

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPÓSITOS CERÂMICOS A BASE DE CERATO E ZIRCONATO DE BÁRIO DOPADOS COM ÍTRIA ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X USANDO O MÉTODO DE RIETVELD.

Apresentado no
10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP
27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

RESUMO: A aplicação de materiais cerâmicos no desenvolvimento tecnológico tornou-se cada vez mais vantajosa com o crescimento das técnicas de caracterização e conhecimento das estruturas da matéria. Visando a otimização voltada para a produção de energia sustentável com condutores protônicos serão preparados pós cerâmicos a base de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}$ e $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}$ através de diferentes rotas e proporções, esses serão caracterizados através da difração de raios X e refinados usando o método de Rietveld. Esse projeto objetiva inicialmente a definição das fases formadas no material e então a análise da influência do processo de sinterização nessas fases. Como resultado é esperado uma melhor compreensão das relações entre as proporções das fases cristalinas de cerâmicas formadas e suas condições de processamento para a construção de uma curva mestra de sinterização. Como projeção de trabalhos futuros espera-se analisar os materiais cerâmicos a nível atômico, relacionando as propriedades elétricas resultantes com as etapas de processamento.

PALAVRAS-CHAVE: materiais cerâmicos; difração de raios x; metodo Rietveld.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION CERAMIC COMPOSITES BASED ON YTTRIUM DOPED BARIUM CERATE AND ZIRCONATE BY X-RAY DIFFRACTION USING THE RIETVELD METHOD.

ABSTRACT: The application of ceramic materials in technological development has become increasingly advantageous with the growth of characterization techniques and knowledge of the structures of matter. Aiming at optimizing the production of sustainable energy with protonic conductors, $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}$ and $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}$ ceramic powders will be prepared through different routes and proportions, these will be characterized by X-ray diffraction and refined using the Rietveld method. This project initially aims at defining the phases formed in the material and then analyzing the influence of the sintering process on these phases. As a result it is expected a better understanding of the relationships between the proportions of the crystalline phases of the formed ceramics and their processing conditions for the construction of a sintering master curve. As projection of future works is expected to analyze the ceramic materials at the atomic level, relating the resulting electrical properties with the processing steps.

KEYWORDS: ceramic materials; x-ray diffraction; Rietveld method.

INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais cerâmicos na geração de energia sustentável, como eletrólitos sólidos em células combustíveis, depende da otimização de seu desempenho ou melhoria de sua performance. Como o processo de sinterização depende de difusão atômica, entende-se que os parâmetros da rede cristalina podem favorecer ou não os mecanismos de transporte de matéria (FIGUEIREDO; MARQUES, 2013).

Os condutores de íons oxigênio a base de Zircônia estabilizada com Ítrio (BZY) e Cério (BCY) dopada são materiais candidatos a eletrólitos sólidos amplamente investigados na literatura, tiveram sua performance melhorada a partir de correlações entre microestrutura, processamento, sinterização e propriedades elétricas. Dessa forma existe uma necessidade de investigação e desenvolvimento de um

modelo capaz de prever o caminho de sinterização, controle de microestruturas e contornos de grão para os materiais protônicos.

O modelo da curva mestra de sinterização foi desenvolvido para prever o comportamento da microestrutura durante a sinterização de pós cerâmicos, a partir de modelos de sinterização compilados pelos autores utilizando resultados de retração linear é possível obter a energia aparente de ativação do processo (HUNGHAI; LYNN, 2018).

Um dos métodos de análise por difração de raios X (DRX) que se destaca para esse trabalho é o método de Rietveld (1969) que permite o refinamento das estruturas mais complexas com uma precisão aceitável, gerando um difratograma com base em informações pré-calculadas das estruturas cristalinas presentes nas fases do material estudado, com isso é possível gerar um ajuste significativo entre o difratograma real e o calculado. (SPEAKMAN, 2010).

MATERIAL E MÉTODOS

Esse projeto faz parte de um projeto maior de pesquisa desenvolvido no campus focado na investigação de processamento e simulação de cerâmicas condutoras, os materiais cerâmicos serão cedidos e preparados pelo Grupo de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e Solid Oxide Fuel Center, na University of South Carolina, Estados Unidos. As sinterizações serão realizadas com diferentes taxas de aquecimento até temperaturas de 900 a 1500°C, para esse trabalho foram analisadas amostras preparadas a 1300 e 1500°C. Os corpos cerâmicos foram sinterizados com a utilização de fornos de modelos CIENLAB CE-800/S16 para baixas temperaturas e MTI Corp KSL-1500X-S-UL para altas temperaturas. O compósito foi preparado com percentuais volumétricos de 0, 30, 50, 70 e 100% de cerato de Bário.

Com a utilização do software *PANalytical X'Pert HighScore Plus*, será caracterizada estruturalmente a amostra através de seu difratograma proveniente da análise no difratômetro *PANalytical X'Pert PRO Materials Research Diffractometer XL*, realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) dentro do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), utilizando o banco de dados *Crystallography Open Database* (COD), fornecido pelo Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), e obtendo os dados de difração dos materiais estudados.

