

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ESCÂNDIA COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE MANGANÊS

E. Z. Santos, R. Muccillo

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Travessa R 400, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-900

zangerolame@usp.br

RESUMO

Compostos cerâmicos de ZrO_2 : 10 mol% de Sc_2O_3 (10ScSZ) foram preparados com adição de vários teores de MnO_2 por meio de reação em estado sólido e tratados termicamente a 1200 °C por 2 h. A transição de fase cúbica-romboédrica em ~ 600 °C associada com ZrO_2 : 10-15% mol Sc_2O_3 pode ser inibida pela adição de outros óxidos. Os efeitos da adição de MnO_2 na estrutura cristalina e na sinterização foram investigados por meio das técnicas de difração de raios X, análise termogravimétrica/térmica diferencial e dilatométrica. Os principais resultados mostram que a) a adição de 1,5 mol% de MnO_2 inibe a transição de fase cúbica → romboédrica, b) a decomposição da mistura 10ScSZ- MnO_2 se processa em etapas relacionadas à oxidação do aditivo, c) a temperatura de retração linear máxima diminui com a adição de MnO_2 sem modificar o valor da retração final.

Palavras-chave: zircônia-escândia, óxido de manganês, transição de fase.

INTRODUÇÃO

Um dos eletrólitos sólidos mais estudados é o óxido de zircônio estabilizado. A alta condutividade iônica em grande faixa de temperatura e pressões parciais de oxigênio determina seu uso como eletrólito sólido em várias aplicações eletroquímicas ⁽¹⁾. Materiais à base de zircônia são os principais componentes das células de combustível de óxidos sólidos (Solid Oxide Fuel Cells - SOFC's).

Muitos dos pós à base de zircônia sem aditivos de sinterização exigem geralmente altas temperaturas (em torno de 1400°C) para formar corpos sinterizados e densos. As altas temperaturas causam vários problemas como custo energético, degradação da qualidade do material, crescimento excessivo de grãos e reação dos materiais à base de zircônia com outros componentes. Portanto, é de grande importância prática reduzir a temperatura de sinterização de materiais à base de ZrO_2 , a fim de reduzir o custo energético, melhorar as propriedades mecânicas e elétricas e facilitar a co-queima dos eletrólitos a base de zircônia com os outros componentes da SOFC. Além disto, baixas temperaturas de processamento podem reduzir o crescimento de grãos, resultando em materiais nanocristalinos com efeitos benéficos na melhora das propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos ⁽²⁾.

A zircônia estabilizada com escândia (ScSZ) possui a mais alta condutividade iônica entre os óxidos à base de zircônia sendo, portanto, muito atrativa. Zircônia (ZrO_2) contendo 8-12 mol% de escândia (Sc_2O_3) é um eletrólito sólido muito promissor para aplicações em dispositivos eletroquímicos tais como células a combustível de óxido sólido (SOFC's) ^(3,4). Contudo, existe uma diminuição da condutividade iônica associada à transição de fase cúbica-romboédrica em torno de 600 °C ⁽⁵⁾. Tem sido reportado que essa transição de fase pode ser inibida pela adição de outros óxidos, tais como CeO_2 ⁽⁶⁾, Gd_2O_3 ⁽⁷⁾, Al_2O_3 ⁽³⁾, Y_2O_3 ⁽⁸⁾ e Bi_2O_3 ^(5,9). O óxido de manganês tem uma solubilidade relativamente grande na $ZrO_2: Y_2O_3$ (YSZ) cúbica, para teores acima de 12% mol de $MnO_{1.5}$, formando uma solução sólida de fase única ^(10,11). Além disso, uma pequena quantidade de Mn_2O_3 usado como aditivo de sinterização em eletrólitos de CeO_2 dopado com Gd (GDC) ou ZrO_2 dopado com CeO_2 , pode facilitar a sinterização ^(12,13). No entanto, há uma falta de dados sobre a influência da adição do óxido de manganês nas propriedades e estrutura do ScSZ.

Neste trabalho, pós de $ZrO_2 : 10 \text{ mol\% } Sc_2O_3$ e MnO_2 foram preparados por meio de reação em estado sólido. Os efeitos da adição de MnO_2 na estrutura cristalina e sinterabilidade foram investigados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação do compósito (ZrO_2 : 10 mol% Sc_2O_3) + x mol% MnO_2 foram ZrO_2 : 10 mol% Sc_2O_3 e MnO_2 , como adquirido (*Alfa Aesar* 99,9%).

