

MICROESTRUTURA E REAÇÕES EM CONDUTORES DE ÍONS DE OXIGÊNIO COMPÓSITOS SISTEMA $(Y-TZP)_{1-x}(BICUVOX)_x$

Piva R. H.^{*}, Morelli M.R.

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, km 235, Caixa
Postal 676, 13565-905 - São Carlos - SP

^{*} rogerh.piva@gmail.com

RESUMO

Misturas entre vanadato de bismuto dopado com cobre (BICUVOX) e zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP), foram preparadas, com objetivo de investigar sua compatibilidade microestrutural no desenvolvimento de condutores de íons de oxigênio compósitos, sistema $(Y-TZP)_{1-x}(BICUVOX)_x$. O ângulo de molhamento foi avaliado através de um goniômetro ótico, as fases determinadas por DRX e a microestrutura analisada por MEV/EDS. O BICUVOX apresentou ângulo de molhamento igual à zero (955 °C), no entanto, em temperaturas acima de 800 °C, $VO_{2,5}$ reage com $YO_{1,5}$ para formação de YVO_4 , com consequência na desestabilização da zircônia tetragonal para monoclinica. Considerando estes fatos, o compósito não pode ser produzido usando a molhabilidade do BICUVOX para sinterização por formação de fase líquida. Para inibir a desestabilização da zircônia tetragonal e formação de YVO_4 neste sistema, é necessário que a temperatura de sinterização seja inferior a 800 °C.

Palavras-chave: condutores iônicos, compósitos, Y-TZP, BICUVOX.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas condutoras de íons de oxigênio são utilizadas em dispositivos para importantes aplicações tecnológicas. O desenvolvimento de células a combustível, membranas para separação de oxigênio, sensores de oxigênio e reatores catalíticos, são exemplos de aplicações, em que, a funcionalidade destes dispositivos depende do aprimoramento dos condutores cerâmicos ⁽¹⁾.

Embora os fenômenos envolvendo a condutividade iônica destes materiais sejam relativamente compreendidos, além dos fatores que podem aumentar o

desempenho em condições específicas, são importantes pesquisas no desenvolvimento de condutores iônicos que operem em temperaturas intermediárias, menores ou iguais a 600°C ⁽¹⁾. A razão para a necessidade de operação em temperaturas inferiores as atualmente possíveis, está na sensibilidade do dispositivo a pequenas oscilações, proporcionalmente a velocidade de resposta. Não menos importante, projetos na seleção de materiais compatíveis com a temperatura de operação destes dispositivos seriam facilitados, por ser maior a disponibilidade dos componentes que tenham características necessárias nestas temperaturas.

Os requerimentos para a seleção de um condutor iônico específico, indiferente da aplicação, normalmente são: ser quimicamente estável em atmosferas redutoras e oxidantes, não ter transformações de fases durante a aplicação, possuir condutividade iônica elevada, ser compatível com outros materiais do dispositivo, ter percentual de porosidade menor possível, resistência mecânica elevada, apresentar baixo custo de fabricação ⁽²⁾.

Pelo fato desta série de requerimentos, é pouco provável que uma única família de condutores possibilite o acesso a estas características. Uma possibilidade alternativa à investigação de novos condutores, envolveria o desenvolvimento de condutores de íons de oxigênio compósitos, para obtenção de propriedades nestes materiais que são combinações daquelas apresentadas pelos materiais separadamente.

Duas famílias de condutores iônicos, candidatas para o desenvolvimento de compósitos, por terem propriedades complementares, são os vanadatos de bismuto (BIMEVOX) e a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) ⁽³⁾.

Nos BIMEVOXs, o vanadato de bismuto dopado com cobre (BICUVOX) tem apresentado valores de condutividade iônica de 10^{-1} S.cm⁻¹ em temperaturas de 600 °C ^(4,5). No entanto, é instável quando exposto a atmosferas redutoras, tem elevado coeficiente de dilatação térmica linear, baixas resistência mecânica e tenacidade à fratura ⁽³⁾.

