

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE ZIRCÔNIA-ÍTRIA COM ADIÇÃO DE IODETO DE POTÁSSIO

S. G. M. Carvalho, R. Muccillo

[sabrina.carvalho@usp.br](mailto:sabrina.carvalho@usp.br), [muccillo@usp.br](mailto:muccillo@usp.br)

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

*Cerâmicas porosas de zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria foram preparadas por meio da adição de diferentes teores de KI como aditivo sacrificial. A remoção térmica do aditivo foi avaliada por análises termogravimétrica, térmica diferencial e dilatométrica. As amostras foram preparadas e sinterizadas a 1400 °C/2h. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e análise topográfica de superfícies polidas e atacadas, para avaliação da distribuição do teor de poros. O teor do aditivo foi avaliado por fluorescência de raios X, confirmando a ausência do aditivo após a sinterização. O comportamento elétrico foi analisado por espectroscopia de impedância. A análise de difratogramas de raios X indica que todas as amostras têm fase única, cúbica tipo fluorita. Os diagramas de impedância permitiram avaliar o aumento das resistividades elétricas intergranular e intragranular com o aumento do teor de poros.  
(CNEN, CNPq, FAPESP)*

Palavras-chave: zircônia-ítria, porosidade, espectroscopia de impedância.

### I – INTRODUÇÃO

Cerâmicas policristalinas de composição  $ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$  são materiais eletrocerâmicos muito importantes principalmente por causa de sua condutividade elétrica acima da temperatura ambiente. São amplamente utilizadas em dispositivos comerciais, tais como sensores de oxigênio (para a medição do teor de oxigênio no escapamento de veículos e para otimizar a relação ar-combustível em motores de combustão para um menor consumo de combustível e diminuição da poluição) e em células a combustível de óxido sólido (como eletrólito sólido denso condutor de íons, como ânodo poroso de cermets com Ni, e como cátodo composto poroso com manganita de lantânio e estrôncio).

Cerâmicas policristalinas podem ser preparadas ou sem de porosidade ou com teor controlado de porosidade, dependendo da aplicação. Cerâmicas porosas são amplamente usadas em dispositivos tais como membranas para filtração de

gases e eletrodos em células a combustível de óxido sólido. Assim como as cerâmicas não porosas, as cerâmicas com teor controlado de poros devem ser densas, isto é, com alta densidade esquelética, para suportar esforços mecânicos nas condições de operação do dispositivo do qual a cerâmica faz parte. A fabricação de cerâmicas porosas pode ser feita por meio de vários processos, como por exemplo síntese química (sol-gel), pelo uso de formadores de poros orgânicos sacrificiais (são eliminados no processo de queima da peça) <sup>(1-3)</sup>, gabaritos de espumas poliméricas, etc., cada processo apresentando suas vantagens. A avaliação de porosidade em cerâmicas é geralmente feita por meio de experimentos com porosímetro de intrusão de mercúrio ou por observação em microscópio (óptico, eletrônico de varredura ou de transmissão) de amostras ou fraturadas ou polidas e atacadas térmica ou quimicamente.

Cerâmicas porosas têm comportamento elétrico diferente de cerâmicas não porosas. Os poros podem ser considerados defeitos de volume que impedem o transporte de carga, atuando como bloqueadores <sup>(4)</sup>. As linhas de corrente devidas à aplicação de um campo elétrico externo podem contornar os poros, produzindo uma modificação nos diagramas de impedância de eletrólitos sólidos na região de baixas frequências (resposta intergranular). Em outras palavras, o caminho livre médio dos portadores de carga através da cerâmica submetida a um campo elétrico é maior em uma região porosa do que em uma região sem poros. Este comportamento, isto é, a modificação do diagrama de impedância na região de baixas frequências, já foi reportado para o caso de trincas em eletrólitos sólidos à base de zircônia <sup>(5)</sup> e para cerâmicas porosas de zircônia-ítria <sup>(6)</sup>.

