



O EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DE PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM 8 MOL% DE ÍTRIA: COMPARAÇÃO ENTRE PÓS CERÂMICOS COMERCIAL E SINTETIZADA NO IPEN.

Cristiano Mayerhofer de Brito Silva; Leonardo de Paulo Santana; Dolores R; R. Lazar; Valter Ussui

e-mail: crismayerhofer@gmail.com

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM, Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo. Tel.: (+55) (11) 3133-9000.

RESUMO

A zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ) é ainda o material cerâmico mais utilizado na fabricação de eletrólitos para células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC). Nos processos de conformação destas cerâmicas, as características físicas dos pós são determinantes na consolidação, e conseqüentemente nas propriedades mecânicas e elétricas da cerâmica. No presente trabalho estudou-se o efeito da variação da temperatura de calcinação em pós cerâmicos comercial (Tosoh) e sintetizado no Ipen por co-precipitação. A faixa de temperatura estudada variou de 800 a 1300°C e os pós foram caracterizados por adsorção gasosa de N₂ (BET), distribuição granulométrica (difração a laser) e observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Corpos cerâmicos foram conformados em prensagem uniaxial e sinterizados a 1500°C por 01 hora. Os resultados mostram que ocorre crescimento das partículas com o aumento da temperatura de calcinação, que resultam em diminuição da densidade e alterações na microestrutura.

Palavras-chaves: zircônia, células a combustível, óxido sólido, temperatura, microestrutura.

1. INTRODUÇÃO

A busca de novas tecnologias para a obtenção de energia alternativa à proveniente do petróleo tem despertado interesse da comunidade científica nos últimos anos, como o caso de fontes de energia eólica, energia solar, biomassa e outros sistemas baseados na movimentação eletrônica entre diversos materiais, podendo ser representados por células a combustível, divididas em modelos baseados em óxido sólido, membrana de troca de prótons, ácido fosfórico, entre outras.

Células a combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot [1,2]. Essa vantagem das células a combustível depende, entretanto, de como os combustíveis serão utilizados podem ser reformados para produzir hidrogênio e dióxido de carbono [3]. Toda célula a combustível é composta de uma seqüência de unidades, cada uma com quatro componentes: o eletrólito, o eletrodo para o ar (oxidante), o eletrodo para o combustível, e o interconector. Diferentes combustíveis podem ser usados, como hidrogênio, gás natural, etanol, metanol. Combustíveis sólidos ou líquidos precisam ser gaseificados antes do uso. Oxigênio ou ar podem ser usados como oxidantes [4,5]. As suas aplicações podem ser desde fontes de geração de energia elétrica para o uso residencial até a aplicação em veículos automotores.

Células a combustível do tipo eletrólito óxido sólido se baseiam no conceito de um eletrólito condutor de íons oxigênio através dos quais os íons O_2^- migram do cátodo (eletrodo do ar) até o ânodo (eletrodo do combustível), onde os íons oxigênio reagem com o combustível (H_2 , CO , etc.) gerando uma corrente elétrica, sendo operado em temperaturas de aproximadamente $950^\circ C$.

O eletrólito sólido mais empregado em células a combustível do tipo óxido sólido é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ, na qual a substituição de Zr_4^+ por Y_3^+ na faixa 8-10 mol% permite manter na temperatura ambiente a fase cúbica, que é estável a altas temperaturas, sendo que a condução iônica se dá por meio da migração de vacâncias de oxigênio.

O eletrólito de zircônia-ítria pode apresentar a espessura de 150 μm . Podendo ser fabricada através de colagem de fitas cerâmicas (*tape casting*) ou laminados cerâmicos, é uma técnica utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, finas, com áreas superficiais elevadas [6]. Baseia-se na colagem, sobre uma

superfície, de uma suspensão (aquosa ou não), constituída por um pó cerâmico e aditivos orgânicos, como dispersantes, ligantes, plastificantes e anti-espumantes. Essa técnica tem encontrado aplicações relacionadas a várias indústrias, em particular na área eletro-eletrônica [7, 8]. A suspensão aplicada na *colagem* de fitas cerâmicas é formada pela mistura homogênea de diversos materiais e a seleção deve seguir alguns princípios básicos, como é o caso dos pós, solventes, surfactantes, ligantes, plastificantes e suas interações orgânicas.

