

ESTUDO DA ADIÇÃO DE ALUMINA EM ZIRCÔNIA-MAGNÉSIA

R. MUCCILLO

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN/SP,
C.P. 11049 - Pinheiros, S.Paulo, S.P.

RESUMO

Medidas de condutividade iônica foram feitas na faixa de temperaturas 500°C - 1000°C em amostras do eletrólito sólido cerâmico ZrO_2 -3% MgO com adições de Al_2O_3 de 0,5 mol % a 10 mol %. As amostras foram preparadas por compactação uniaxial seguida de tratamentos térmicos de pré-sinterização e de sinterização a 1000°C/2h e 1450°C/4h, respectivamente. Os principais resultados mostram que a) amostras sinterizadas apresentam valores de resistividade de duas a três ordens de grandeza menores que amostras pré-sinterizadas, b) a adição de alumina até 2,1% promove a densificação sem alterar substancialmente a resistividade elétrica, e c) ocorre histerese térmica da condutividade iônica, provavelmente devida à mudança de fase na zircônia parcialmente estabilizada com magnésia.

STUDIES OF ALUMINA ADDITIONS IN ZIRCONIA-MAGNESIA

ABSTRACT

Ionic conductivity measurements have been carried out in the 500°C - 1000°C temperature range in Mg - PSZ (Partially Stabilized Zirconia) with 0.5 to 10 mol% alumina additions. All specimens were prepared by pressing followed by pre - and sintering at 1000°C/2h and 1450°C/4h, respectively. Thermal hysteresis of the ionic conductivity have been detected, probably due to phase changes in the Mg-PSZ samples. The results show that alumina additions up to 2.1% enhances densification with no major variations in electrical resistivity values.

Cerâmica Avançada

319 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, 24-27 Maio de 1987.

1. Introdução

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-magnésia são usados na fabricação de sensores para monitorar e controlar oxigênio em processos nas indústrias metalúrgicas e químicas. As aplicações mais comuns são no controle de combustão para economia de combustível e no controle de processos na indústria do aço. Zircônia (ZrO_2) tem ponto de fusão relativamente alto ($\sim 2680^\circ C$) requerendo, conseqüentemente, tratamentos térmicos a temperaturas acima de $1600^\circ C$ para a sinterização de peças densas, impermeáveis a gases e mecanicamente resistentes. A presença de óxidos de alumínio, de silício, de titânio e de ferro é detetada nas análises químicas da zircônia-magnésia usada para a fabricação de eletrólitos sólidos cerâmicos para sensores de oxigênio. Parte desses óxidos são impurezas dos materiais de partida ZrO_2 e MgO , enquanto que o restante é adicionado durante o processamento dos pós de zircônia-magnésia com a finalidade de melhorar a densificação, de diminuir a temperatura de sinterização, de minimizar a formação de trincas durante a ciclagem térmica aumentando a resistência ao choque térmico, para inibir crescimento de grão, etc^(1,2). A introdução de agentes de sinterização geralmente compromete o comportamento elétrico do eletrólito sólido. Os resultados publicados dos efeitos da adição de alumina na resistividade das zircônias estabilizadas com cálcia, com ítria, com ítria-itérbia, e com escândia são considerados difíceis de analisar^(2,3). Em $ZrO_2-Sc_2O_3$ as adições de alumina mascaram a histerese térmica na resistividade elétrica, atribuída à presença da fase monoclinica na zircônia. Em $ZrO_2-Y_2O_3$ a adição de alumina provoca um aumento nos valores da resistividade elétrica.

O objetivo do presente trabalho é o de determinar o efeito da adição de alumina na resistividade elétrica do eletrólito sólido de zircônia - 3% magnésia, em continuidade ao nosso trabalho de pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos para sensores de oxigênio^(4,5).

2. Experimental

Amostras cerâmicas de zircônia - 3% magnésia com adições de p % em peso (0,5 ≤ p ≤ 9,7) de alumina foram preparados na forma de discos com 12mm de diâmetro e 2mm de espessura por compactação uniaxial a frio, seguida de tratamentos térmicos de pré-sinterização a $1000^\circ C/2h$ e de sinterização a $1450^\circ C/4h$. Medidas de condutividade iônica foram feitas entre $500^\circ C$ e $1000^\circ C$ usando um forno tubular com resistência de Pt-40% Rh. A câmara porta-amostras é feita com tubos de alumina, eletrodos de ouro e de platina e termopar de cromel-alumel com a junção localizada próxima à amostra. A escala de temperaturas do forno foi ca

librada usando-se um termopar de Pt-Pt 10% Rh aferido pelo IPT.