A preparação de materiais adequados para uso em células a combustível ainda é um desafio em Ciência dos Materiais. Os materiais considerados tradicionais, isto é, eletrólitos sólidos densos de zircônia-8 mol% ítria e ânodos cermets porosos de zirconia-8 mol% ítria/Ni ainda são considerados utilizáveis por causa da possibilidade de operação da célula por longo tempo (> 1000 h), assim como pelo baixo custo. Já foi mostrado que células a combustível de óxido sólido com esses materiais podem ser operadas a temperaturas na faixa 650-750 °C <sup>(7)</sup>. Isso significa que diminuir a temperatura de operação das células a combustível de óxido sólido usando ainda estes materiais a temperaturas abaixo de 650 ° pode ajudar a acelerar a comercialização das células a combustível de óxido sólido para

várias aplicações<sup>(8)</sup>. A porosidade considerada adequada para anodos em células a combustível de óxido sólido está em aproximadamente 40%<sup>(9)</sup>.

Recentemente o periódico Science publicou dois artigos científicos mostrando a importância e a necessidade de se estudar tanto cerâmicas densas quanto cerâmicas porosas<sup>(10, 11)</sup>. Esses artigos mostram a dependência do tamanho médio de grão com a densidade relativa de uma cerâmica e a dependência de várias propriedades de cerâmicas com o teor de porosidade.

## II – EXPERIMENTAL

Foram preparadas amostras de zircônia-ítria ( $ZrO_2:8\text{mol}\%Y_2O_3$ ) com porcentagens variadas, em peso, de iodeto de potássio (KI) por meios de moagem em almofariz de ágata aquecido por 2 h em estufa a 80°C, por causa da higroscopicidade do aditivo.

Foram preparadas cinco misturas diferentes, cada uma variando a porcentagem de KI a ser adicionada ao pó comercial: T8Y – padrão, T8Y + 1 peso%, 2 peso% KI, 5 peso% KI e 10 peso% KI.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial foram feitas em analisador Netzsch 402-E na faixa de temperatura ambiente a 1200 °C, com taxa de aquecimento e de resfriamento 5 °C/min, sob atmosferas de argônio e ar sintético.

A análise dilatométrica foi efetuada no dilatômetro Anter 1161 nas seguintes condições: taxa de aquecimento 5 °C/min, resfriamento de 10 °C/min e patamar de 1500 °C.

Com o objetivo de se determinar a porcentagem de iodeto de potássio em cada amostra, antes e depois da sinterização, foram feitas análises de fluorescência de raios X em equipamento Shimadzu EDX-720.

As análises de difração de raios X foram feitas em difratômetro Bruker-AXS D8 Advance com radiação  $CuK\alpha$  nas condições: tensão 40 kV, corrente 40 mA, faixa de  $2\theta$  20° – 80°, passo 0,05° e tempo por passo 5s.

As análises topográficas de superfícies foram obtidas em microscópio de varredura por sonda – SPM, JSPM-5200, no modo força atômica, em amostras polidas e atacadas termicamente a 1300 °C/15 min.

A condutividade elétrica foi medida por espectroscopia de impedância na faixa de frequências 5 Hz – 10 MHz, entre 300 °C e 450 °C

### III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de ATG/ATD para ~ 50 mg de material para determinar a temperatura de eliminação do iodeto de potássio durante o tratamento térmico de sinterização.