Durante a secagem, pós com distribuição granulométrica faixas mais amplas formam uma estrutura mais densa, pois as partículas menores acomodam-se nos interstícios de partículas maiores e os espaços vazios são melhor preenchidos formando uma superfície homogênea, resultando em uma espessura uniforme, através do uso de dispersantes. O processo seguinte é denominado termólise, onde o calor utilizado na secagem é perdido por convecção na superfície da fita cerâmica até a temperatura ambiente, facilitando o seu manuseio, seguido da prensagem do material (laminação).

Há ainda o processo de retirada dos ligantes da fita a verde, denominado “*debinding*”, o qual é executado tipicamente através de um tratamento térmico de 350°C por 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min.

Definido qual será o seu formato final (dimensões, números de camadas, etc.), a fita ou o laminado de fitas cerâmicas são submetidas à sinterização, definida como a remoção dos poros entre as partículas iniciais, acompanhada por retração da peça combinada com crescimento e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes [9].

O tamanho de partícula, distribuição granulométrica e formato dos pós, são parâmetros essenciais para a colagem de fitas cerâmicas devido à reatividade e capacidade de compactação. A distribuição do tamanho de partícula atua no empacotamento do pó durante a conformação mecânica e colagem, influenciando na sua densificação final.

A área superficial específica dos pós de partida deve ser a primeira característica a ser observada para a colagem de fitas cerâmicas, pois ela representa um conjunto de fatores como tamanho, forma e presença de vazios, assim como a sua interação com aditivos orgânicos utilizados. O processamento químico é usualmente realizado através de adições relacionadas com o peso do pó

associado a sua área superficial específica, onde as interações fornecem a dispersão apropriada, lubrificação, ou qualidades de ligação.

Nos experimentos realizados na conformação de laminados cerâmicos, durante o processo de secagem, observou-se a excessiva deformação (empenamento), e uma das hipóteses que justificariam este fato, seria a elevada área superficial dos pós cerâmicos precursores.

Neste contexto, este trabalho têm por objetivo estudar o efeito do tempo e da temperatura de calcinação no tamanho de partículas e área superficial entre os pós cerâmicos comercial e sintetizado no IPEN, e posteriormente a sua influência na microestrutura das cerâmicas obtidas por meio de prensagem uniaxial dos pós.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O ingrediente de maior importância na fórmula da barbotina é o pó, seja ele cerâmico, metálico ou compósito. Após a retirada dos ligantes e a sua consolidação final, o pó é a única porção restante da barbotina, e é ele que define as propriedades da parte produzida.

O presente estudo consistiu na síntese dos pós cerâmicos precursores e o processamento destes através de moagens utilizando moinhos de bolas, os pós assim obtidos foram tratados termicamente variando-se a temperatura de 800 à 1350 °C, foram classificados em peneiras padronizadas de 60, 150, 270, 325 e 500 mesh na série Tyler, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida de superfície específica por adsorção de gás N₂ segundo BET (Quantachrome), distribuição granulométrica por difração a laser (Cilas) e difratometria de raios-x (Rigaku). E os pós obtidos foram conformados por prensagem uniaxial, visando a obtenção de corpos cerâmicos cilíndricos que foram sinterizadas à 1500°C por 01 hora..

As densidades e as porosidades das cerâmicas produzidas foram caracterizadas por técnica de imersão baseada no princípio de Arquimedes (ASTM C-20-00), E a microestruturas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura-MEV (Philips). Para a revelação da microestrutura, as amostras cerâmicas foram polidas e tratadas termicamente a 1450°C por 30 minutos.

