

Densificação, tamanho de grãos e condutividade elétrica da céria-samária

(Densification, grain size and electrical conductivity of samaria-doped ceria)

S. L. Reis, E. N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, R. do Matão, Travessa R, 400,
Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-000
shirley.reis@usp.br; enavarro@usp.br;

Resumo

A céria contendo 20% mol samária é um eletrólito sólido proposto para uso em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias (~500 a 700 °C), devido sua alta condutividade iônica. Um dos fatores limitantes para isto é sua relativamente baixa sinterabilidade. Neste trabalho foram utilizados dois métodos alternativos de sinterização com a finalidade de obter amostras densas, microestrutura homogênea e tamanho de grãos controlado. Outro objetivo foi relacionar os efeitos observados na microestrutura e na densificação com a condutividade elétrica das amostras sinterizadas. Para isto foi utilizada a $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ comercial, conformada uniaxial e isostaticamente, e sinterizada ao ar. As amostras sinterizadas foram analisadas por diversas técnicas. Resultados de medidas da densidade aparente revelaram que ambos os métodos são eficazes para a obtenção de cerâmicas com densidade relativa superior a 92%. A condutividade elétrica dos grãos e dos contornos de grão são também similares nas diversas amostras estudadas, apesar dos tamanhos dos grãos serem diferentes.

Palavras-chave: densificação, tamanho de grão, condutividade elétrica, céria-samária.

Abstract

Ceria containing 20 mol% samaria is a solid electrolyte with potential application in solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures (~500 to 700 °C) due to its high ionic conductivity. One of the main concerns related to this solid electrolyte is the relatively low sinterability. In this work, two alternative sintering methods were used to obtain ceramic samples with high density, homogeneous microstructure and controlled grain size. Other purpose of this work was to correlate the observed effects in the microstructure and densification with the electrical conductivity of sintered samples. Commercial $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ was used as starting material. The consolidation was accomplished by uniaxial and isopressing followed by sintering in air. Several techniques were used for sample characterization. Apparent density results revealed that both sintering methods were able to produce samples with relative density higher than 92%. The electrical conductivity of grains and grain boundaries were similar in these samples, although different grain sizes were obtained.

Keywords: densification, grain size, electrical conductivity, samaria-doped ceria.

INTRODUÇÃO

Soluções sólidas de céria contendo terras raras, principalmente gadolínio e samário, têm sido muito estudadas nos últimos anos para aplicação em células a combustível de óxido sólido (SOFC), tanto como eletrólito sólido como

componente de eletrodos. Essas soluções sólidas apresentam alta condutividade iônica a temperaturas intermediárias (500 a 750 °C) possibilitando reduzir a temperatura de operação, e resultando em redução do custo deste dispositivo [1].

A céria-samária é um dos principais candidatos para uso como eletrólito sólido em SOFC devido sua

Tabela I - Resultados de densificação obtidos para a $(CeO_2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$ de acordo com o método de síntese.
[Table I - Results on densification of $(CeO_2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$ prepared by several methods.]

Técnica de síntese	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)	Densidade relativa (%)	Referência
Co-precipitação	1550	3	>90	2
Co-precipitação	1300	4	97	3
Hidrotérmica	1400	10	95	4
Sol-gel	1400	10	95	5
Combustão	1300	10	95	6
Co-precipitação	1400	5	97	7

comparativamente alta condutividade iônica. Um dos principais problemas associados com os eletrólitos sólidos à base de céria é a facilidade de redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} em atmosferas redutoras e altas temperaturas. Outro fator limitante é a dificuldade em obter cerâmicas densas, mesmo com tratamentos térmicos em altas temperaturas e empregando pós sintetizados quimicamente, como exemplificam os dados listados na Tabela I.

A diminuição na temperatura de operação de uma célula a combustível para ~ 500 °C pode ser suficiente para minimizar, ou até mesmo eliminar, a reação de redução da céria em atmosferas redutoras [8]. Assim, persistem os esforços no sentido de melhorar sua sinterabilidade. As abordagens mais comuns, neste caso, são a otimização da síntese de pós ultrafinos e o emprego de aditivos de sinterização. Outra possibilidade, pouco explorada, é a utilização de métodos de sinterização diferentes do convencional.

Esposito e Traversa [9] fizeram uso da sinterização rápida em pós sintetizados pelo método da co-precipitação obtendo alta densificação ($\sim 96\%$ da densidade teórica) e tamanho médio de grãos de 150 nm após sinterização a 1300-1400 °C. Bellino [10] e Anselmi-Tamburini [11] utilizaram a técnica de sinterização por descarga de plasma (“spark plasma sintering”) e também obtiveram densidades relativas entre 92% e 98% e tamanho médio de grãos inferiores a 100 nm. Estas técnicas, entretanto, têm restrito potencial para aplicações tecnológicas.

Recentemente, Chen e Wang [12] mostraram que cerâmicas densas podem ser obtidas por um processo por eles denominado sinterização em duas etapas (“Two Step Sintering”, TSS), que tem como premissa a obtenção de cerâmicas densas e com tamanho de grãos reduzidos, porque suprime o crescimento de grãos que ocorre no estágio final de sinterização. Segundo os autores, a eficácia da densificação neste caso se deve à supressão da migração dos contornos de grão ao mesmo tempo em que é mantida a difusão via contornos de grão. Para que o processo seja otimizado os autores mostraram que uma densidade relativa em torno de 75% deve ser obtida na primeira etapa de sinterização quando esta se processa por reações em estado sólido, e 85% para sinterizações que ocorrem na presença de fase líquida [13]. Este método de sinterização em duas etapas foi utilizado por alguns pesquisadores para materiais diversos tais como, Al_2O_3 , ZnO, $BaTiO_3$ e Si_3N_4 , dentre outros [14-23]. Para a céria contendo gadolína os resultados da sinterização em duas etapas mostraram ser possível obter cerca 92% da densidade teórica e grãos com tamanho sub-micrométrico [24].

Na literatura científica é também possível encontrar alguns trabalhos nos quais um método não tão recente, mas também denominado sinterização em duas etapas foi utilizado com a finalidade de obter melhor homogeneidade na microestrutura de poros antes da sinterização. Esse método tradicional de sinterização em duas etapas (TSS-t) foi empregado com sucesso na sinterização do MgO, ZnO e Al_2O_3 [25-27]. No caso específico da alumina foi mostrado

que, após a primeira etapa de sinterização a 800 °C por 50 h, a microestrutura dos compactos apresentou maior uniformidade no tamanho e na distribuição da porosidade, quando comparada com a microestrutura original. Após a segunda etapa de sinterização a 1450 °C houve também homogeneização da microestrutura, e os compactos atingiram alta densidade relativa (99%), tamanho de grão relativamente pequeno ($\sim 1,2$ μm) e distribuição estreita de tamanho.