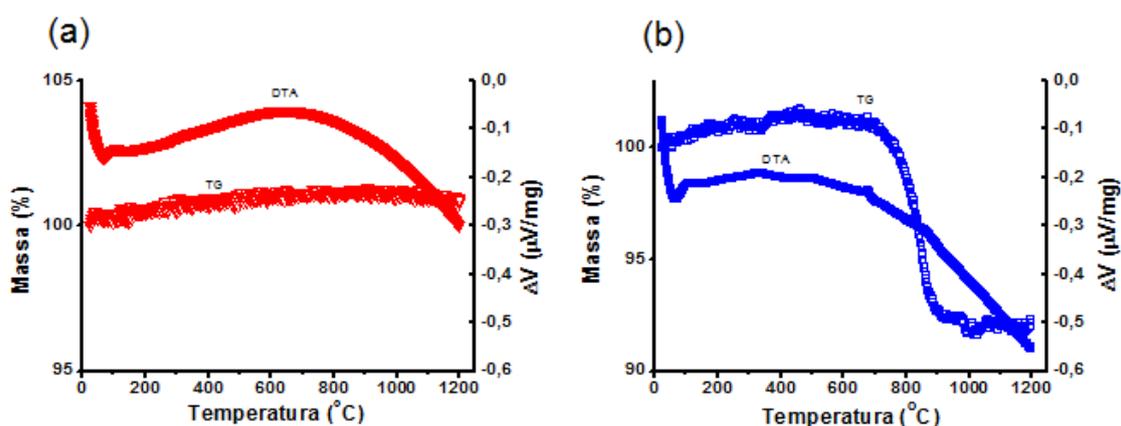


Figura 1 - Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial de  $ZrO_2: 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 +$  (a) 0 peso% de KI e (b) 10 peso% de KI, sob atmosfera de ar sintético

Na curva TG do material sem KI não ocorre perda de massa durante o aquecimento, e no material com 10% em peso de KI, todo o aditivo foi eliminado na faixa 700-800°C, próximo à temperatura de fusão do KI. A Tabela 1 mostra os resultados do cálculo da perda de massa de cada mistura em cada análise e os valores adicionados.

Tabela 1 – Porcentagem de massa perdida durante a análise térmica de  $Zr_2O_2: 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + x \text{ peso\% } KI$

X	Massa (%)	
	Ar Sintético	Argônio
0	0,0%	0,0%
1	1,1%	0,9%
2	1,3%	1,6%
5	4,0%	4,3%
10	10,0%	9,4%

A perda de massa das misturas está de acordo com os valores nominais do iodeto de potássio adicionado, mostrando que todo o material adicionado à mistura é eliminado durante o aquecimento.

Foram compactadas, de forma uniaxial e isostática, quatro amostras de cada mistura para serem utilizadas nas análises.

As curvas de análise de dilatométrica das amostras  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$  com diferentes porcentagens em peso de KI são ilustradas na Figura 2.

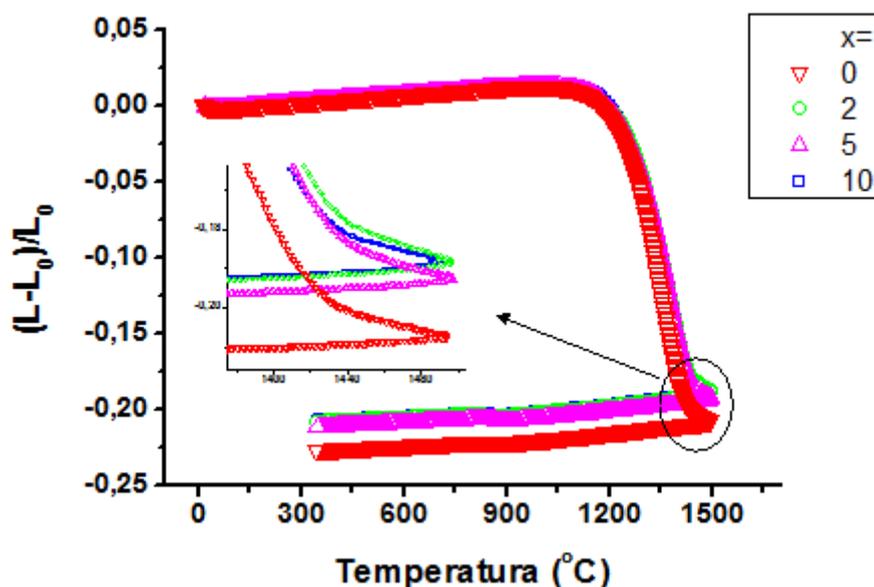


Figura 2 - Curvas de dilatométrica de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + x \text{ peso\% KI}$ . A flecha indica um zoom da região entre 1380 e 1500 °C.

Quanto maior a porcentagem de KI na amostra, menor sua retração. A diminuição da retração pode estar relacionada com a diminuição do coeficiente de difusão das vacâncias de oxigênio na região intergranular pela presença de iodeto de potássio fundido. Foram obtidas as derivadas das curvas da Figura 2, mostradas na Figura 3.

