a densidade final de amostras 30%vol Ni-YSZ e Ni puro ilustra este fato. Por outro lado, partículas refinadas e altamente deformadas de Ni podem causar a redução da temperatura de início de sinterização em centenas de graus ^(11,12). O balanço entre esses 2 efeitos determina o comportamento efetivo de retração. O processo de MA transfere o controle do mecanismo de densificação para o

Ni metálico através da ativação de sua superfície e aproximação e aglutinação das partículas deformadas (lamelas).

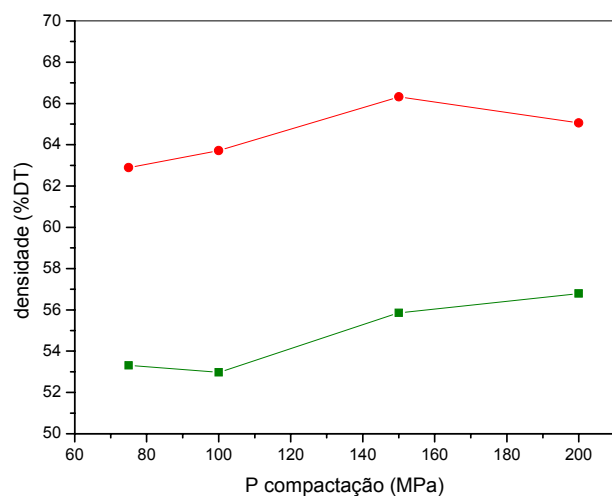


Figura 4. Estudo do processamento cerâmico: curvas de densidade versus pressão de compactação.

Tabela 1. Compilação de densidades sinterizadas finais das amostras.

Teor de Ni (%vol)	Pote de moagem	Densidade (%DT)
30	PTFE	70,7
30	aço	75,5
40	PTFE	69,6
50	PTFE	80
100 - Ni puro	--	76,3
0 - YSZ MA 2h	PTFE	67,4

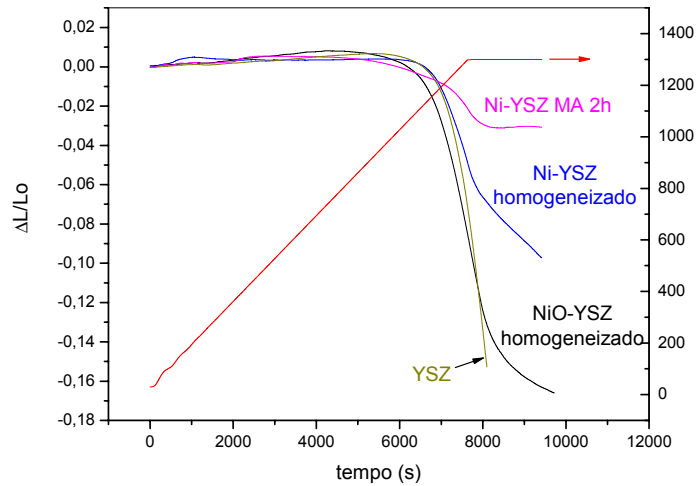


Figura 5. Curvas de densificação obtidas em dilatômetro para amostras 40%vol Ni-YSZ.

Vale notar que a rota de obtenção do cermet Ni-YSZ via MA permite a conformação de um material anódico diretamente no estado reduzido e com porosidade adequada. Desde que as amostras mais ricas em Ni atingem densidades mais altas, a temperatura de sinterização pode ser reduzida e ajustada para recair na faixa adequada. A Figura 6 é uma micrografia eletrônica da pastilha 30%vol Ni-YSZ sinterizada a 1300°C.