Após a sinterização, independentemente do método utilizado, as cerâmicas policristalinas são basicamente constituídas por grãos e interfaces. Há muito é sabido que as interfaces entre diferentes grãos e fases são importantes na determinação de muitas propriedades dos materiais cerâmicos. As interfaces constituem imperfeições bi-dimensionais com propriedades próprias, tais como composição, orientação e estrutura [28]. Numa cerâmica policristalina, diferentes tipos de interface podem coexistir em decorrência dos diversos tipos de defeitos possíveis (fases secundárias, microdomínios, inclusões, segregação de dopantes e constituintes majoritários, porosidade etc). Do ponto de vista das propriedades elétricas, as interfaces são regiões muito importantes, que podem até definir o comportamento dos materiais. Para o caso específico dos condutores de íons oxigênio, como a céria contendo aditivos, as interfaces exercem papel fundamental no bloqueio aos portadores de carga resultando em diminuição da condutividade elétrica. Por essa razão, a relação entre microestrutura e condutividade elétrica continua sendo muito estudada.

Neste trabalho, a densificação, o tamanho de grãos e a condutividade elétrica da solução sólida de céria contendo 20% mol samária comercial foram estudados visando entender a importância dos métodos de sinterização em duas etapas nestas propriedades.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como material de partida foi utilizada a solução sólida céria-samária comercial ($Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, Fuel Cell Materials), com área de superfície específica 36,1 $m^2.g^{-1}$.

A elaboração dos corpos de prova foi realizada por compactação uniaxial seguida de isostática a frio (~ 140 MPa).

As amostras foram sinterizadas utilizando o processo de sinterização em duas etapas (TSS) e sinterização em duas etapas tradicional (TSS-t). A taxa de aquecimento foi de 2 °C.min⁻¹ e a de resfriamento de 10 °C.min⁻¹. Valores superiores para as taxas de aquecimento e resfriamento resultaram em formação de trincas e microtrincas nas amostras. No método de sinterização em duas etapas a amostra é inicialmente conduzida a uma alta temperatura (T_1) na qual permanece por um tempo (t_1) pequeno ou nulo sendo, em seguida, resfriada rapidamente até uma temperatura (T_2) na qual permanece por um tempo específico (t_2), em geral, mais longo que t_1 . O perfil temperatura-tempo deste método é esquematizado na Fig.

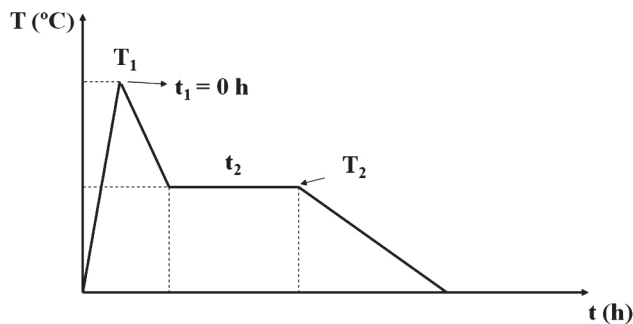


Figura 1: Representação do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização em duas etapas.

[Figure 1: Representation of the time-temperature profile for two-stage sintering.]

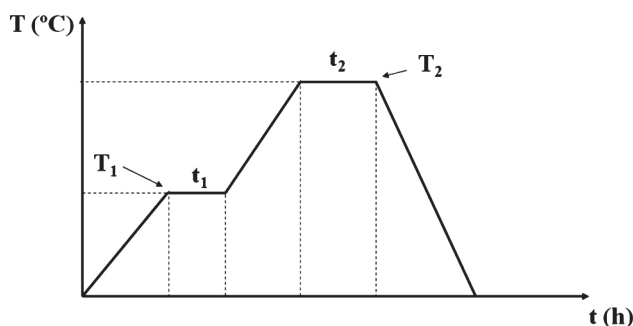


Figura 2: Representação do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização em duas etapas tradicional.

[Figure 2: Representation of the time-temperature profile for traditional two-stage sintering.]

1. Neste trabalho o tempo t_1 foi sempre igual a 0 h, ou seja, as amostras foram aquecidas até T_1 e imediatamente resfriadas até T_2 .

Na sinterização em duas etapas tradicional, a amostra é conduzida à temperatura (T_1), na qual permanece por tempo específico (t_1) sendo, em seguida, aquecida até a temperatura (T_2) permanecendo por um tempo também específico (t_2). Na Fig. 2 está esquematizado o perfil temperatura-tempo neste caso. O tempo t_1 e a temperatura T_2 foram fixados em 1 h e 1450 °C, respectivamente.

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade aparente pelo método de imersão em água utilizando o princípio de Arquimedes. Para o cálculo da densidade relativa foi utilizada a densidade teórica (7,14 g.cm⁻³) da ficha JCPDF #28792. A dilatometria foi utilizada para estudo da retração linear (Setaram, Labsys) até 1400 °C, em atmosfera estática de ar sintético. Observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30), e medidas da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância foram também feitas para a caracterização das amostras. Para as medidas elétricas, eletrodos de prata foram aplicados por pintura, seguido de cura da resina. As medidas foram realizadas num analisador de impedância (HP 4192A) com tensão aplicada de 100 mV, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Retração linear e densidade

A Fig. 3 mostra a retração linear da céria-samária durante o ciclo de aquecimento/resfriamento realizado num dilatômetro, e a derivada da curva de aquecimento.

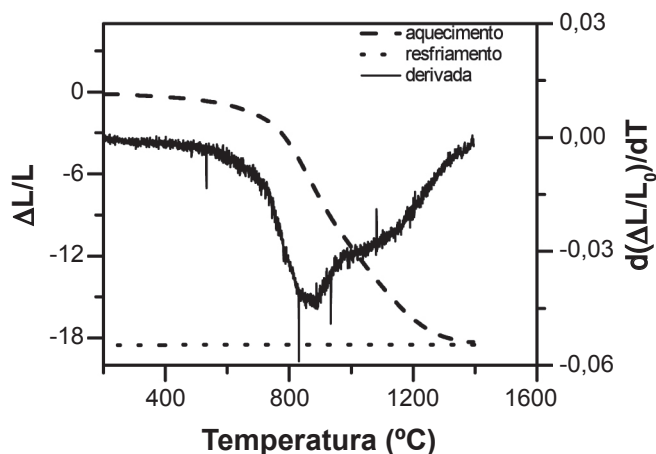


Figura 3: Retração linear da $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ durante o aquecimento e resfriamento, e curva da taxa de retração linear.

[Figure 3: Linear shrinkage curve of $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ during heating and cooling and linear shrinkage rate curve.]

A retração total obtida até 1400 °C foi de ~ 18%. A temperatura inicial de retração foi de ~ 690 °C e a temperatura final de ~ 1260 °C. Não foi observada variação significativa da retração linear durante o resfriamento, como esperado, pois não ocorre transformação de fase ou outros fenômenos nesta faixa de temperatura.