O pó cerâmico designado como YSZ IPEN foi produzido por co-precipitação a partir de soluções clorídricas de zircônio e ítrio [10]. Os reagentes empregados foram o oxiclreto de zircônio produzido na Usina de zircônio do IPEN e óxido de ítrio Comercial (99,9% Y_2O_3 , Sigma-Aldrich, EUA). A síntese desse pó cerâmico de YSZ foi realizada no Laboratório de Insumos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN.

Paralelamente ao material sintetizado no IPEN, foram realizadas análises com outro pó de zircônia estabilizada com ítria fornecido pela empresa Tosoh Corporation, Japão (99,7%, $ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3$), este denominado YSZ comercial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de distribuição granulométrica e diâmetros médios equivalentes só puderam ser obtidos após classificação dos pós em peneiras, visto que os aglomerados formados nos pós calcinados em diferentes temperaturas não permitiram que a análise fosse efetuada. A fração retida em malhas de 250 μm foi descartada dos demais procedimentos. Para os pós de YSZ sintetizado no IPEN e comercial, calcinados em temperaturas de 800°C a 1350°C por 1 hora, são apresentados na tabela 01 e a sua distribuição granulométrica nas figuras 01e 02.

Tabela 01. Diâmetro médio dos pós de YSZ sintetizada no IPEN e comercial após calcinação.

Temperatura de calcinação (°C)	YSZ IPEN	YSZ Comercial
800	2,01	-
900	1,72	-
1000	1,48	1,25
1050	-	1,56
1100	1,71	3,66
1150	2,44	17,40
1200	2,37	41,57
1250	2,47	47,47
1300	4,23	46,07
1350	5,54	45,51

Os resultados mostram que o diâmetro esférico equivalente do pó comercial varia com maior intensidade do que o pó sintetizado no Ipen. Nos gráficos de distribuição granulométrica, também verifica-se que o pó comercial é formado, inicialmente por partículas mais finas e após o tratamento térmico, observa-se maior tendência à formação de distribuição bimodal. Estes resultados indicam uma maior reatividade do pó comercial.

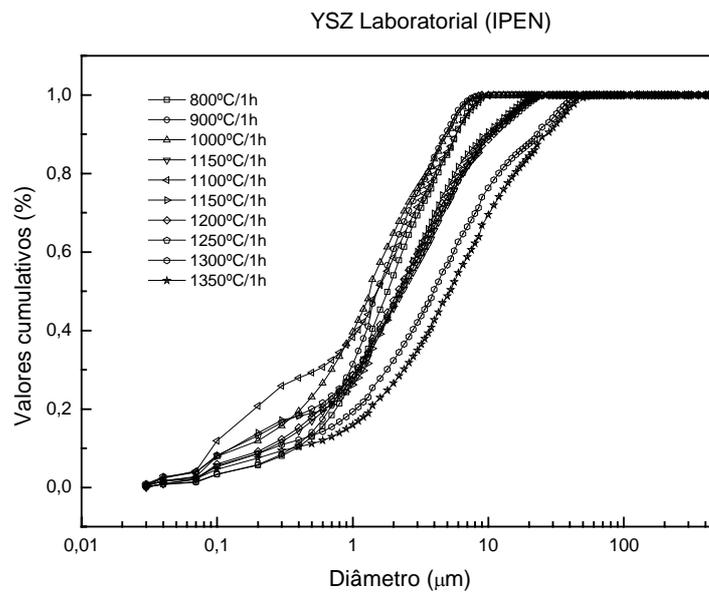


Figura 01. Distribuição granulométrica do pó de YSZ sintetizado no IPEN calcinado em diferentes temperaturas por 1 hora.