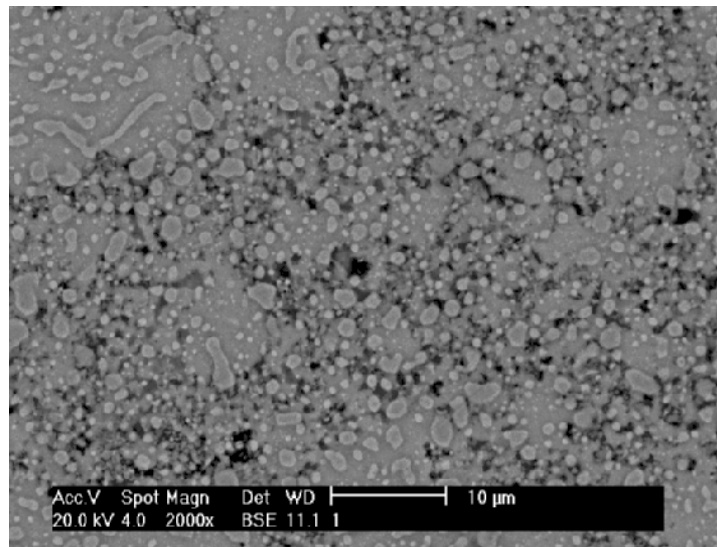


Figura 6. Micrografia eletrônica de pastilha sinterizada a 1300°C sob argônio.

CONCLUSÕES

O processo de moagem de alta energia (MA) é adequado para a preparação direta de anodos Ni-YSZ no estado reduzido para células SOFC. O pó de cermet é estruturado na forma de lamelas com o componente cerâmico embebido no metal, com distribuição homogênea. O estudo de processamento cerâmico indica pressões de compactação eficazes de 150MPa. A sinterização a 1300°C sob argônio de pastilhas conformadas a partir dos pós moídos mostra pequenas retrações e antecipação da temperatura de início de retração. Porosidades na faixa 20-40% são obtidas, garantido a percolação gasosa exigida para esta aplicação. O aumento do teor de Ni no cermet causa uma elevação da densidade final da pastilha. O tratamento por MA ativa a sinterização do Ni metálico, que passa a governar o processo em seu início.

REFERÊNCIAS

1. Minh, N.Q. J. Am. Ceram. Soc. 76 [3], 563-88 (1993).
2. Sankar, J., Xu, Z., Yarmolenko S. FY 2005 Progress Report for Heavy Vehicle Propulsion Materials, 89-97, (may 2006).
3. Sun, C., Stimming U. J. Power Sources (2007), oi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.086
4. Hong, H.S., Chaea, U., Chooa, S., Lee, K. S.. Journal of Power Sources 149 (2005), 84–89.
5. Honga, H. S., Chaeb, U., Parkc, K., Choo, S.. Materials Science Forum Vols. 486-487 (2005), 662-665.
6. Wilkenhoener, R., Vaßen, R., Buchkremer, H. P., Stöver. D.. Journal of Materials Science **34** (1999) 257– 265.
7. Cho, H. J., Choi, G. M. Journal of Power Sources 176 (2008) 96–101.
8. Guisard Restivo, T.A., Mello-Castanho, S.R.H. Materials Science Forum Vols. 591-593 (2008) pp 514-520.
9. Restivo, T.A.G.; Mello-Castanho, S.R., Cu-Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cell by mechanical alloying processing In: 7th Internation Workshop on Interfaces Santiago de Compostela, Spain, 2008, ISBN 9788498601015.
10. Ashby, M. F., Bahk, S., Bevk, J., Turnbull, D. Progress In Materials Science Vol. 25 (1980), 1-34.

11. Panigrahi, B.B. Materials Science and Engineering A, 460-461 (2007), 7-13.
12. Zhou, Y.H., Harmelin, M., Bigot, J. Materials Science and Engineering A113 (1991), 775-79.

Ni-YSZ CERMET PROCESSING BY MECHANICAL ALLOYING PROCESSING

ABSTRACT

High energy milling process (mechanical alloying - MA) is studied as a preparation route for solid oxide fuel cell (SOFC) anode material starting from metallic Ni and YSZ powders. where the Ni content varies from 30 to 50 vol%. The MA is carried out at a vibratory Mill for 2 hours into PTFE and hardened steel vials, employing YTZ and steel spheres as the milling media. The powders were pressed uniaxially at 75-200Mpa and sintered at 1300°C in argon. The PTFE vial causes carbon pickup while the steel vessel increases the metallic impurities level. The X-ray diffraction analysis indicates the peak are broadened as a result of particles refining and deformation. Sintered pellets reach final densities in the 60-80%TD range. The sintered density is influenced by the Ni content and carbon pickup. SEM microstructure shows good porosity distribution and homogeneity.