A taxa de retração foi obtida com a derivada da curva, que mostra dois pontos de inflexão a ~ 884 °C e ~ 1014 °C. Como mencionado acima, a céria-samária não apresenta transformação de fase nesta faixa de temperatura, então, é possível que esta segunda mudança de inclinação esteja relacionada com alterações no mecanismo de sinterização. A temperatura na qual o compacto atinge 75% da densidade teórica é 1016 °C.

Neste trabalho procurou-se obter amostras densas e com tamanhos de grãos uniformes. Para isso, foram realizadas diversas sinterizações dos compactos onde, num primeiro momento, o objetivo era obter compactos densos variando as condições de temperatura e tempo na sinterização. Os resultados são listados na Tabela II.

A temperatura T_1 onde a densidade atingida corresponde a 75% da densidade teórica é pouco superior àquela obtida por dilatometria. Em seguida, procurou-se determinar a temperatura (T_2) e o tempo (t_2) do segundo patamar. Como mostram os resultados da Tabela II, não ocorreu aumento considerável na densidade dos compactos para T_2 igual a 980 e 1000 °C mesmo com o aumento do tempo t_2 até 24 h. Este resultado pode ser uma consequência das taxas de aquecimento e resfriamento empregadas. No método da

Tabela II - Valores de densidade relativa da $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sinterizada pelo método de duas etapas (TSS).
 [Table II - Relative density values of $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sintered by the two-stage method (TSS).]

Temperatura/ Tempo (°C/h)	Densidade relativa (%)	Temperatura/ Tempo (°C/h)	Densidade relativa (%)
1030/0	75,1 ± 1,2	1300/0	89,5 ± 0,6
1030/0 + 980/2	76,3 ± 0,8	1300/0 + 1050/5	91,8 ± 0,6
1030/0 + 980/5	77,2 ± 0,9	1300/0 + 1200/5	92,1 ± 0,6
1030/0 + 1000/5	79,0 ± 0,8	1300/0 + 1250/5	93,2 ± 0,5
1030/0 + 1000/10	79,7 ± 0,8	1300/0 + 1250/10	94,4 ± 0,5
1030/0 + 1000/24	81,8 ± 1,0	1300/0 + 1275/5	94,0 ± 0,6
1050/0 + 1000/2	77,9 ± 1,2	1450/0	93,6 ± 0,6
1070/0 + 1000/2	78,9 ± 0,7	1450/0 + 1200/5	94,3 ± 0,7
1070/0 + 1000/10	79,8 ± 1,2	1450/0 + 1350/5	95,8 ± 0,6
1100/0 + 1070/5	84,0 ± 1,2	1450/0 + 1400/5	95,7 ± 0,8
1200/0 + 1050/5	88,2 ± 0,8	1450/0 + 1425/5	98,2 ± 0,7

sinterização em duas etapas, originalmente proposto, estas devem ser mais elevadas para que os compactos atinjam a temperatura de patamar isotérmico, (T_2), sem diminuição considerável da área de superfície específica. Contudo, Esposito e Traversa [9] não observaram diferença na microestrutura e densificação de amostras de céria contendo gadolínio sinterizadas com taxas de aquecimento entre 5 e 20 °C.min⁻¹.

A partir desses primeiros resultados, a temperatura T_1 foi gradativamente aumentada até 1450 °C. Somente a partir de T_1 igual a 1300 °C foi possível obter densidades relativas superiores a 92%, após o segundo patamar. Esse valor de densidade relativa é considerado um limite para os condutores de íons oxigênio, uma vez que para valores superiores não há difusão do oxigênio molecular na estrutura permanecendo apenas a difusão do íon oxigênio.

O aumento da temperatura T_1 de 1300 para 1450 °C proporcionou um aumento de ~ 5% na densidade relativa. Observa-se que para $T_1 = 1300$ °C e $T_1 = 1450$ °C a densidade relativa sempre aumenta com T_2 , apesar deste ser pequeno (~ 2%) para $T_1 = 1300$ °C e (< 5%) para $T_1 = 1450$ °C.

Os resultados de densidade mais significativos obtidos

para as amostras sinterizadas pelo método tradicional, TSS-t, são listados na Tabela III.

Dentre as condições estudadas, uma das que resultou em maior densificação foi com o primeiro patamar de 1100 °C por 1 h seguido se 1450 °C por 5 h.

De forma geral, os resultados de densidade mostraram que o método de sinterização em duas etapas (TSS) não é mais eficaz que o método tradicional (TSS-t).

Microestrutura

Por meio da observação de amostras por microscopia eletrônica de varredura foram determinados os valores de tamanho médio de grãos para diferentes condições de sinterização, pelo método dos interceptos.

A Fig. 4 mostra micrografias obtidas para amostras sinterizadas pelo método em duas etapas (TSS) nas condições: $T_1 = 1300$ °C, em temperaturas $T_2 = 1250$ °C (a) e 1275 °C (b), com tempo de patamar $t_2 = 5$ h.

Para a amostra sinterizada na temperatura $T_2 = 1250$ °C (Fig. 4a) é possível observar fração considerável de porosidade e grãos sub-micrométricos. Com o aumento de 25 °C na temperatura T_2 (Fig. 4b), a porosidade diminui de forma substancial e ocorre crescimento dos grãos, mas o tamanho médio ainda é sub-micrométrico.

A Fig. 5 mostra micrografias obtidas para amostras sinterizadas a $T_1 = 1450$ °C (a), e pelo método TSS na temperatura $T_1 = 1450$ °C com $T_2 = 1300$ °C (b) e 1400 °C (c), com tempo t_2 , igual a 5 h.

Para $T_1 = 1450$ °C (Fig. 5a) os grãos são sub-micrométricos e existe uma porosidade que diminui com $T_2 = 1300$ °C (Fig. 5b) e 1400 °C (Fig. 5c), embora persista ainda porosidade residual. Para um aumento de 100 °C na temperatura T_2 o aspecto mais relevante é o aumento do tamanho dos grãos.

Para comparar o tamanho dos grãos das amostras por sinterização em duas etapas (TSS) e sinterização em duas etapas tradicional (TSS-t), também foram feitas observações por microscopia eletrônica de varredura destas últimas amostras. A Fig. 6 mostra micrografias obtidas para amostras

Tabela III - Valores de densidade relativa da $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sinterizada pelo método de duas etapas tradicional (TSS-t).
 [Table III - Values of relative density of $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ sintered by the traditional two-stage method (TSS-t).]