As cerâmicas a base de zircônia estabilizada com ítria são bem conhecidas quanto a suas propriedades mecânicas e elétricas. A zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), tem resistência mecânica a flexão de 1200 MPa e tenacidade à fratura entre 6 a 9 MPa.m^{1/2}, além de ser altamente estável até pressões parciais de oxigênio tão baixas quanto 10^{-20} - 10^{-25} Pa ⁽⁶⁾. Atualmente, a

fase cúbica obtida nas zircônias totalmente estabilizadas é utilizada como condutor em altas temperaturas (800 a 1000°C). Apesar deste fato, a Y-TZP é uma alternativa para condutores iônicos, por ter valores de condutividade superiores à fase cúbica em temperatura intermediária, e como citada, ser mecanicamente superior⁽⁷⁾.

Neste estudo, avaliou-se a efetividade do BICUVOX como aditivo para sinterização por formação de fase líquida e transformações de fases associadas à formação de produtos de reação entre os óxidos constituintes das cerâmicas Y-TZP e BICUVOX.

EXPERIMENTAL

Os compósitos foram preparados com pó comercial de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3 %mol de ítria ($t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$), Tosoh Corp., e vanadato de bismuto dopado com 10 % mol de cobre ($\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$), sintetizado pelo método de fusão de óxidos precursores. São representados por $(\text{Y-TZP})_{1-x}(\text{BICUVOX})_x$, com $x = 0,50$, fração em peso. A formulação foi conformada por prensagem uniaxial com pressão de compactação de 50 MPa em moldes cilíndricos, para obter amostras de 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Para o ensaio de ângulo de contato, utilizou-se um rugosímetro (Digimess 400.200) e um goniômetro (HTM Reetz GmbH DSAHT-12 Krüss), com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A temperatura de sinterização foi de 1000 °C, com taxas de aquecimento/resfriamento de 5 °C.min⁻¹ e tempo de 2 h em atmosfera ambiente. A microestrutura foi observada utilizando microscopia eletrônica de varredura (FEI Inspect S 50). A identificação das fases cristalinas foi feita por difração de raios X (Rigaku Geiger-Flex), utilizando tubo de cobre, radiação Cu K α , em um intervalo de ângulo 2 θ de 5 a 80° com varrimento de 2°.min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão representadas as imagens obtidas através do monitoramento pelo goniômetro ótico. O BICUVOX, sobre uma placa de Y-TZP, com rugosidade média de 0,591 μm , não apresenta início de formação de líquido até 900 °C, no entanto em temperaturas superiores, existe a formação de um suave menisco, 935 °C. A partir de 947 °C, a formação de líquido torna-se mais acentuada, e a fluidez do líquido formado aumenta. Considerando a redução da viscosidade

com a elevação da temperatura, gradualmente torna-se maior a área de espalhamento BICUVOX/Y-TZP. A 955 °C, não há posterior modificação do ângulo de contato e nesta temperatura o ângulo de contato apresenta valor igual a 0°.