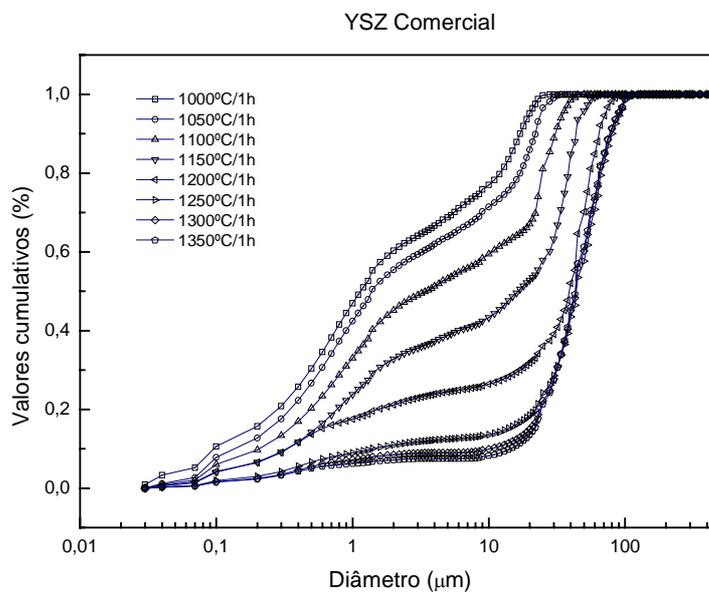


Figura 02. Distribuição granulométrica do pó de YSZ Comercial calcinado em diferentes temperaturas por 1 hora.

Através da análise de BET, foram obtidos os resultados de áreas superficiais específicas, apresentados na Tabela 02.

Tabela 02. Superfície específica dos pós de YSZ sintetizado no IPEN e Comercial, calcinados em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação (°C)	YSZ Ipen	YSZ Comercial
800	58,70	3,65
900	38,58	3,74
1000	14,31	2,07
1050	6,99	3,50
1100	0,59	3,18
1150	0,20	3,17
1200	2,40	2,14
1250	0,04	0,95
1300	0,00	0,29
1350	0,00	0,17

O pó de YSZ Comercial sofreu pouca variação com as diferentes temperaturas de calcinação, enquanto o YSZ sintetizado no IPEN apresentou uma variação significativa nos valores de áreas superficiais específicas, mostrando uma tendência diferente daquela mostrada na distribuição granulométrica. Estes resultados mostram que a elevada superfície específica dos pós, que pode ser traduzido por reatividade, diminui rapidamente em temperaturas comparativamente baixas. Supondo-se que o estado de agregação das partículas tenha se alterado, com a formação de aglomerados, os pós foram submetidos a uma etapa de moagem e classificação e as partículas com maior diâmetro, retidas em malhas com abertura de 250 μ m foram separadas da fração principal, e estas últimas foram submetidas às etapas subsequentes de caracterização cerâmica.

Os resultados obtidos para a determinação de densidades das pastilhas cerâmicas preparadas a partir dos pós calcinados em diferentes temperaturas estão apresentados na tabela 03.

Tabela 03. Quadro comparativo das densidades das cerâmicas preparadas a partir de YSZ sintetizado no IPEN e da YSZ comercial.

Temperatura (°C)	YSZ Ipen		YSZ comercial	
	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa * (%)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa * (%)
800	5,69	94,59	5,71	95,00
900	5,55	92,40	5,67	94,34
1000	5,21	86,61	5,78	96,17
1050	4,49	74,72	5,23	87,01
1100	4,80	79,79	5,27	87,73
1150	4,59	76,40	5,22	86,92
1200	4,62	76,88	5,07	84,31
1250	4,54	75,53	4,98	82,88
1300	4,57	76,11	4,37	72,79
1350	4,43	73,72	3,86	64,36

*Em relação à densidade teórica de 6,01 g/cm³ para YSZ

Observa-se que as densidade das amostras calcinadas em temperaturas mais baixas (800 °C) são equivalentes, evidenciando um comportamento similar durante a sinterização em um processo padrão, com aquecimento a 1500 °C por 01 hora e taxa de aquecimento de 5 a 10 °C. min⁻¹.