Temperatura / Tempo (°C/h)	Densidade relativa (%)
1000/1 + 1450/5	93,7 ± 1,2
1100/1 + 1450/0	91,6 ± 0,9
1100/1 + 1450/1	91,7 ± 0,7
1100/1 + 1450/2	93,4 ± 0,6
1100/1 + 1450/5	95,4 ± 1,2
1200/1 + 1450/5	95,1 ± 1,2
1250/1 + 1450/5	94,4 ± 1,0

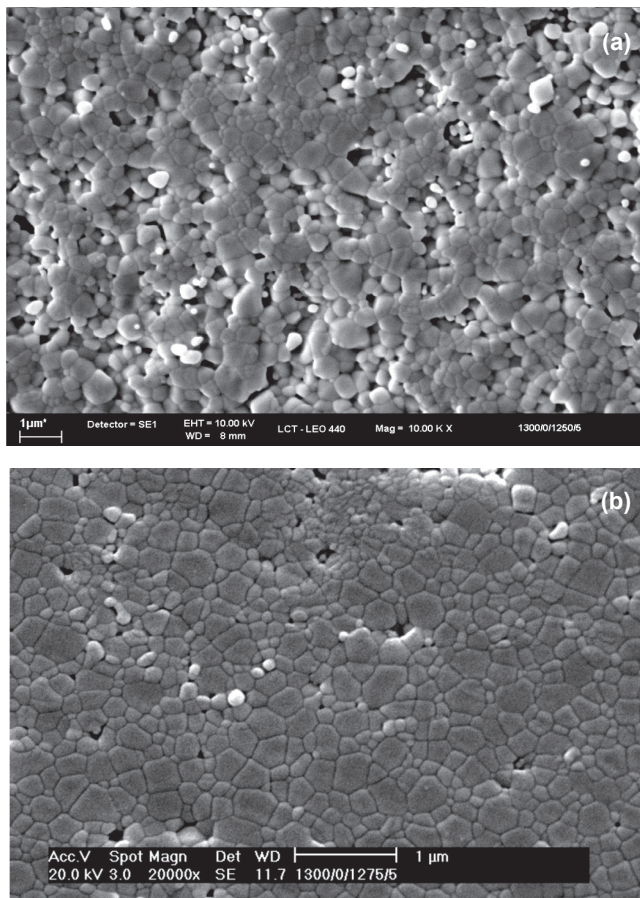


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras sinterizadas em duas etapas (TSS) na temperatura $T_1 = 1300$ °C em diferentes temperaturas T_2 : a) 1250 °C e b) 1275 °C, por tempo $t_2 = 5$ h.

[Figure 4: Scanning electron microscopy micrographs of samples sintered by the two-stage process. $T_1 = 1300$ °C and T_2 : a) 1250 °C, b) 1275 °C. $t_2 = 5$ h.]

sinterizadas pelo processo de sinterização em duas etapas tradicional na temperatura $T_1 = 1100$ °C e segundo patamar $T_2 = 1450$ °C com tempos $t_2 = 1$ h (Fig. 6a) e 5 h (Fig. 6b).

Para $t_2 = 1$ h observam-se grãos micrométricos e pouca porosidade, que se torna praticamente desprezível para $t_2 = 5$ h. Com o aumento de t_2 ocorreu um crescimento no tamanho médio de grãos que foi superior àquele obtido para as amostras sinterizadas pelo método não-tradicional.

A Fig. 7 mostra, como exemplo, histogramas obtidos na análise da distribuição de tamanho de grãos para as amostras sinterizadas por ambos os métodos.

Para todas as amostras analisadas a população de grãos foi de aproximadamente 1000.

Na Tabela IV são listados os valores de tamanho médio de grãos determinados para as diferentes amostras. DV é o desvio padrão e mede a dispersão do tamanho médio de grãos.

Observa-se que para $T_1 = 1300$ °C, não há aumento considerável no tamanho médio de grãos após o patamar isotérmico. Os valores de tamanho médio de grãos após $T_1 = 1450$ °C e após $T_1 = 1450$ °C seguido de $T_2 = 1300$ °C

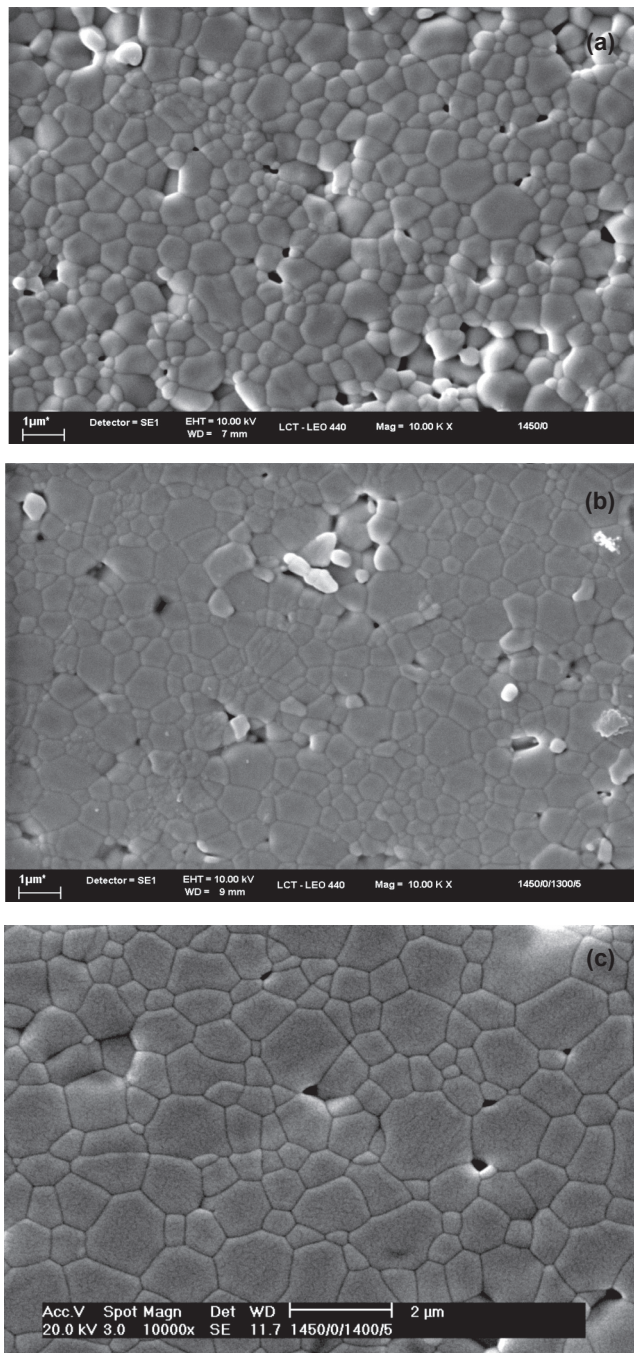


Figura 5: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras sinterizadas a 1450 °C (a) e sinterizadas em duas etapas com $T_1 = 1450$ °C em diferentes temperaturas T_2 : b) 1300 °C e c) 1400 °C, por tempo $t_2 = 5$ h.