Inicialmente, os compostos de partida foram tratados termicamente para eliminação de umidade e pesados em uma balança analítica Mettler AB204. As amostras foram preparadas por reação em estado sólido, ou seja, quantidades estequiométricas de 10ScSZ e MnO_2 em forma de pó foram misturadas em almofariz de ágata. Parte do pó resultante foi prensado em forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro sob uma força de aproximadamente 300 MPa.

A fim de investigar a transição de fase cúbica-romboédrica, as pastilhas e os pós foram sinterizados a 1200 °C por 2 h, com taxas de aquecimento e de resfriamento de 10°C min⁻¹.

Foram feitas medidas de difração de raios X em amostras de ZrO_2 :10% mol Sc_2O_3 com e sem adição de óxido de manganês, obtidas por mistura a seco, após o tratamento térmico, em difratômetro de raios X Bruker-AXS D8 Advance, utilizando-se radiação $Cu\alpha$ ($\lambda = 1,540600 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

A identificação das fases nas amostras foi feita por comparação dos máximos de difração obtidos nos experimentos com os arquivos ICDD (International Center for Diffraction Data).

Foram feitas análises quantitativas para determinação de composição das amostras de 10ScSZ + x mol% MnO_2 por meio de espectrometria de fluorescência de raios X. Cinco pastilhas contendo diferentes teores de óxido de manganês foram analisadas. As análises foram feitas ao ar com tubo de Rh operando a 20 kV e 23 μ A com tempo de análise de 100 s.

A análise dilatométrica de compactos cilíndricos obtidos dos pós preparados por meio de reação em estado sólido foi feita em dilatômetro Anter 1161. As medidas foram feitas com taxa de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹, entre 25 °C e 1500 ° C, ao ar.

Os estudos de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) nas amostras de 10ScSZ + x mol% MnO_2 foram feitos em equipamento de análise

térmica simultânea Netzsch 409E com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, com injeção de ar sintético, com alumina como referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de $10\text{ScSZ} + x\text{ mol\% MnO}_2$ ($x = 1, x = 1,5, x = 2,0$ e $x = 2,5$) estão todos na estrutura cúbica, assim como o 10ScSZ sem a adição de MnO_2 , conforme reportado na literatura⁽²⁾. No entanto, o 10ScSZ puro geralmente se transforma para a fase romboédrica após a sinterização em temperaturas acima de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto os pós e as pastilhas de $10\text{ScSZ} + x\text{ mol\% MnO}_2$ foram sinterizados a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas para examinar o efeito do teor de MnO_2 na estrutura cristalina do 10ScSZ . Como mostrado pelo padrão de difração de raios X nas Figs. 1e 2, a estrutura cúbica é mantida no $10\text{ScSZ} + x\% \text{ mol MnO}_2$ quando x é maior do que 1,5 (pós) ou $x = 2,0$ (pastilhas), indicando que a adição de uma quantidade adequada de MnO_2 pode inibir a transição de fase cúbica-romboédrica.

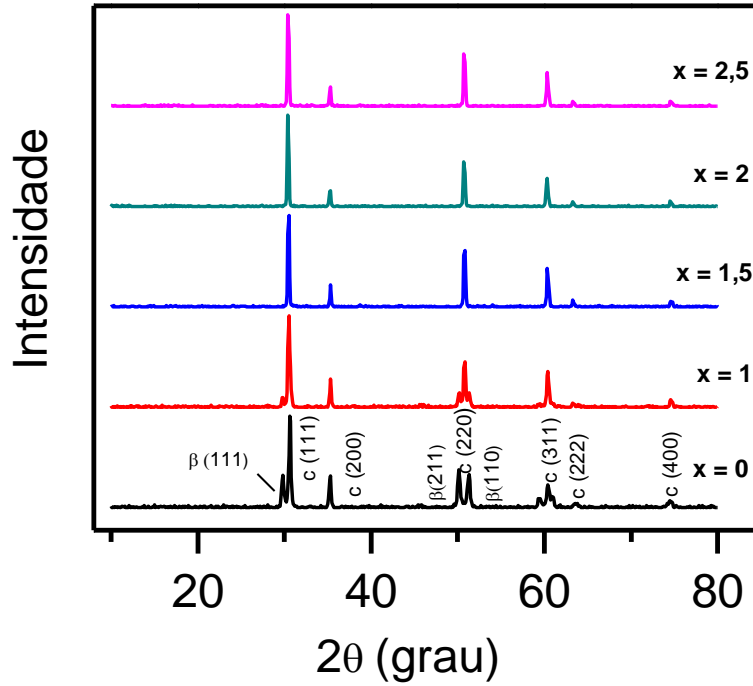


Figura 1 - Difratomogramas de raios X das amostras (pós) de $(\text{ZrO}_2: 10\% \text{mol Sc}_2\text{O}_3) + x$ mol% MnO_2 .