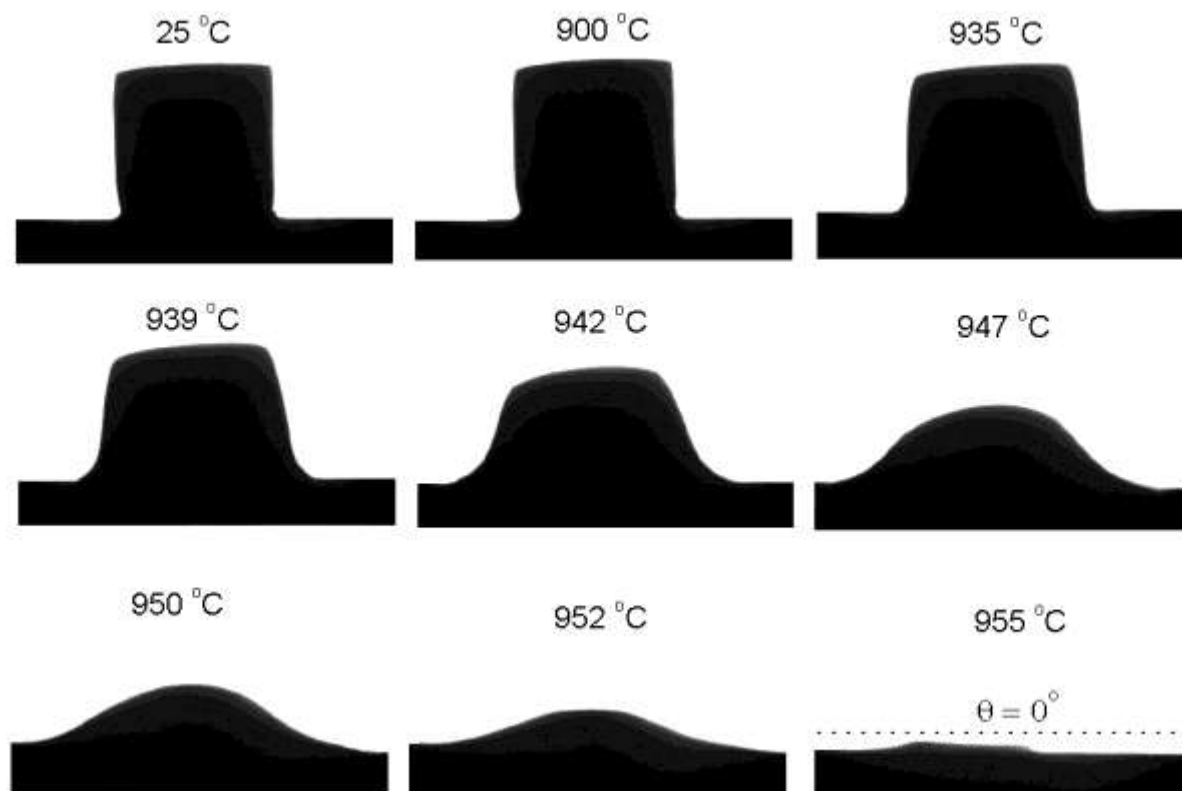


Figura 1: Imagens do ensaio de ângulo de contato.

Considerando apenas o ângulo de contato, o BICUVOX apresenta valores importantes para aditivos para formação de fase líquida. Com o ângulo de contato igual a zero, temos um caso ideal, no qual durante a sinterização, o líquido molha completamente as partículas sólidas, facilitando os processos de rearranjo no estado inicial da sinterização por formação de fase líquida.

No entanto, é importante que as fases originais do compósito sejam conservadas, pois suas propriedades de interesse são deterioradas com reações e transformações de fases nos compósitos.

Considerando a Figura 2, espectros de difração de raios X, a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ é conservada nas condições de sinterização do compósito $(\text{Y-TZP})_{0,50}(\text{BICUVOX})_{0,50}$. No caso da fase $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$, existe uma redução da intensidade de emissão nos picos da fase tetragonal, e um aumento relacionado a

fase monoclinica. Além da transformação da zircônia tetragonal para monoclinica, foi detectado o vanadato de Ítrio (YVO_4) como produto de reação.

Para compreender as reações e transformações entre os óxidos que constituem o compósito, na Figura 3, estão os mapas elementares obtidos por imagens de raios X. Neste Compósito, as regiões ricas em vanádio são as mesmas regiões no qual é observado elevada concentração de Ítrio.