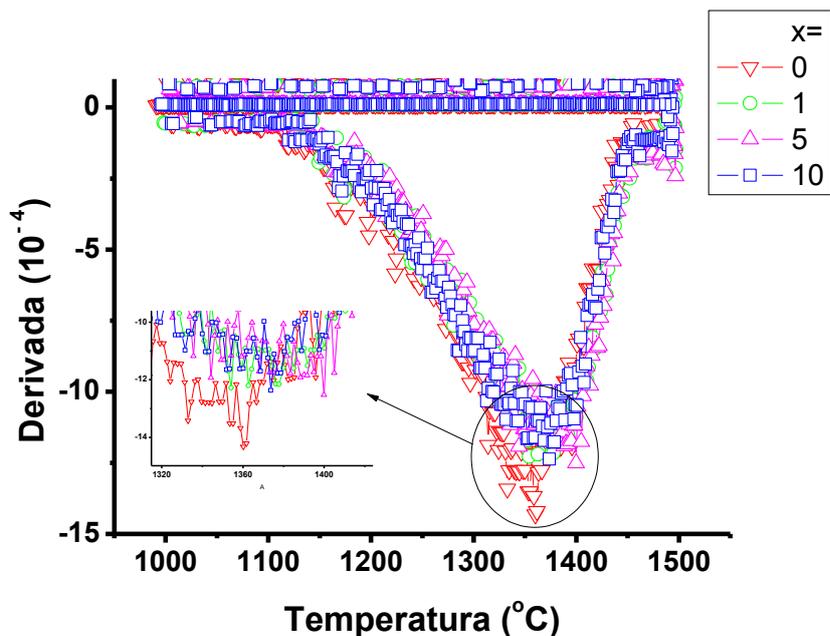


Figura 3 - Derivada da curva de dilatometria de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + x \text{ peso\% KI}$  entre as temperaturas 1000 °C e 1500 °C. A flecha indica um zoom da região entre 1320 e 1450 °C.

Ao ajustar uma função a cada uma das curvas na Figura 3 são obtidos os valores da Tabela 2 para a temperatura em que ocorre a retração máxima.

Tabela 2 - Temperatura para o ponto de inflexão da curva de dilatometria das amostras de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + x \text{ peso\% KI}$

x	Temperatura (°C)
0	1352 ± 1
2	1366 ± 1
5	1372 ± 2
10	1350 ± 5

Essa temperatura varia de ~ 1350 a 1370 °C para a adição de KI até 5% em peso.

As análises por fluorescência de raios X em cada amostra antes da sinterização apresentaram as concentrações de iodo dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Teor de iodo nas amostras de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol}\% Y_2O_3 + x \text{ peso}\% KI$  antes da sinterização

X	Teor de I
0	0%
1	1,30%
2	1,91%
5	4,30%
10	8,85%

Os teores de iodo servem como referência para a determinação dos teores de KI adicionados.

Os compactos cerâmicos foram sinterizados em forno Lindberg a uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir aproximadamente  $690 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$  (temperatura aproximada de fusão do KI), seguida de aquecimento com a mesma taxa até  $1400 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ , com resfriamento até a temperatura ambiente.

Após a sinterização, foi feita novamente a análise de fluorescência de raios X a fim de avaliar o teor de KI, sendo que não foi detectado nenhum resíduo de iodo.

A Figura 4 mostra os resultados de difração de raios X das amostras de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol}\% Y_2O_3$  puras e com adição de 5 e 10% em peso de KI.