[Figure 5: Scanning electron microscopy micrographs of samples sintered at 1450 °C and by the two-stage method at $T_1 = 1450$ °C and $T_2 =$ b) 1300 °C and c) 1400 °C, for $t_2 = 5$ h.]

por $t_2 = 5$ h são essencialmente iguais mostrando que, para estas condições, não há crescimento de grãos na etapa final de sinterização.

No caso da sinterização em duas etapas tradicional, ocorre aumento no tamanho médio de grãos com o aumento do tempo do segundo patamar, como esperado.

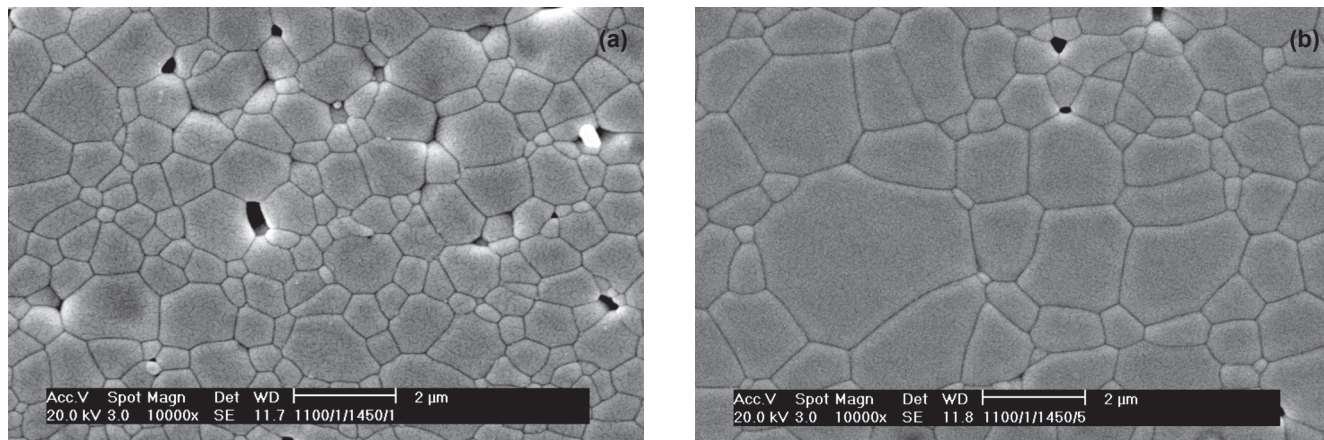


Figura 6: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras sinterizadas pelo processo em duas etapas tradicional na temperatura $T_1=1100\text{ °C}$ e $T_2=1450\text{ °C}$ em diferentes tempos t_2 : a) 1 h e b) 5 h.

[Figure 6: Scanning electron microscopy micrographs of samples sintered by the traditional two-stage method at $T_1=1100\text{ °C}$ and $T_2=1450\text{ °C}$ for times $t_2 = a) 1\text{ h}$ and b) 5 h .]

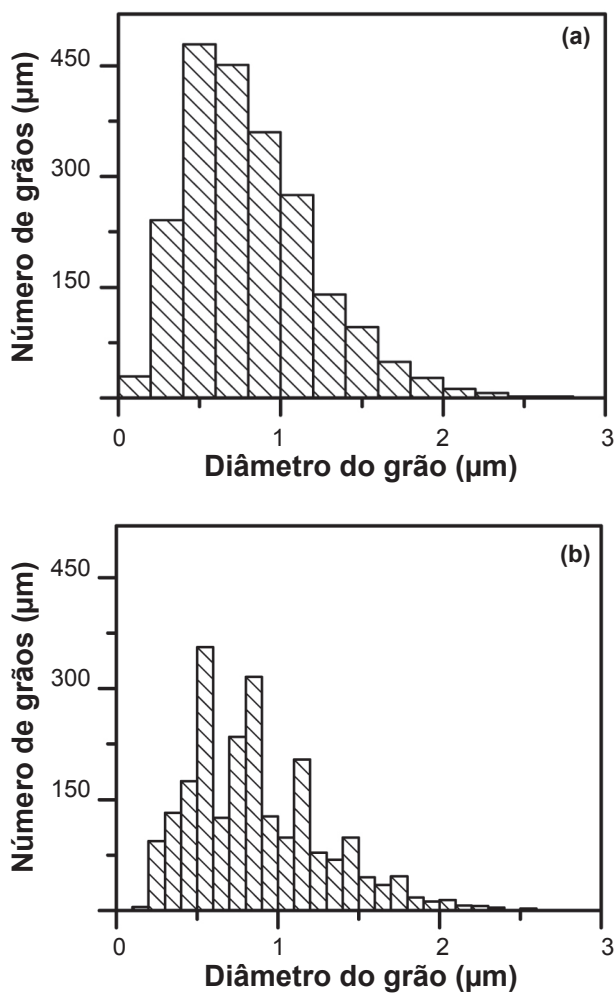


Figura 7: Histogramas da distribuição de tamanho de grãos das amostras sinterizadas pelos métodos (a) TSS ($T_1 = 1450\text{ °C}$ e $T_2 = 1300\text{ °C}$, $t_2 = 5\text{ h}$) e (b) TSS-t ($T_1 = 1100\text{ °C}$ e $T_2 = 1450\text{ °C}$, $t_2 = 1\text{ h}$). [Figure 7: Histograms of grain size distribution of samples sintered by (a) TSS ($T_1 = 1450\text{ °C}$ e $T_2 = 1300\text{ °C}$, $t_2 = 5\text{ h}$) and (b) TSS-t ($T_1 = 1100\text{ °C}$ e $T_2 = 1450\text{ °C}$, $t_2 = 1\text{ h}$) methods.]

Tabela IV - Tamanho médio de grão para as amostras sinterizadas pelo método TSS com $T_1 = 1300\text{ °C}$ e $T_1 = 1450\text{ °C}$ em diferentes temperaturas T_2 e t_2 , e amostras sinterizadas pelo método TSS-t com $T_1 = 1100\text{ °C}$ e $T_2 = 1450\text{ °C}$ em diferentes tempos t_2 . DV = dispersão no valor do tamanho de grão.

[Table IV - Average grain size of samples sintered by the TSS method with $T_1 = 1300\text{ °C}$ and $T_1 = 1450\text{ °C}$, and different T_2 and t_2 , and for samples sintered by the TSS-t method with $T_1 = 1100\text{ °C}$ and $T_2 = 1450\text{ °C}$ for several t_2 . SD = dispersion of the average grain size.]

Temperatura / Tempo (°C/h)	Tamanho médio de grão (μm)	DV
1300/0 + 1250/5	0,54	0,23
1300/0 + 1250/10	0,58	0,27
1300/0 + 1275/5	0,58	0,27
1300/0 + 1275/10	0,67	0,34
1450/0	0,85	0,41
1450/0 + 1300/5	0,85	0,39
1450/0 + 1350/5	0,95	0,53
1450/0 + 1400/5	1,30	0,67
1450/0 + 1425/5	1,51	0,70
1100/1 + 1450/0	0,88	0,46
1100/1 + 1450/1	1,13	0,56
1100/1 + 1450/2	1,48	0,89
1100/1 + 1450/5	1,78	0,93
1200/1 + 1450/5	1,72	0,88

As Figs. 8 e 9 mostram a variação do tamanho médio de grãos em função do tempo de sinterização e da densidade relativa, respectivamente, para amostras sinterizadas por ambos os métodos, para fins comparativos.