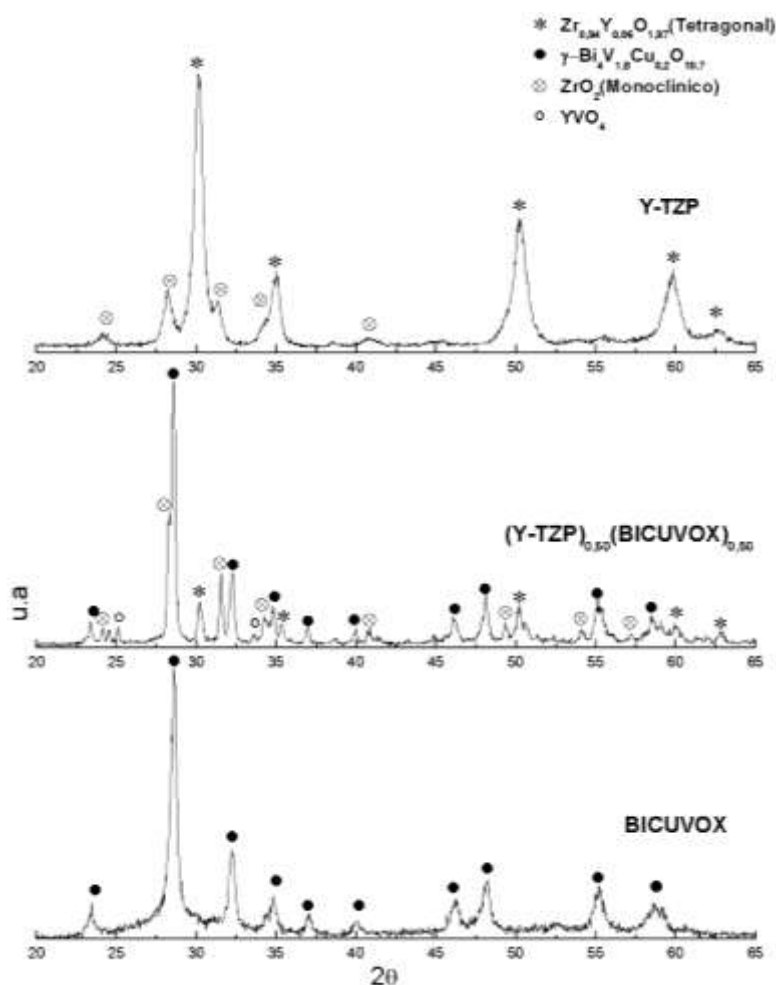


Figura 2: Espectros de difração de raios X, do BICUVOX, $(\text{Y-TZP})_{0,50}(\text{BICUVOX})_{0,50}$ e Y-TZP.



Figura 3: Imagem química elemental, do compósito $(Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50}$.

Estas regiões de alta concentração de V e Y são formadas por pela reação entre $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$ para formação de YVO_4 , detectado por difração de raios X. Na Figura 4, pode ser observado os cristais de vanadato de Ítrio, além do excessivo crescimento dos cristais prismáticos de zircônia monoclinica, chegando a 7 μm de comprimento. A fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, fica preferencialmente localizada entre os cristais de zircônia monoclinica e vanadato de bismuto.