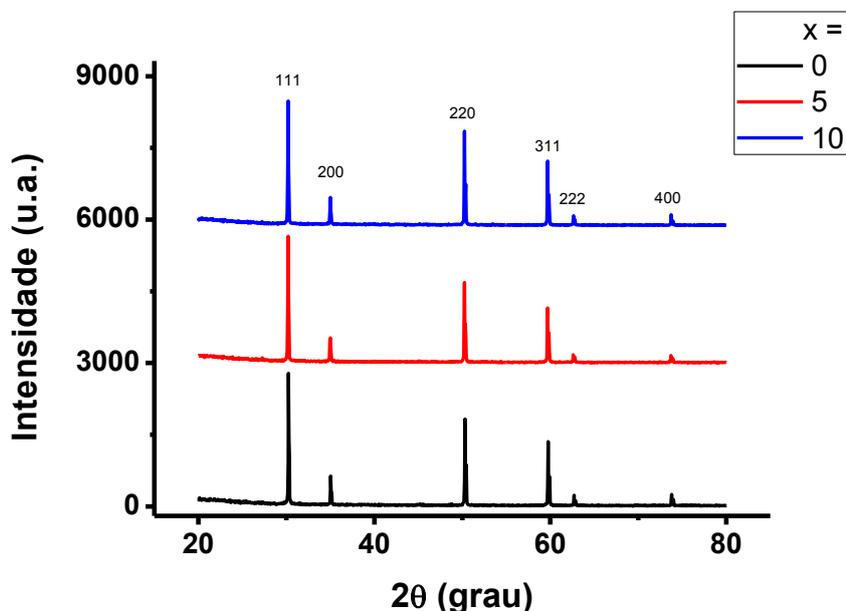


Figura 4 - Difrátogramas de raios X de  $ZrO_2:8 \text{ mol}\% Y_2O_3 + x \text{ peso}\% KI$

Todas as amostras, após sinterizadas, apresentam fase única, cúbica tipo fluorita.

A Figura 5 mostra diagramas de impedância [ $Z''(\omega) \times Z'(\omega)$ ] de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$  sem e com adição de vários teores de KI. Os diagramas foram obtidos a  $320^\circ\text{C}$  na faixa de frequências 10 Hz – 10 MHz. São compostos de dois semicírculos, um a altas frequências, devido a resistividade intragranular (dentro do grão) e outro a baixas frequências, devido a resistividade intergranular (entre os grãos).