O aumento da temperatura de calcinação mostra um comportamento que ilustra a diferença nas características dos pós, pois a densidade das amostras YSZ Ipen diminui progressivamente até cerca de 1050°C, quando diminui sua taxa de densificação, enquanto para as amostras comerciais, há um visível aumento na taxa de densificação a partir de 1200 °C. Este fato faz supor que o pó comercial é submetido a um tratamento térmico em baixa temperatura, que faz com seja pouco afetado por calcinações em baixa temperatura, mas que não prejudicam a sua densificação em temperaturas mais elevadas. Por seu turno, o YSZ Ipen quando calcinado em temperaturas mais elevadas que o usual, 800 °C, perde a força motriz do seu processo de densificação, que é elevada área superficial.

Inicialmente decidiu-se pela observação da microestrutura proveniente dos pós de YSZ sintetizado no IPEN calcinados nas temperaturas de 800°C e 1100°C por uma hora. Esta escolha fundamentou-se no fato de as suas respectivas áreas superficiais sofrerem uma diminuição drástica, de 14,31 m²/g para 0,59 m²/g, conforme a tabela 02. Na figura 04, são apresentadas micrografias MEV de amostras produzidas com os pós relacionados acima e sinterizadas a 1500°C por 1 hora, após polimento e ataque térmico a 1450°C por 30 min.

A análise da microestrutura, em conjunto com os resultados de densidade da tabela 03, mostra que de fato a porosidade das cerâmicas aumenta com a temperatura de calcinação.