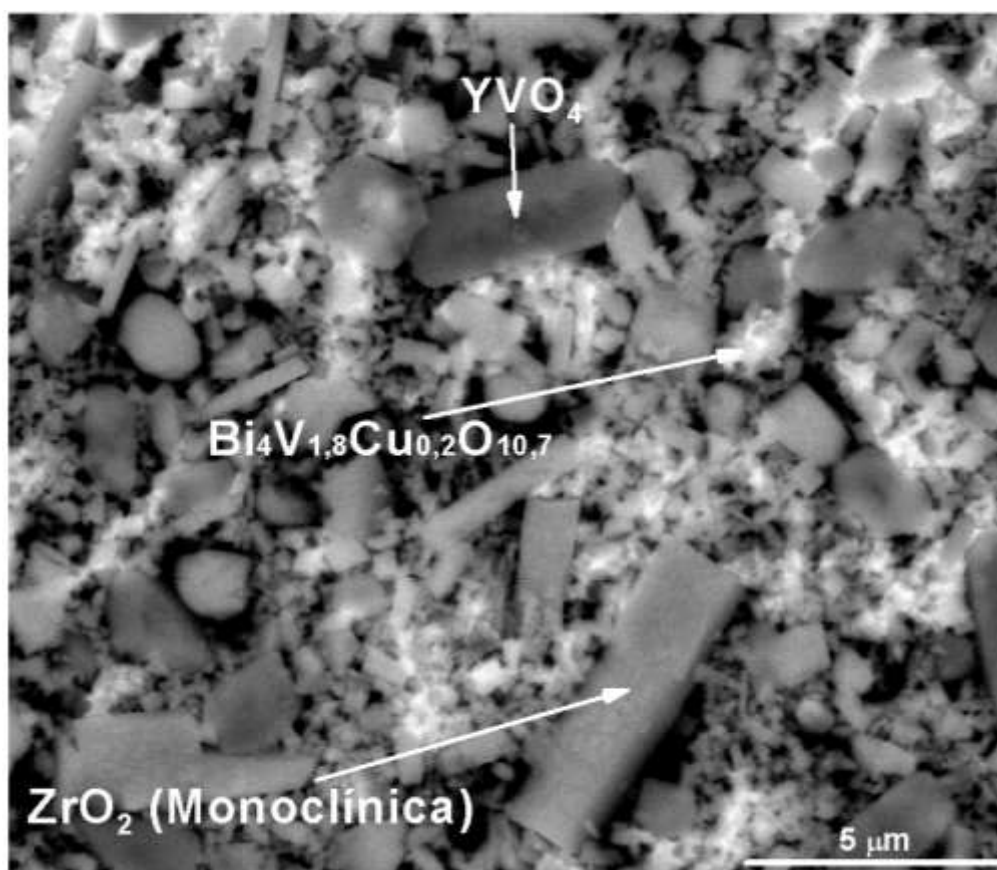
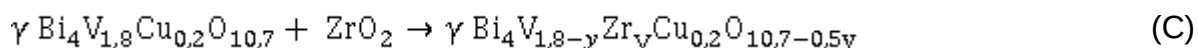
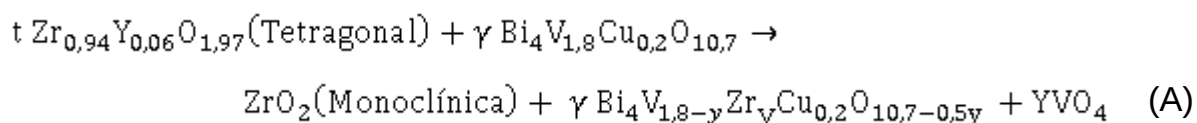


Figura 4 : Micrografia do compósito $(Y-TZP)_{0,50}(BICUVOX)_{0,50}$, demonstrando os produtos de reação .

O mecanismo de transformação de fases e reação pode ser compreendido considerando as reações (A). O Y^{3+} , cátion responsável pela estabilização da zircônia tetragonal, reage com o V^{5+} do composto $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, para formação de YVO_4 . O vanadato de ítrio é termodinamicamente favorável, quando ítria e vanádia reagem (B). Esta reação já tem início a 800 °C ⁽⁸⁾. Como consequência, devido a remoção do cátion estabilizador da estrutura da zircônia tetragonal, esta reação é acompanhada da desestabilização da fase tetragonal para monoclinica.

Outro fato, como observado por difração de raios X, a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, mesmo com perda de vanádio, é estável, não sofrendo decomposição em qualquer outro subóxido, com menor teor de V^{5+} . A estabilidade do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$, mesmo com deficiência de V^{5+} , pode ser compreendido se considerarmos a substituição de posições de vanádio por zircônio. Quando ocorre substituição de $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ (C), temos a formação de um vanadato de bismuto duplamente dopado. A 840 °C, já é possível a formação de vanadato de bismuto dopado com zircônio, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{11-x/2}$ ⁽⁹⁾. Fato que explica a não dissociação do $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ com perda de vanádio.