O crescimento de grãos é acelerado nas amostras sinterizadas pelo método tradicional (Fig. 8) comparativamente ao método TSS.

Na Fig. 9, os números acima dos símbolos correspondem ao tempo t_2 de sinterização.

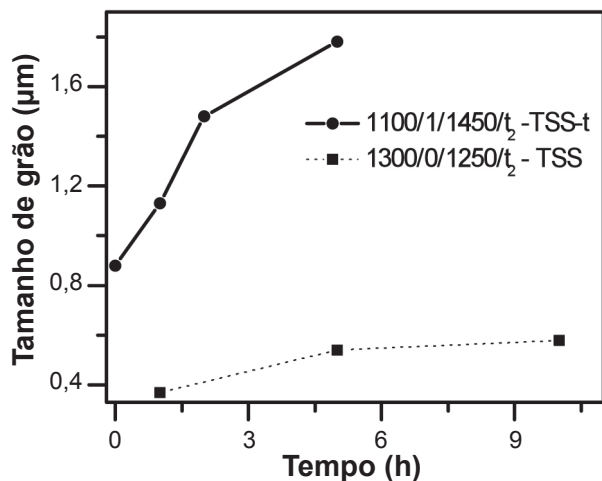


Figura 8: Variação do tamanho médio de grãos para amostras sinterizadas em duas etapas (TSS) com $T_1 = 1300$ °C e $T_2 = 1250$ °C, e sinterizadas em duas etapas tradicional (TSS-t) com $T_1 = 1100$ °C e $T_2 = 1450$ °C em função do t_2 .

[Figure 8: Grain size evolution of samples sintered by the TSS method with $T_1 = 1300$ °C and $T_2 = 1250$ °C, and sintered by the TSS-t method with $T_1 = 1100$ °C and $T_2 = 1450$ °C as a function of t_2 .]

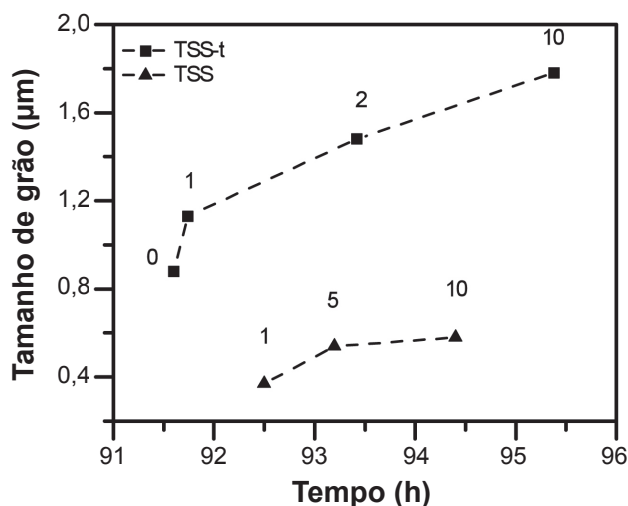


Figura 9: Variação do tamanho médio de grãos para as amostras sinterizadas em duas etapas (TSS) com $T_1 = 1300$ °C e $T_2 = 1250$ °C e sinterizadas em duas etapas tradicional (TSS-t) com $T_1 = 1100$ °C e $T_2 = 1450$ °C, em função da densidade relativa.

[Figure 9: Grain size evolution of samples sintered by the TSS method with $T_1 = 1300$ °C and $T_2 = 1250$ °C, and sintered by the TSS-t method with $T_1 = 1100$ °C and $T_2 = 1450$ °C as a function of relative density.]

O crescimento de grãos é acelerado nas amostras sinterizadas pelo método tradicional com densidade relativa superior a 91%, enquanto que o método não tradicional proporciona um crescimento comparativamente lento, mesmo para densidades relativas superiores a 92%. No método TSS o tamanho de grão é, em princípio, estabelecido pela temperatura T_1 , enquanto para o método TSS-t a temperatura T_2 e o tempo t_2 são determinantes. No método em duas etapas a temperaturas T_1 e T_2 podem também

determinar o crescimento (ou não) de grãos no estágio posterior [12]. Se T_1 é comparativamente alta e T_2 é próxima a T_1 , nesta situação poderá ocorrer crescimento de grãos, ainda que limitado, na segunda etapa de sinterização.

Os resultados de microestrutura mostraram que apesar do método de sinterização em duas etapas não ter resultado em aumento da densificação da céria-samária, quando comparado com o método tradicional, houve redução significativa no tamanho médio de grãos. Este aspecto pode ser relevante para a melhoria das propriedades mecânicas deste eletrólito sólido.

Condutividade elétrica

A Fig. 10 mostra o comportamento da condutividade dos grãos, σ_g , para amostras sinterizadas em duas etapas com $T_1 = 1300$ °C, diferentes T_2 , e $t_2 = 5$ h e 10 h.

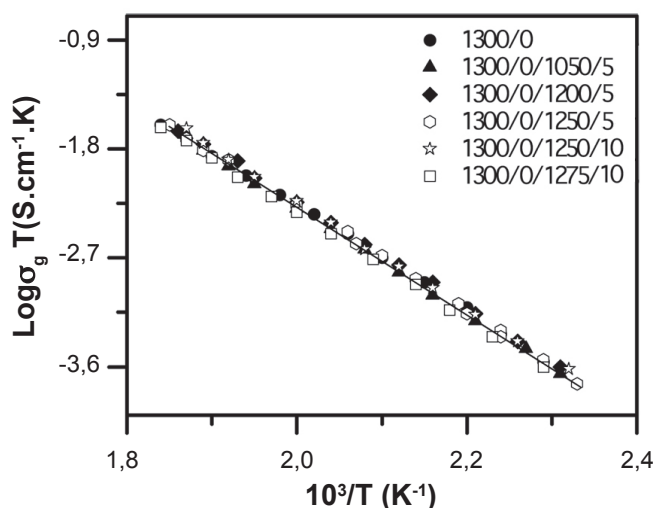


Figura 10: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas pelo método de duas etapas. $T_1 = 1300$ °C e vários T_2 com $t_2 = 5$ e 10 h.

[Figure 10: Arrhenius plots of grain electrical conductivities of samples sintered by the two-stage method. $T_1 = 1300$ °C and several T_2 with $t_2 = 5$ and 10 h.]

Observa-se que não há variação da condutividade dos grãos com o perfil de sinterização. Este resultado confirma que não há mudança na composição química dos grãos em decorrência dos tratamentos térmicos, que poderiam causar dissolução de impurezas originalmente presentes nos contornos de grão, principalmente naqueles realizados por tempos mais longos.