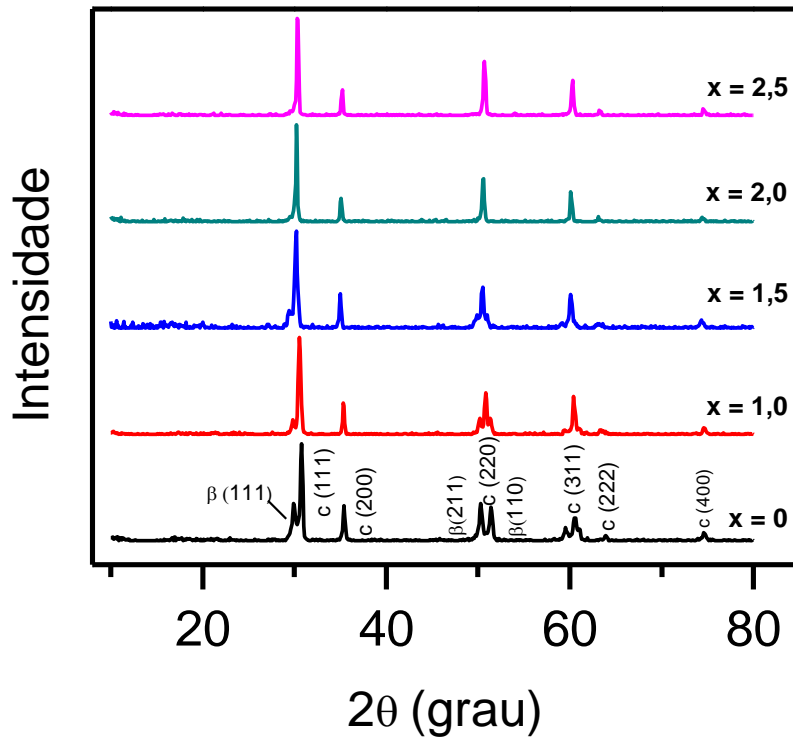


Figura 2 - Difratomogramas de raios X das amostras (pastilhas) de $(\text{ZrO}_2: 10\% \text{mol Sc}_2\text{O}_3) + x$ mol% MnO_2 .

A Figura 3 mostra a retração linear, obtida por dilatometria em função da temperatura das amostras (ZrO_2 :10 mol% Sc_2O_3) + x mol% MnO_2 , para x = 0, 1,5 e 2,5.