CONCLUSÕES

Embora o $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ tenha ângulo de contato igual à zero a 955 °C, característica ideal para um aditivo formador de fase líquida, seu uso nesta temperatura resultará em desestabilização da zircônia tetragonal e reação entre $\text{YO}_{1,5}$ e $\text{VO}_{2,5}$. Para que seja minimizada esta reação entre fases, e o compósito seja constituído apenas por $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ e $t\text{-Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{O}_{1,97}$, é importante que a temperatura de sinterização não ultrapasse 800 °C. Acima desta temperatura ocorre formação de YVO_4 , $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1,8-y}\text{Zr}_y\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7-0,5y}$ e transformação de ZrO_2 tetragonal→monoclínica. Estas reações irão reduzir as propriedades projetadas e previstas pela adição das fases inicialmente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o CNPq pelo apoio financeiro ao desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] H. BIZ, Processamento e caracterização de condutores de íons de O^{2-} a partir de cerâmicas BIMEVOX. 2005, 151 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, PPGCEM, São Paulo.
- [2] N.Q. Minh, Science and technology of zirconia V, S.P.S. Badwal, M.J.Bannister, R.H.J. Hannink (eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993.
- [3] M. H. PAYDAR, A. M. HADIAN, K. SHIMANOE, N. YAMAZOE, Microstructure, mechanical properties and ionic conductivity of BICUVOX - ZrO_2 composite solid electrolytes. J. Mater. Sci., v.37, p.2273-2278 2002.
- [4] I. ABRAHAMS, A. J. BUSH, F. KROK, G. E. HAWKES, K. D. SALES, P. THORNTON, W. BOGUSZ, Effects of preparation parameters on oxygen stoichiometry in $Bi_4V_2O_{11-\delta}$. J. Mater. Chem. v.8, n.5, p.1213-1217, 1998.
- [5] S.C. MAESTRELLI, Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas do tipo BIMEVOX. 2000, 117 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, PPGCEM, São Paulo.
- [6] S. SOMIYA, N. YAMAMOTO, H. YANAGIDA, Science and technology of zirconia III, (eds.), American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
- [7] W. WEPPNER, Tetragonal zirconia polycrystals - a high performance solid oxygen ion conductor. Solid State Ionics. v.52, p.15-21, 1992.
- [8] W. HERTL, Vanadia reactions with yttria stabilized zirconia. J. Appl. Phys, v.63, p.5514-5520, 1988.
- [9] F. KROK, I. ABRAHAMS, W. WROBEL, S.C.M. CHAN, M. MALYS, W. BOGUSZ, J.R. DYGAAS, Phase stability, structure and electrical conductivity in the system $Bi_2Zr_xV_{1-x}O_{5.5-(x/2)+\delta}$. Solid State Ionics. v.154, p. 511-516, 2002.

MICROSTRUCTURE AND REACTIONS IN COMPOSITES OXYGEN IONS CONDUCTORS SYSTEM $(Y-TZP)_{1-x}(BICUVOX)_x$

ABSTRACT

Mixtures of bismuth vanadate doped with copper (BICUVOX.1) and yttria stabilized tetragonal zirconia (3Y-TZP), were prepared in order to investigate the microstructural compatibility for development of oxygen ion conductors composite system $(Y-TZP)_{1-x}(BICUVOX)_x$. The wetting angle was measured using a goniometer optical, phases determined by XRD, and the microstructure analyzed by SEM/EDS.

The BICUVOX.1 presented wetting angle equal to zero (955 °C), however, at temperatures above 800 °C, $\text{VO}_{2.5}$ reacts with $\text{YO}_{1.5}$, forming YVO_4 , which result in destabilization of the tetragonal zirconia to monoclinic. Considering these facts, the composite can be produced using the wettability of BICUVOX for sintering by forming the liquid phase, however, to inhibit destabilization of the tetragonal zirconia and YVO_4 formation, is necessary that the sintering temperature is lower than 800 °C.

Keywords: ion conductors, composites, 3Y-TZP, BICUVOX.1.