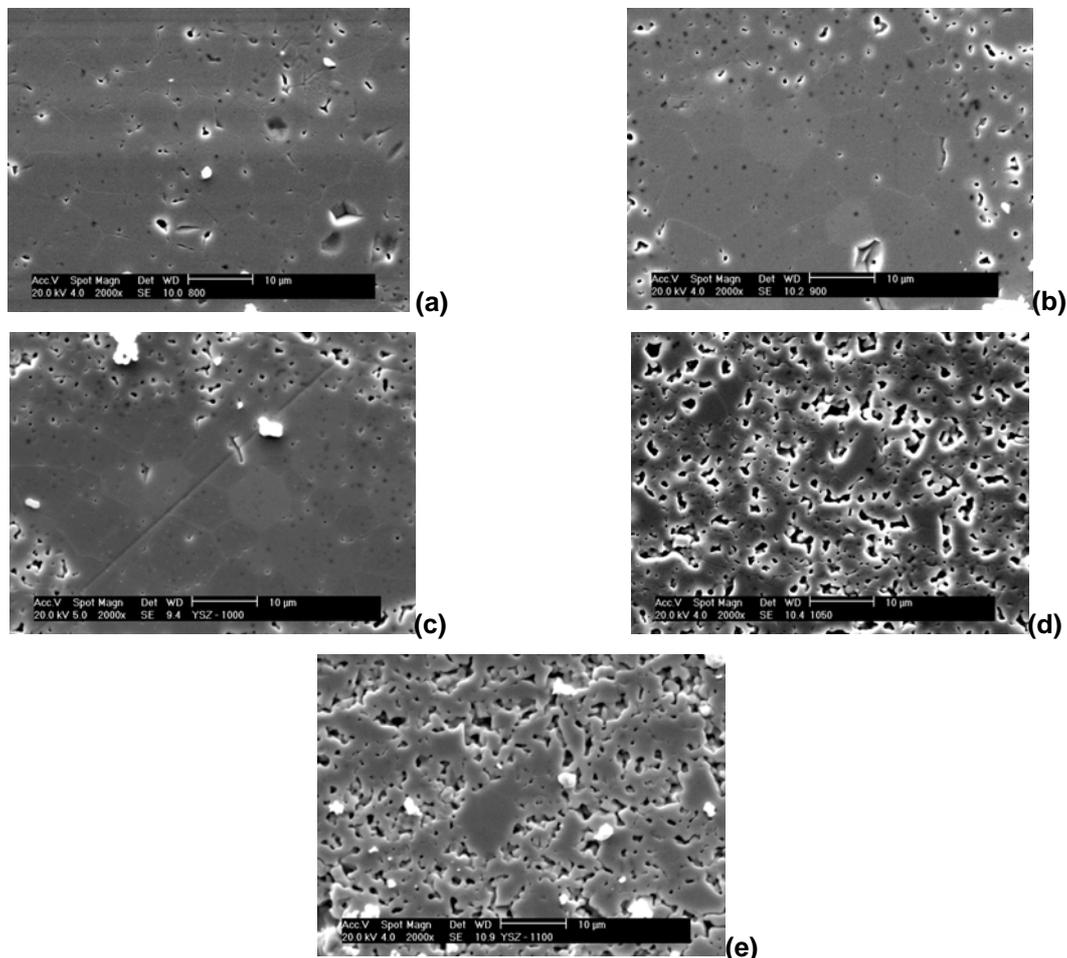


Figura 04. Micrografias (MEV) de pastilhas de YSZ Ipen, preparadas com pós calcinados a 800(a), 900(b), 1000(c), 1050(d) e 1100°C(e), sinterizadas a 1500°C e atacadas termicamente.

As amostras calcinadas a 800, 900 e 1000°C, figuras (18a), (18b) e (18c), respectivamente, embora semelhantes, têm densidades progressivamente menores.

Já as amostras calcinadas a 1100 e 1200 °C (18d) e (18e) apresentam elevada porosidade, que atribui-se ao aumento das tamanho das partículas e a uma provável mudança no seu estado de agregação, com aglomerados que oferecem maior resistência aos processos de densificação.

A inclusão de uma etapa de moagem em moinho tipo atritor, seguida de classificação por novo processo de classificação por peneiramento, mostrou que este tratamento para o condicionamento dos pós influi de forma significativa na microestrutura da cerâmica, como é mostrado na figura 03, com nas micrografias de superfície de fratura de cerâmicas de YSZ submetido ao tratamento padrão (a) e moída por 12 horas em moinho tipo atritor (b). Observa-se que neste ultimo caso, os grãos são menores e apresentam diferentes padrões de fratura.

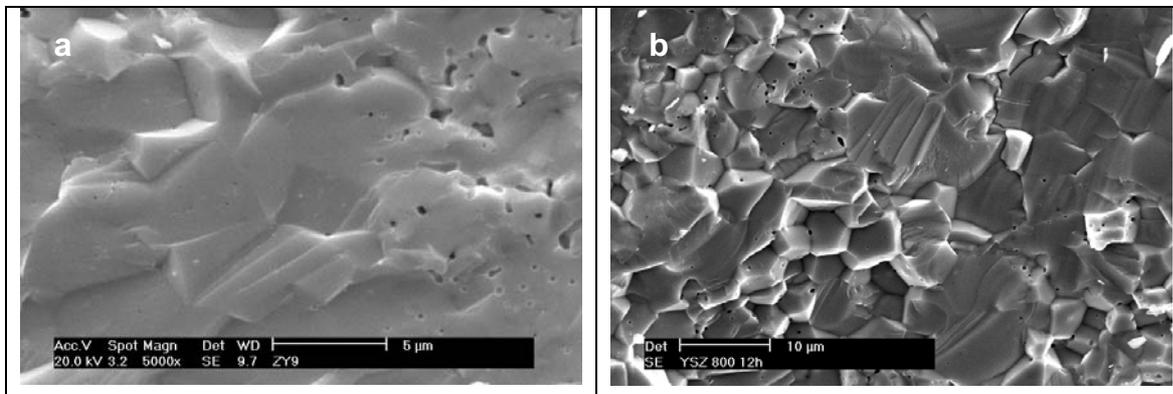


Figura 03. Micrografias MEV de superfície de fratura de cerâmicas preparadas a partir de pós calcinados a 800°C, sem moagem (a) e moída por 12 horas (b) em moinho do tipo atritor.