Será realizada a caracterização das fases do material obtido na sinterização para as duas vias estudadas, para isso o tratamento de Rietveld será aplicado para se obter uma precisão maior de análise. Com as informações das fases formadas após a sinterização e as proporções das células unitárias de cada uma, então será possível definir qual rota pode proporcionar ou favorecer o surgimento de fases indesejadas, permitindo otimizações no processo, seja dos percentuais de cerato de bário ou temperatura de sinterização, para atingir a estrutura buscada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar os dados das amostras via software é possível estimar as porcentagens das fases formadas e o tamanho das suas células unitárias para análise, a Figura 1(A) demonstra o comportamento do difratograma dos picos posicionados no intervalo de 28° à 31° para a amostra em pó com 30% de BZY e a Figura 1(B) apresenta o difratograma na mesma posição da amostra em pó com 70% de BZY. Em ambas as Figuras foram indicadas as posições dos picos relativos a cada fase.

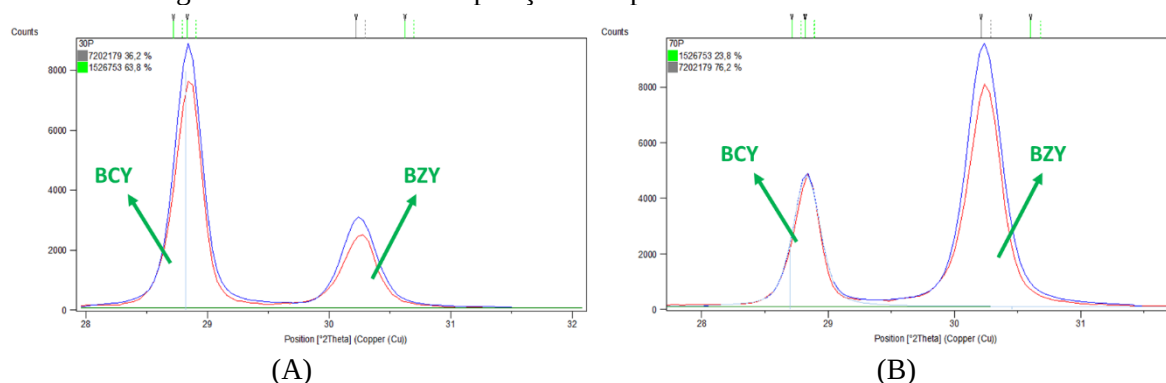


FIGURA 1. (A) Difratoograma da amostra com 30% de BZY; (B) Difratoograma da amostra com 70% de BZY.

A Figura 1 demonstra o comportamento dos difratogramas para as diferentes proporções da fase BZY utilizadas no pó cerâmico. De acordo com a Figura 1(A) o pico em maior evidência indica a maior formação da fase de Cerato de Bário (BCY) enquanto na Figura 1(B) a formação da fase de Zirconato de Bário é mais evidente (BZY), dessa forma é esperado que as análises dos difratogramas das amostras sinterizadas tenham um comportamento próximo desses.

A Figura 2 demonstra os picos dos difratogramas para duas amostras com proporção de 70% de BZY para 30% de BCY após a sinterização, na Figura 2(A) a amostra foi sinterizada à temperatura de 1500°C e a amostra da Figura 2(B) à 1300°C. Essa comparação pretende evidenciar a formação das fases no material cerâmico após duas rotas diferentes de sinterização.

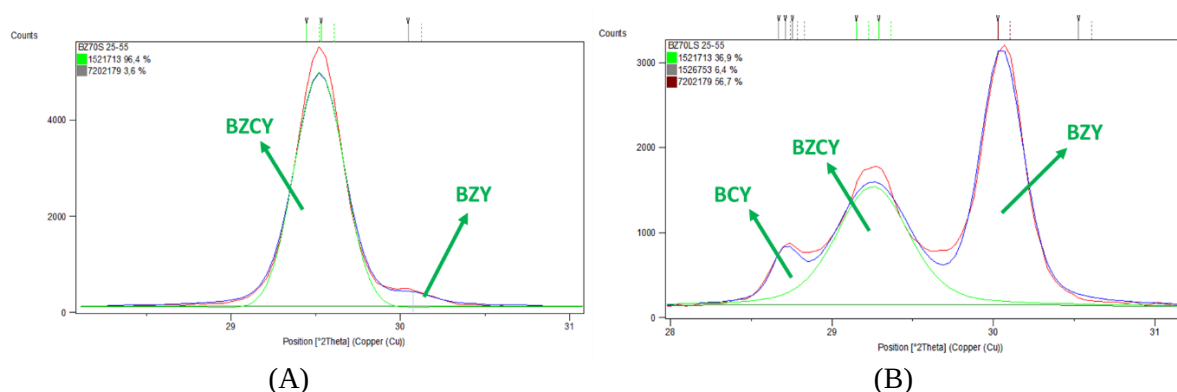


FIGURA 2. (A) Difratoograma da amostra com 70% de BZY sinterizada à 1500°C; (B) Difratoograma da amostra com 70% de BZY sinterizada à 1300°C.