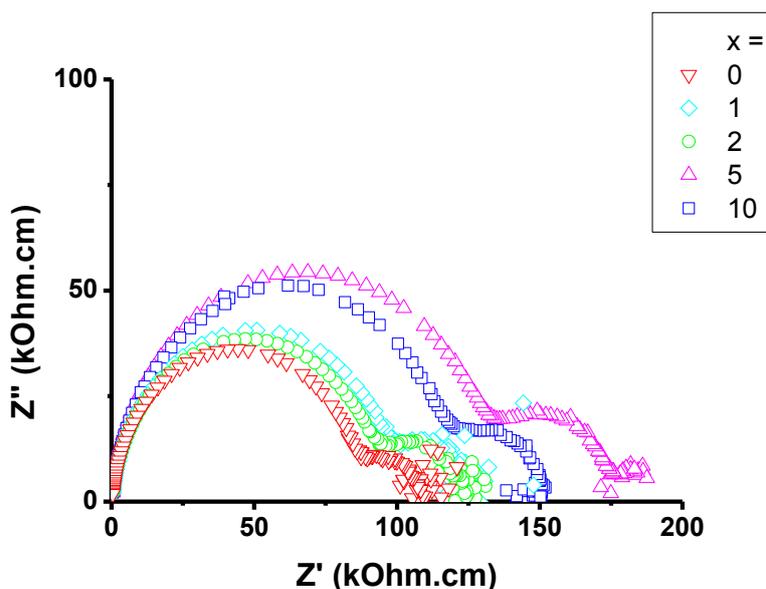
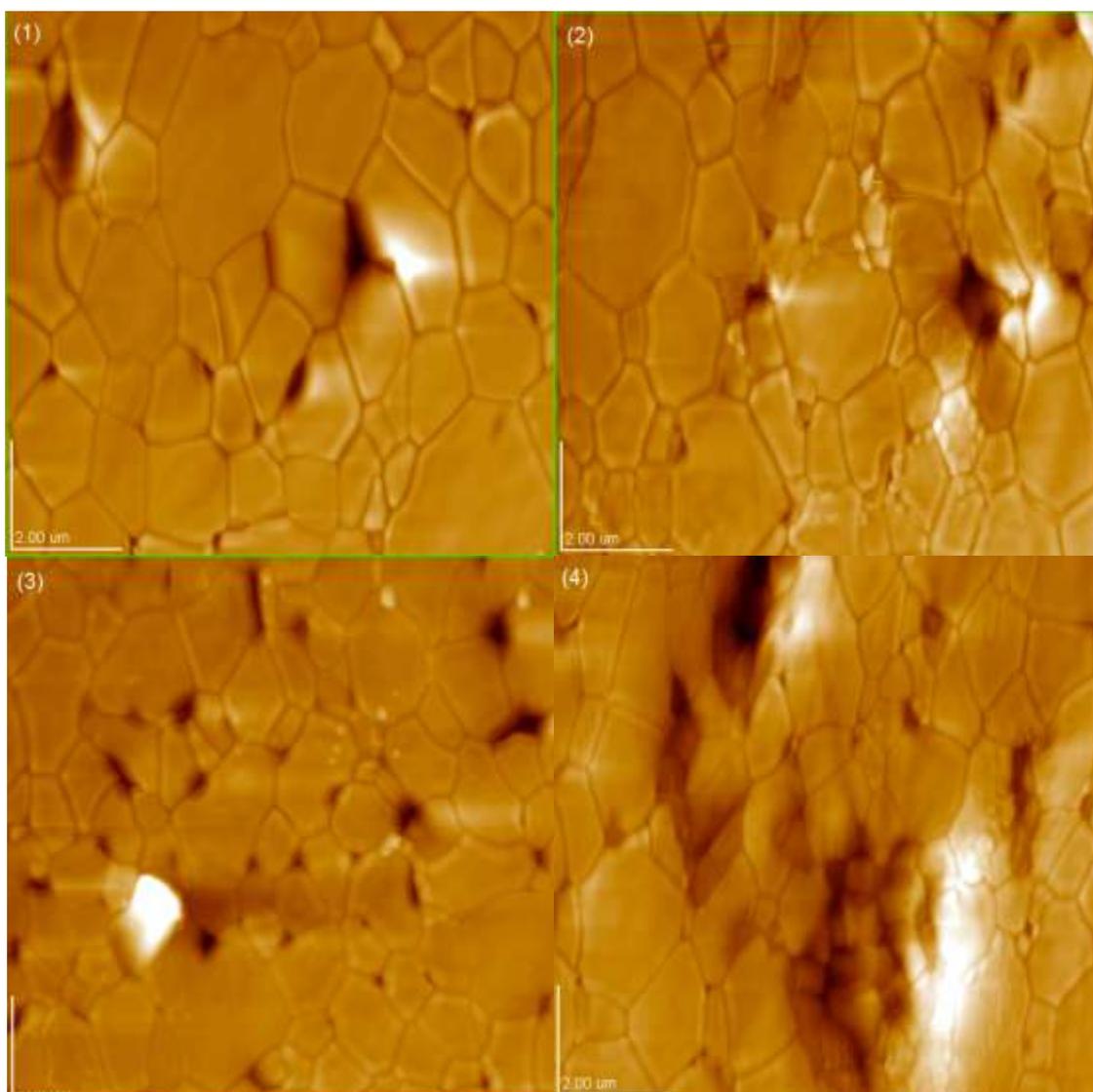


Figura 5 - Diagrama de impedância de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + x \text{ peso\% KI}$  sob medidos a  $320^\circ\text{C}$ .

Tanto a componente da resistividade intragranular quanto a da resistividade intergranular aumentam com o teor de KI adicionado antes da sinterização, na faixa até 5% em peso de KI. Este resultado evidencia que os poros produzidos pela adição de KI podem estar localizados nos grãos e nos contornos de grão.

O método utilizado para observação da morfologia foi a Microscopia de Varredura por Sonda no modo força atômica de contato, com o intuito de verificar, inicialmente, o teor de poros das amostras com diferentes composições iniciais de iodeto de potássio. A figura 6a mostra micrografias de corpos sinterizados de  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + 2 \text{ peso\% KI}$ ,  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + 5 \text{ peso\% KI}$  e  $ZrO_2 : 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 + 10 \text{ peso\% KI}$ , a Figura 6b ilustra micrografias das mesmas amostras, porém as observações foram feitas na parte interna após seccionamento. Para esta análise todas as amostras foram polidas e atacadas termicamente.