Resultado similar foi obtido para as amostras sinterizadas a $T_1 = 1450$ °C, diferentes T_2 , e $t_2 = 5$ h (Fig. 11).

Estes resultados também mostram que para as condições de sinterização empregadas não há, ao menos de forma significativa, segregação do samário para a região dos contornos de grão, pois isto também causaria diminuição da condutividade intragranular.

As Figs. 12 e 13 mostram o comportamento da condutividade elétrica dos contornos de grão, σ_{cg} , para

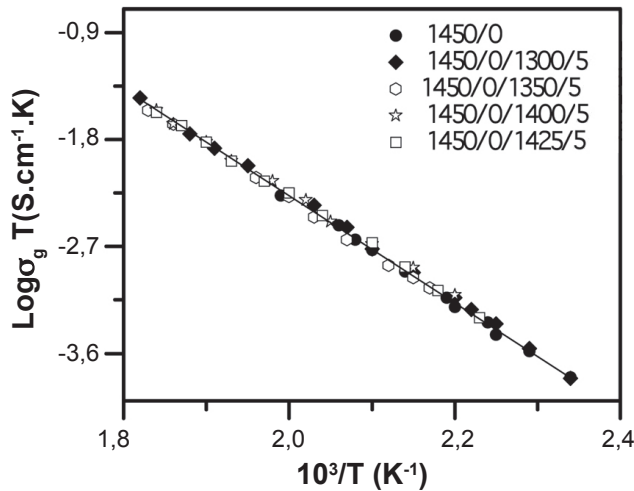


Figura 11: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas pelo método de duas etapas. $T_1 = 1450$ °C e vários T_2 com $t_2 = 5$ h.

[Figure 11: Arrhenius plots of grain electrical conductivities of samples sintered by the two-stage method. $T_1 = 1450$ °C and several T_2 with $t_2 = 5$ h.]

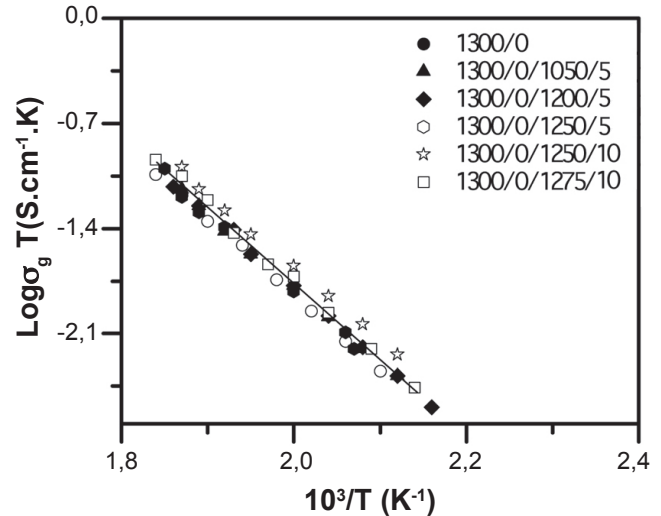


Figura 13: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sinterizadas pelo método de duas etapas. $T_1 = 1450$ °C e vários T_2 com $t_2 = 5$ h.

[Figure 13: Arrhenius plots of grain boundary electrical conductivities of samples sintered by the two-stage method. $T_1 = 1450$ °C and several T_2 with $t_2 = 5$ h.]

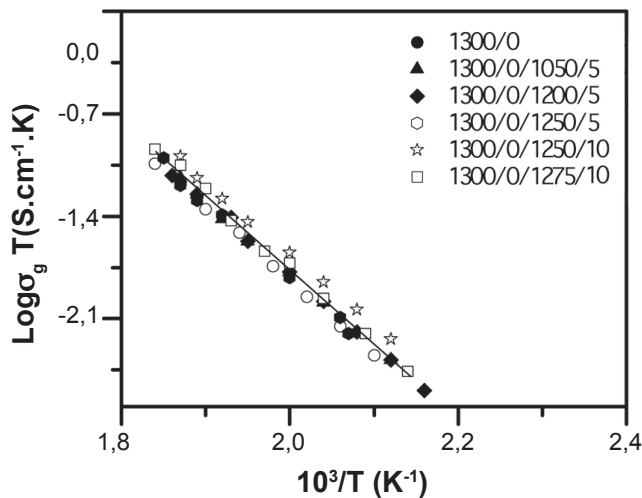


Figura 12: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sinterizadas pelo método de duas etapas. $T_1 = 1300$ °C e vários T_2 com $t_2 = 5$ h e 10 h.

[Figure 12: Arrhenius plots of grain boundary conductivities of samples sintered by the two-stage method. $T_1 = 1300$ °C and several T_2 with $t_2 = 5$ h and 10 h.]

amostras sinterizadas em duas etapas com $T_1 = 1300$ °C e $T_1 = 1450$ °C, com diferentes T_2 e t_2 .

Para $T_1 = 1300$ °C (Fig. 12) a condutividade dos contornos de grão praticamente independe da temperatura e do tempo de patamar da segunda etapa de sinterização. É importante salientar que não foi observada variação significativa no tamanho médio de grãos (dentro do erro experimental) para estas condições de sinterização. Quando há aumento no tamanho dos grãos, ou seja, diminuição na área total ocupada pelos contornos de grão, aumenta a condutividade do contorno de grão. Isto acontece, pois os contornos de

grão oferecem resistência à migração dos portadores de carga iônicos, isto é, atuam como uma barreira adicional para a difusão.

Os resultados obtidos para a condutividade dos contornos de grão, com $T_1 = 1450$ °C (Fig. 13) são similares àqueles obtidos para $T_1 = 1300$ °C (Fig. 12). As pequenas variações observadas nesses gráficos estão dentro do erro experimental de análise dos dados.

As Figs. 14 e 15 mostram, respectivamente, o comportamento da condutividade dos grãos e dos contornos de grão para amostras sinterizadas pelo método em duas etapas tradicional, com diferentes T_1 , e temperatura e tempo

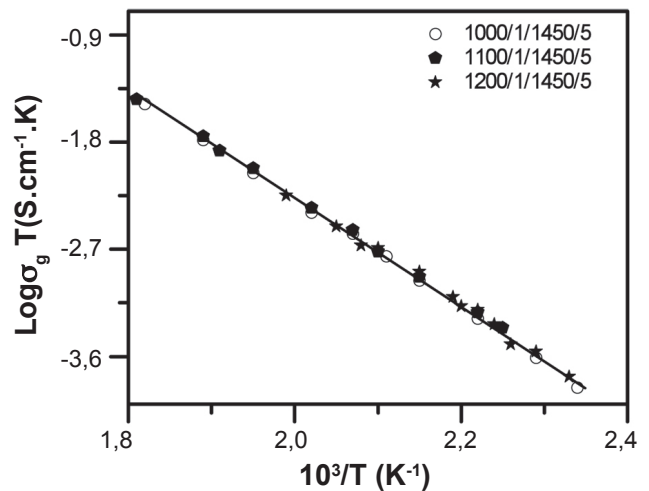


Figura 14: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas pelo método tradicional de duas etapas para diferentes T_1 e $T_2 = 1450$ °C, $t_2 = 5$ h.