O comportamento do difratograma observado na Figura 2(A) demonstra a formação de uma fase predominante de $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY), pouca formação de BZY e nenhuma formação de BCY, com esse resultado é possível associar a formação dessa fase adicional com uma temperatura de sinterização mais elevada. A Figura 2(B) também evidencia a formação da fase de BZCY, porém em menor proporção, tendo predominância de BZY e também demonstrando um percentual menor de BCY.

Na Figura 3 estão dispostos os difratogramas de amostras sinterizadas à 1300°C com diferentes proporções de BZY, a amostra da Figura 3(A) possui 50% de BZY enquanto na Figura 3(B) a amostra possui 30%. Para essa comparação é esperado diferenciar os comportamentos das fases formadas para duas proporções diferentes de Zirconato de Bário através da mesma rota de sinterização.

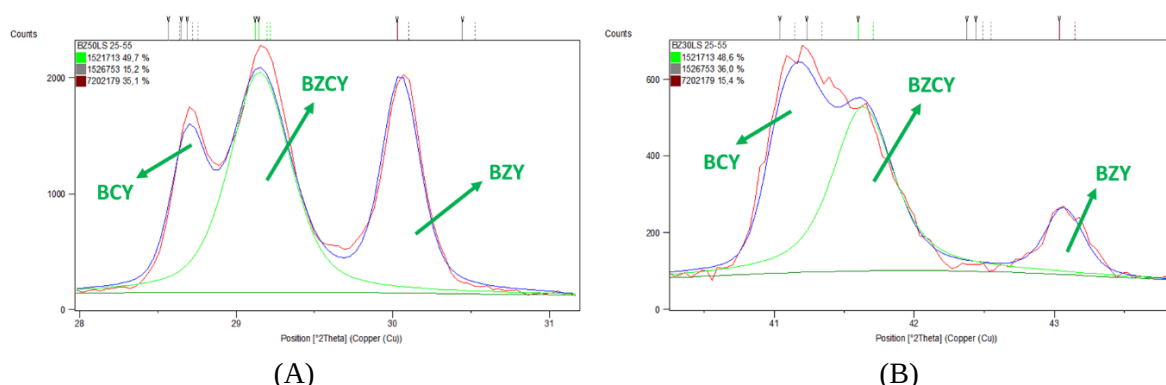


FIGURA 3. (A) Difratoograma da amostra com 50% de BZY; (B) Difratoograma da amostra com 30% de BZY.

De acordo com a Figura 3(A) é possível evidenciar uma maior formação da fase de BZCY em relação às demais, porém as outras fases de BCY e BZY se formaram em proporções próximas como o esperado para um material que possuía 50% de cada antes de passar pela sinterização. Na Figura 3(B)

também se observa a formação das fases BZY e BCY numa proporção próxima da existente no pó antes da sinterização, porém também é evidenciada a formação de BZCY nessa amostra.

A formação da fase de BZCY é indesejada para esse trabalho pois as proporções de BCY e BZY são utilizadas para que as propriedades mecânicas e elétricas de ambos os materiais sejam evidenciadas na amostra final, visto que são mais relevantes para a otimização de um eletrólito sólido.

CONCLUSÕES

Com uma melhor compreensão do comportamento das características morfológicas do pó cerâmico estudado perante as variações das condições de preparação e processamento, é possível otimizar ou prever as propriedades buscadas controlando o método de formação do sólido. Conclui-se primeiramente que a formação da fase indesejada de BZCY é mais evidenciada na rota de sinterização com temperatura mais elevada. Adicionalmente para proporções mais balanceadas de BCY e BZY a formação dessa fase indesejada foi maior do que para as amostras com predominância de um desses compostos. Para trabalhos futuros propõe-se a análise das estruturas atômicas e das células unitárias para a criação da curva mestra e a comparação das propriedades elétricas de cada uma das amostras estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse texto agradecem ao Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM) e ao IFSP – Campus Piracicaba por ceder sua estrutura e equipamentos, além do suporte financeiro da pesquisa.

REFERÊNCIAS

FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B. Electrolytes for solid oxide fuel cells. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, v. 2, n. 1, p. 52–72, 2013.

HUNGHAI, S.; LYNN, J. D. Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. Journal of the American Ceramic Society, v. 79, n. 12, p. 3211–3217, 17 maio 2018.

SPEAKMAN, S. A. Fundamentals of Rietveld Refinement I - An Introduction to Rietveld Refinement using PANalytical X'Pert HighScore Plus. Massachusetts Institute of Technology, 2010.