4. CONCLUSÕES

Nos pós cerâmicos de YSZ comercial e YSZ IPEN, o tratamento térmico proposto neste trabalho provocou crescimento de partículas e diminuição da área de superfície específica. Isto resultou na diminuição da densificação e aumento da porosidade, com maior intensidade quanto mais elevada a temperatura de calcinação. Pode-se concluir que a utilização de pós calcinados a elevada temperatura, embora tenham menor área superficial, o que favorece os processos de conformação como o Tape casting, não é recomendada, tendo em vista o

aumento da porosidade e que o eletrólito de células a combustível do tipo óxido sólido não pode ser poroso. Moagem em moinho de alta energia (atritor) seguido de classificação em peneiras mostrou-se um procedimento promissor a ser estudado em futuros desenvolvimentos. Finalmente, pode-se concluir que, tanto dos pós de YSZ comercial como os de YSZ IPEN, apesar de apresentarem algumas diferenças nos comportamento sob o tratamento térmico, são basicamente similares entre si, ambos resultando em elevada densidade quando processados adequadamente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N. Q. Minh., *J. Amer. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563.
2. Kinoshita, K.; E. J. Cairns *in: Encyclopedia Chemical Technologic.* 11 (1994) 1098.
3. Coors, W. G., *J. Power Sources* 118 (2003) 150.
4. González, M. M. Cuenca, Novel Anode Materials For Solid Oxide Fuel Cells. *in:* Ph. D. Dissertation, Twente University, 2002.
5. <http://www.celulaacombustivel.com.br>, acesso em maio/2006.
6. Williams, J. C., Doctor-Blade Process. *in:* Wang, F. F. Y. Ed: Ceramic Fabrication Processes. *Treatise on Materials Science and Technology.* v. 9. New York, Academic Press, 1976. p. 173-98.
7. Burn, I., Ceramic Capacitor Dielectrics. *in:* Schneider, S. J., Jr. Ed: Ceramic and Glasses *in: Engineered Materials Handbook.* v. 4. Materials Park, ASM International, 1991. p. 1112-8.
8. Tummala, R. R.; Haley, M. R.; Czornyj, G., *Materials in Microelectronics Ceram. Int.* 19: 191-210, 1993.
9. Lee, W. E.; Rainforth, W.M. Ceramic microstructures: property control by processing. London, Chapman & Hall, 1994.
10. Ussui, V.; Leitão, F.; Yamagata, C.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Paschoal, J.O.A., *Mater. Sci. Forum*, v.416-417, p. 681-686, 2003.

**THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON CHARACTERISTICS OF
POWDERS OF ZIRCONIA STABILIZED WITH 8 MOL% YTTRIA: COMPARISON
BETWEEN COMMERCIAL CERAMIC POWDERS AND POWDERS
SYNTHESIZED IN IPEN.**

ABSTRACT

Zirconia stabilized with 8 mol% yttria (8YSZ) is still the most used ceramic material in the fabrication of electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC). In the forming process of this type of ceramics, physical characteristics of powders are crucial to optimize mechanical and electrical properties. In the present work, the effect of variation of calcination temperature on commercial ceramic powders (Tosoh) and powders synthesized in IPEN by an aqueous coprecipitation technique were studied. The calcination temperature range varied from 800 to 1300°C and powders were characterized by N₂ gas adsorption (BET), granulometric distribution (laser diffraction) and microstructure were observed by scanning electron microscopy (SEM). Ceramic cylindrical pellets were uniaxially compacted and sintered at 1500°C by 01 hour. Results showed the growth of particles size with increase of calcination temperature that result in reduction of density of samples and changes in the microstructure.

Palavras-chaves: zircônia, células a combustível, óxido sólido, temperatura, microestrutura.