[Figure 14: Arrhenius plots of grain electrical conductivities of samples sintered by the traditional two-stage method for different T_1 and $T_2 = 1450$ °C, $t_2 = 5$ h.]

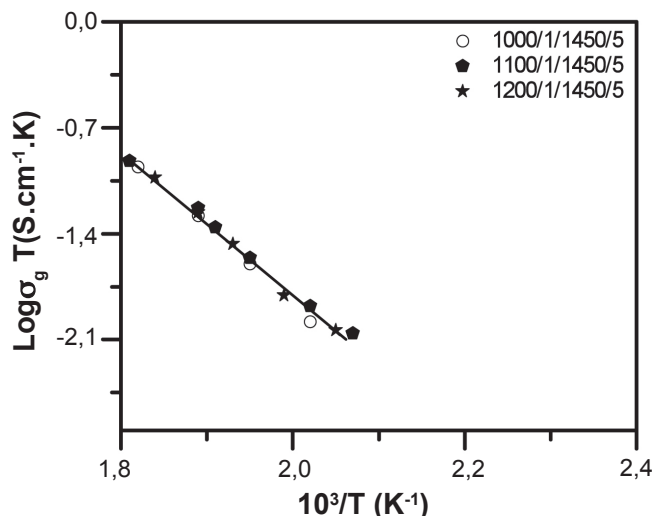


Figura 15: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sinterizadas pelo método tradicional de duas etapas para diferentes T_1 e $T_2 = 1450$ °C, $t_2 = 5$ h.

[Figure 15: Arrhenius plots of grain electrical boundary conductivities of samples sintered by the traditional two-stage method for different T_1 and $T_2 = 1450$ °C, $t_2 = 5$ h.]

do segundo patamar iguais a 1450 °C e 5 h, respectivamente.

Não há variação da condutividade dos grãos com a temperatura de sinterização, como esperado, de forma similar ao obtido para amostras sinterizadas pelo método em duas etapas (Figs. 10 e 11).

Para as amostras sinterizadas pelo método de duas etapas tradicional, a condutividade dos contornos de grão também não variou com o aumento de T_1 . Isto mostra que as condições utilizadas na segunda etapa de sinterização determinam a condutividade elétrica da céria-samária, e que a variação obtida no tamanho médio de grãos é insuficiente para causar alterações significativas na condutividade intergranular.

CONCLUSÕES

Valores elevados de densidade (>92% da densidade teórica) foram obtidos para a $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ comercial sinterizada por ambos os métodos de duas etapas. Independente do método foi necessário utilizar uma temperatura igual ou superior a 1300 °C para obter densificação aceitável. O método de sinterização em duas etapas não foi efetivo para produzir uma densificação superior ao tradicional.

A sinterização em duas etapas proporcionou menor tamanho de grãos quando comparada com o método tradicional, pois o crescimento de grãos é mais rápido neste último.

A condutividade elétrica, tanto intragranular quanto intergranular, independe da forma de sinterização e do perfil temperatura-tempo, nas condições estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CNEN pelo apoio financeiro, ao CNPq pela bolsa de mestrado de S. L.

Reis, e ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN pela medida da retração linear.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996) 1-16.
- [2] Y. Yoshimura, Y. Hirata, S. Sameshima, T. Horita, J. Ceram. Process. Res. **5** (2004) 327-330.
- [3] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1255-1258.
- [4] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2240-2245.
- [5] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* **100** (1997) 23-27.
- [6] C. Peng, X. Cheng, *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **13** (2002) 757-762.
- [7] S. Zha, C. Xia, *J. Power Sources* **115** (2003) 44-48.
- [8] B. C. H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, N. Kiratzis, M. Christie, *Proc. 4th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells*, Yokohama, Japan (1995) 1028.
- [9] V. Esposito, E. Traversa, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 1037-1051.
- [10] M. G. Bellino, D. G. Lamas, N. W. de Reça, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 107-113.
- [11] U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Chiodelli, A. Tacca, G. Spinolo, P. Riello, S. Bucella, Z. A. Munir, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2363-2368.
- [12] I.-W. Chen, X.-W. Wang, *Nature* **404** (2000) 168-171.
- [13] Y.-I. Lee, Y.-W. Kim, M. Mitomo, D.-Y. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 1803-1805.
- [14] Y.-I. Lee, Y.-W. Kim, M. Mitomo, D.-Y. Kim, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 3801-3803.
- [15] H. T. Kim, Y. H. Han, *Ceram. Int.* **30** (2004) 1719-1723.
- [16] H.-D. Kim, Y.-J. Park, B.-D. Han, M.-Q. Park, W.-T. Bae, Y.-W. Kim, H.-T. Lin, P. F. Becher, *Scripta Mater.* **54** (2006) 615-619.
- [17] K. Bodisová, P. Sajgalik, D. Galusek, P. Svancarek, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 330-332.
- [18] M. Mazaheri, A. M. Zahedi, S. K. Sadrnezhad, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 56-63.
- [19] J. Binner, K. Annappoorani, A. Paul, I. Santacruz, B. Vaidhyanathan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 973-977.
- [20] D.-S. Kim, J.-H. Lee, R. J. Sung, W. W. Kim, H. S. Kim, J. S. Park, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 3629-3632.
- [21] H.-D. Kim, Y.-J. Park, B.-D. Han, M.-W. Park, W.-T. Bae, Y.-W. Kim, H.-T. Lin, P. F. Becher, *Scripta Mater.* **54** (2006) 615-619.
- [22] J. Li, Y. Ye, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 139-143.
- [23] X. -H. Wang, X. -Y. Deng, Hai-Lin Bai, H. Zhou, Wei-Guo Qu, L. -T. Li, I. -W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 438-443.
- [24] C. M. Lapa, D. P. Ferreira de Souza, F. M. L. Figueiredo, F. M. B. Marques, *J. Power Sources* **187** (2009) 204-208.
- [25] M.-Y. Chu, L. C. Jonghe, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 2902-2911.
- [26] F. J. T. Lin, L. C. Jonghe, M. N. Rahaman, *J. Am.*

Ceram. Soc. 80 (1997) 2269-2277.

[27] F. J. T. Lin, L. C. Jonghe, M. N. Rahaman, J. Am.

Ceram. Soc. 80 (1997) 2891-2896.

[28] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann,
Introduction to ceramics, John Wiley, New York, EUA,
1975.

(Rec. 25/08/2010, Ac. 22/01/2011)