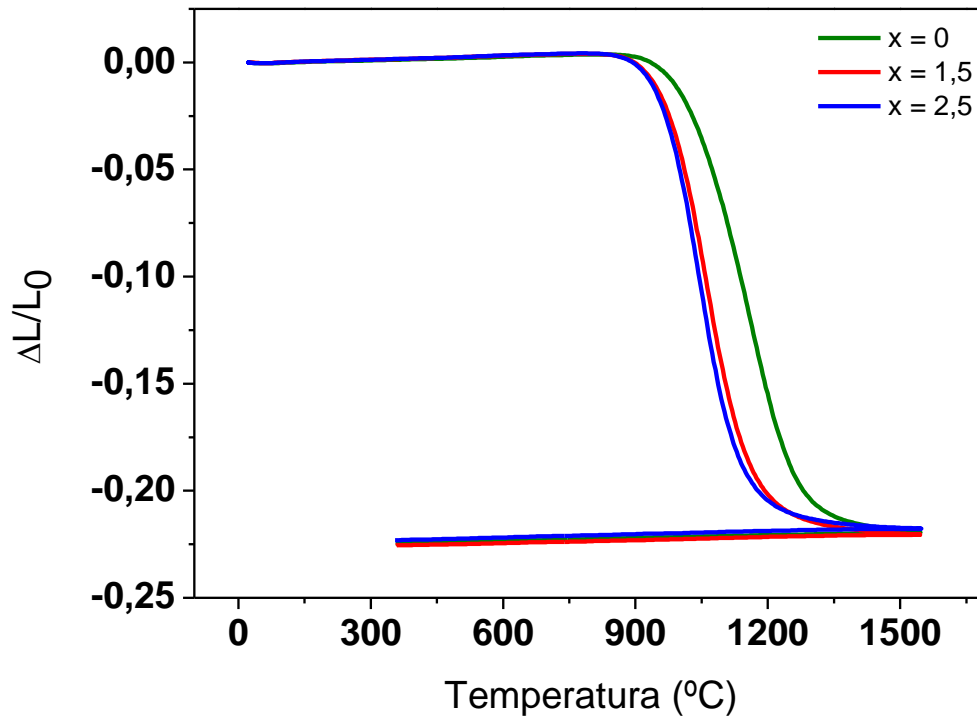


Figura 3 - Análise de dilatometria das amostras (ZrO_2 :10 mol% Sc_2O_3) + x mol% MnO_2 (x = 0, 1,5 e 2,5).

O início da densificação para todas as amostras é em torno de 900 °C. As amostras apresentaram retração máxima em torno de 1400 °C. A retração total das amostras é de cerca de 22%.

As figuras a seguir, mostram os resultados da análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) para os pós de 10 ScSZ + x mol% MnO_2 (x = 0, x = 1, x = 1,5, x = 2, x = 2,5).

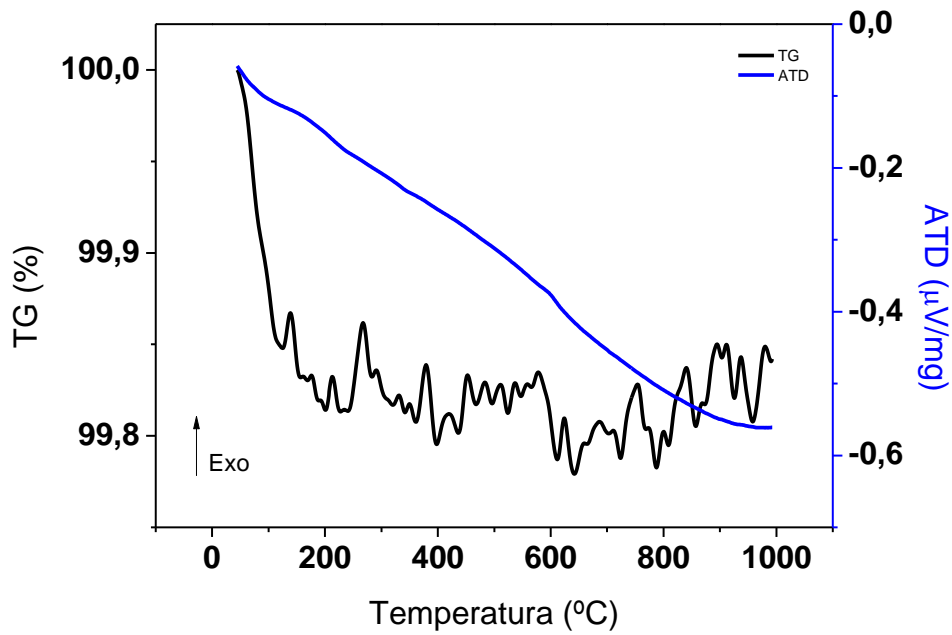


Figura 4 - Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica para 10ScSZ + 1,0 mol% MnO₂.