**Figura 6a –** Imagens obtidas por microscopia de varredura por sonda ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) da face externa de (1)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (2)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 2 peso% KI (3)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 5 peso% KI e (4)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 10 peso% KI

Uma avaliação preliminar de tamanho de grão mostra que as amostras 1, 2, 3 e 4 tem tamanho médio de grão  $(1,52 \pm 0,60) \mu\text{m}$ ,  $(1,44 \pm 0,63) \mu\text{m}$ ,  $(1,34 \pm 0,50) \mu\text{m}$  e  $(1,32 \pm 0,47) \mu\text{m}$ , respectivamente. O teor de poros é aproximadamente 2,1%, 2,6%, 2,8% e 7,8%.

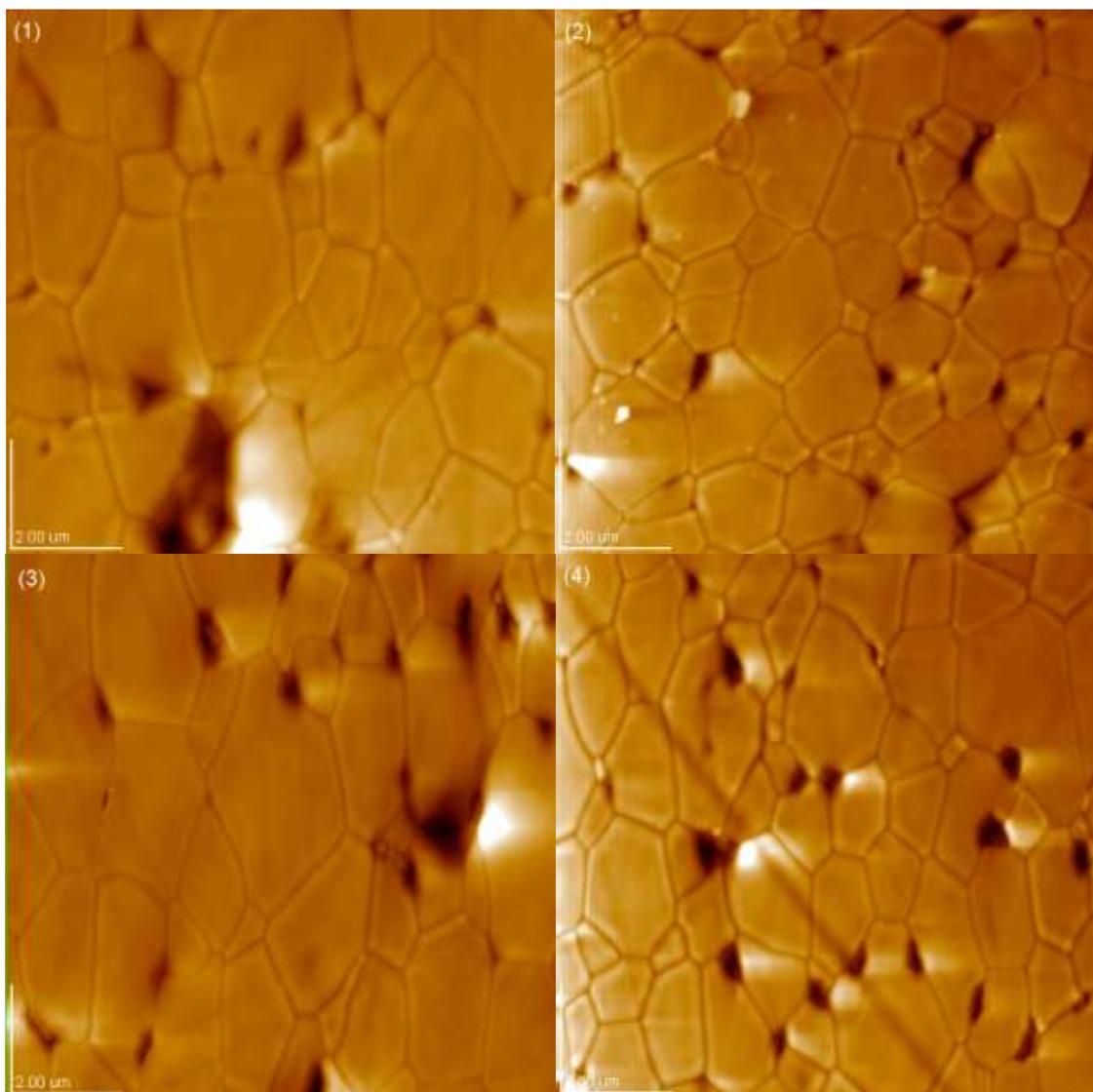


Figura 6b – Imagens obtidas por microscopia de varredura por sonda ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) da face interna de (1)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (2)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 2 peso% KI (3)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 5 peso% KI e (4)  $\text{ZrO}_2$  : 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 10 peso% KI

A mesma análise foi feita nas imagens da face interna e chegou-se aos valores  $(1,71 \pm 0,68) \mu\text{m}$ ,  $(1,58 \pm 0,57) \mu\text{m}$ ,  $(1,36 \pm 0,91) \mu\text{m}$  e  $(1,52 \pm 0,55) \mu\text{m}$  para o tamanho médio de grão das amostras 1, 2, 3 e 4, respectivamente. O teor de poros obtido foi 3,5%, 1,8%, 3,4% e 4,0%.

#### IV – CONCLUSÃO

A análise de fluorescência de raios X mostrou que o aditivo sacrificial KI foi totalmente eliminado após o tratamento térmico de sinterização e a de difração de raios X mostrou que a adição de KI não influenciou a estabilização da fase única da

zircônia. Os diagramas de impedância permitiram avaliar o aumento da resistividade elétrica intergranular e intragranular com o aumento do teor de poros. As imagens de microscopia de varredura por sonda mostraram um aumento do teor de poros intergranular nas amostras em que foi adicionado maior teor do aditivo.