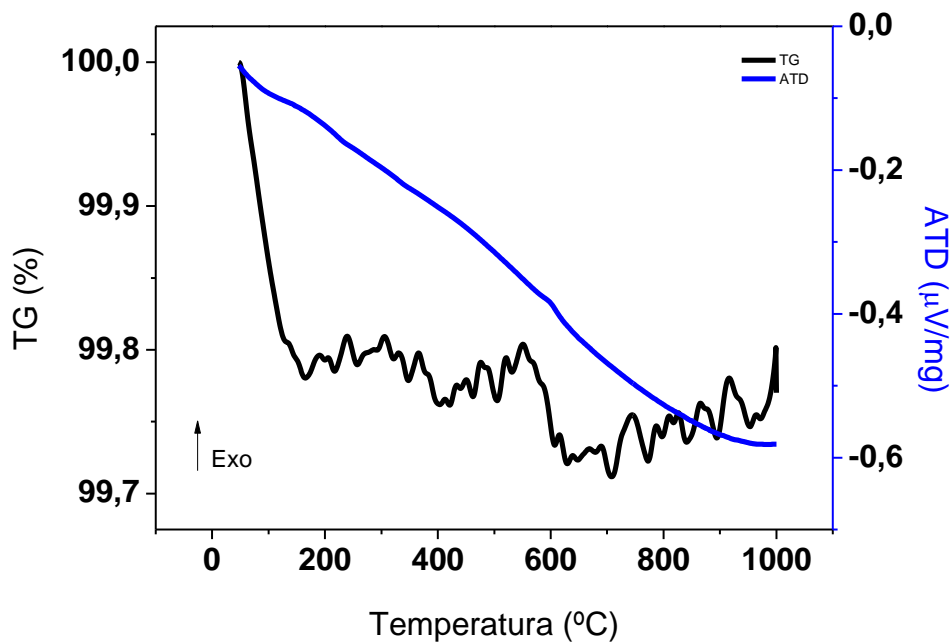


Figura 5 - Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica para 10ScSZ + 1,5 mol% MnO₂.

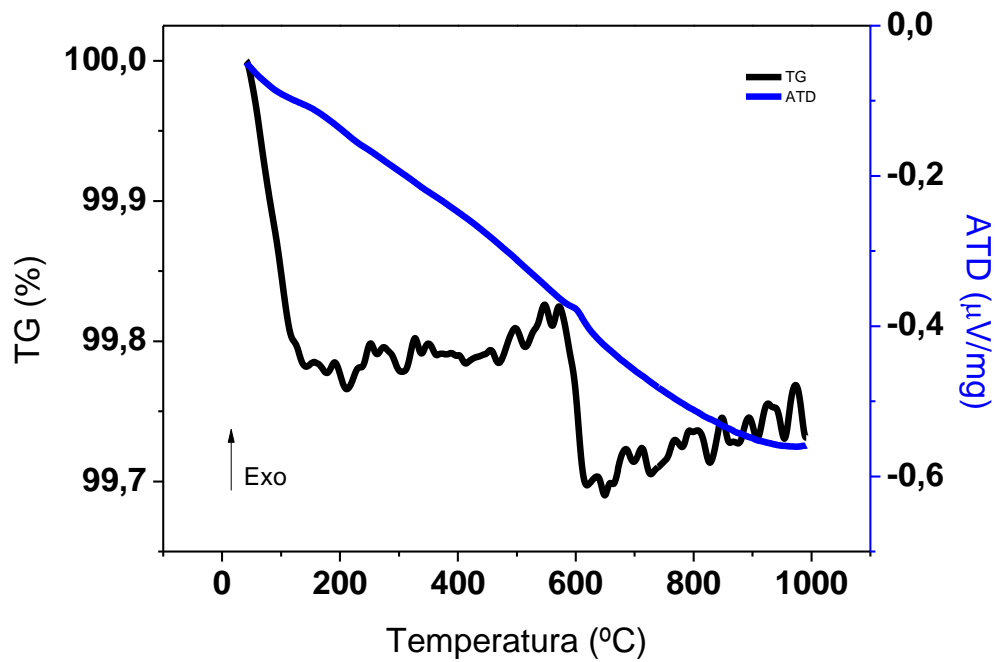


Figura 6 - Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica para 10ScSZ + 2,0 mol% MnO₂.

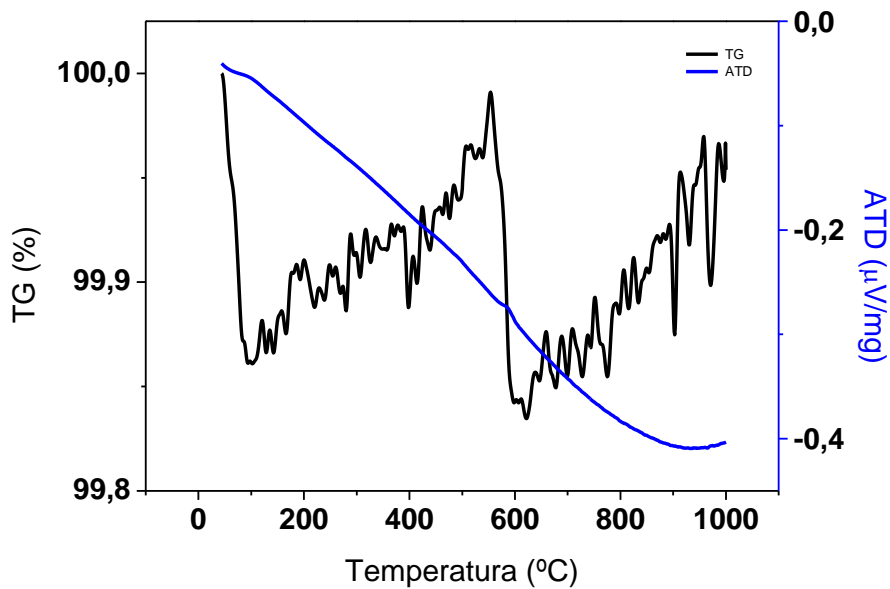


Figura 7 - Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica para 10ScSZ + 2,5 mol% MnO₂.

As curvas ATD apresentam um evento endotérmico em torno de 100 °C, acompanhados de perda de massa na curva TG, e que está relacionado com a perda de água adsorvida.

A decomposição do MnO_2 em Mn_3O_4 é mediada pela formação e decomposição de Mn_5O_8 (680 – 850 °C) e, subsequentemente, Mn_2O_3 (850 – 1050 °C) ⁽¹⁴⁾.

CONCLUSÕES

Pós de 10ScSZ com adição de vários teores de MnO_2 foram preparados por meio de reação em estado sólido. A adição de 1,5% mol de MnO_2 pode inibir a transição de fase cúbica-romboédrica. O aditivo MnO_2 pode diminuir a temperatura de sinterização da cerâmica 10ScSZ, com início de densificação em torno de 900 °C. A análise dilatométrica mostrou que a temperatura de retração linear máxima diminui com a adição de MnO_2 sem modificar o valor da retração final. A decomposição da mistura 10ScSZ- MnO_2 se processa em etapas relacionadas à oxidação do aditivo.

REFERÊNCIAS

- (1) S. C. Singhal, MRS Bulltein **25** (2000) 16.
- (2) Z. Lei, Q. Zhu, Solid State Ionics **176** (2005) 2791.
- (3) Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, O. Yamamoto, Solid State Ionics **72** (1994) 271.
- (4) K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, Solid State Ionics **132** (2000) 235.
- (5) M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, J. Am. Ceram. Soc. **85** (2002) 1336.
- (6) Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, Mater. Lett. **59** (2005) 2579.
- (7) T. Ishii, T. Iwata, Y. Tajima, A. Yamaji, Solid State Ionics **57** (1992) 153.
- (8) T.I. Politova, J.T.S. Irvine, Solid State Ionics **168** (2004) 153.
- (9) M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, Solid State Ionics **158** (2003) 215.

- (10) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **53–56** (1992) 418.
- (11) J.H. Kim, G.M. Choi, *Solid State Ionics* **130** (2000) 157.
- (12) S.H. Park, H.I. Yoo, *Solid State Ionics* **176** (2005) 1485.
- (13) C.R. Foschini, D.P.F. Souza, P.I.P. Filho, J.A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1143.
- (14) M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumari, *Thermochimica Acta* **303** (1997) 171-181.

STRUCTURAL PROPERTIES OF SCANDIA STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS
WITH ADDITION OF MANGANESE OXIDE

ABSTRACT

ZrO₂: 10 mol% Sc₂O₃ (10ScSZ) with addition of MnO₂ were prepared by solid state reaction and annealed at 1200 °C for 2 h. The transition cubic-rhombohedral at ~ 600 °C associated with ZrO₂ doped with 10-15 mol% Sc₂O₃ can be inhibited by the addition of other oxides. The effects of addition of MnO₂ on the crystal structure and sintering were investigated by X-ray diffraction, thermogravimetric/differential thermal and dilatometry. The main results show that the addition of 1.5 mol% MnO₂ inhibits the cubic-rhombohedral phase transition, the decomposition of the mixture 10ScSZ-MnO₂ is processed in steps related to the oxidation of the additive, the temperature of maximum linear shrinkage decreases with the addition of MnO₂ without modifying the final retraction.

Keywords: (scandia, zircônia, manganese oxide, phase transformation).