## REFERÊNCIAS

- (1) R. W. Rice, Ceramic Fabrication Technology (Marcel Dekker, New York, USA, 2003).
- (2) J. S. Woyansky, C. E. Scott, W. P. Minnea, Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (1992) 1674.
- (3) L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, Appl. Phys. A 57 (1993) 57.
- (4) X. Guo, Solid State Ionics 81 (1995) 235.
- (5) M. Kleitz, C. Pescher, L. Dessemond: Impedance spectroscopy of microstructure defects and crack characterization, in Science and Technology of Zirconia V, edited by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink, (Technomic Publ. Co., Inc., 1993) p. 593.
- (6) R. Muccillo, J. Mater. Res. 24, 5 (2009) 1980.
- (7) S. de Souza, S. J. Visco, L. C. DeJonghe, J. Electrochem. Soc. 144 (1977) L35.
- (8) T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano, Science 325 (2009) 852.
- (9) E. W. Park, H. Moon, M.-soo Park, S. H. Hyun, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 5537.
- (10) P. Colombo, Science 322 (2008) 381.
- (11) G. Messing, A. J. Stevenson, Science 322 (2008) 382.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA-YTTRIA POROUS CERAMICS WITH ADDITION OF POTASSIUM IODIDE

*Porous zirconia stabilized with 8 mol% of yttria were prepared by adding different amounts of KI followed by its removal upon sintering. The thermal removal was evaluated by thermogravimetric and differential thermal analysis and dilatometric measurements. The samples were prepared and sintered at 1400 °C/2h. All samples were characterized by X-ray diffraction and topographic analysis of polished and thermally etched surface to evaluate pore content. The additive content was evaluated by X-ray fluorescence analysis, showing that KI was removed during sintering. The electrical behavior was analyzed by impedance spectroscopy. The X-*

*ray diffraction analyses show that all samples are single phase, cubic fluorite-type. The impedance diagrams allowed evaluating the increase in intergranular and intragranular resistivity with increasing content of pores.  
(CNEN, CNPq, FAPESP)*

Key-words: zirconia-yttria, porosity, impedance spectroscopy.