3. Resultados e Discussão

A tabela I apresenta os valores de densidade aparente a verde, após pré-sinterização e após sinterização das amostras de zircônia - 3% magnésia com diferentes adições de alumina. A porcentagem de densidade teórica das amostras sinterizadas, também apresentadas na tabela I, foram calculadas usando-se o valor $5,83 \text{ g/cm}^3$ para a densidade teórica de zircônia - 3% magnésia⁽⁶⁾ e $3,965 \text{ g/cm}^3$ para a da alumina. Podemos verificar que, para os teores de alumina adicionados, há uma evidente melhoria na densificação da zircônia - 3% magnésia que, submetida aos mesmos tratamentos térmicos de pré-sinterização e de sinterização, alcançou valores de 93% da densidade teórica⁽⁷⁾.

A figura 1 mostra a curva de histerese térmica detetada na resistividade da amostra de ZrO_2 -3% MgO com adição de 5,1% em peso de Al_2O_3 . Como se pode notar, a resistividade diminui após uma série de medidas da condutividade iônica de 500°C a 1000°C . Esse efeito é observado em todas as amostras de 0,1 a 9,7% em peso de Al_2O_3 , não sendo observado nas amostras de ZrO_2 - 3% MgO . Trabalho de pesquisa adicional é necessário para se saber se a histerese térmica ocorre por causa da transformação de fase cúbica para monoclínica, ou por causa da formação de fases vítreas nos contornos de grão. Ambos fenômenos podem ocorrer a temperaturas próximas a 1000°C .

Nas figuras 2 e 3 são mostradas as curvas que dão a dependência da resistividade com a temperatura para as amostras de ZrO_2 - 3% MgO - $\rho\%$ Al_2O_3 ($\rho = 0,5/1,1/2,1/5,1/9,7$) pré-sinterizadas e sinterizadas, respectivamente. As curvas foram traçadas após melhor ajuste por mínimos quadrados da expressão de Arrhenius que relaciona a resistividade R_0 com a temperatura absoluta T .

$$R_0 = R_{0_{\text{zero}}} \exp (H/KT)$$

onde $R_{0_{\text{zero}}}$ é uma constante, H a energia de ativação térmica para o processo de condução elétrica, e K a constante de Boltzmann. Para amostras pré-sinterizadas, os valores de condutividade iônica não variam para adições até pelo menos 2,1%, enquanto que para maiores adições há um aumento na condutividade. O valor da energia de ativação térmica permanece constante para amostras com diferentes adições de alumina evidenciando a existência de um único mecanismo de condução iônica. Entretanto, para amostras sinterizadas, com exceção da amostra de ZrO_2 - 3% MgO - 5,1% Al_2O_3 , a dependência da condutividade com a temperatura segue um comportamento tipo Arrhenius com energia de ativação térmica de aproxí

madamente 1 eV. A principal diferença entre os resultados apresentados nas figuras 2 e 3 é na ordem de grandeza dos valores de resistividade, aproximadamente duas ordens de grandeza menores nas amostras sinterizadas relativamente às amostras pré-sinterizadas. Esse resultado é esperado porque o tratamento térmico a 1450°C promove a formação completa de solução sólida do MgO no ZrO₂, aumentando a densidade de vacâncias catiônicas compensadoras de carga e, conseqüentemente o número de portadores de carga responsáveis pela condutividade iônica. O tratamento térmico a 1000°C só leva à formação parcial de solução sólida ZrO₂-MgO.

A figura 4 mostra os valores de resistividade das amostras cerâmicas pré-sinterizadas a 1000°C em função da quantidade de alumina como aditivo. A figura 5 apresenta o mesmo tipo de resultado obtido para amostras sinterizadas a 1450°C. A forma de ambos conjuntos de curvas é semelhante. A principal diferença é nas ordens de grandeza dos valores de resistividade conforme já descrito anteriormente. A adição de até 2,1% de alumina não prejudica substancialmente a zircônia - 3% magnésia com relação às suas propriedades de eletrólito sólido. As duas principais aplicações do eletrólito sólido de zircônia-magnésia são a 700°C em células para detecção de oxigênio em caldeiras a fim de economizar combustível otimizando a relação ar-combustível, e a aproximadamente 1650°C em sensores de oxigênio descartáveis para medição de atividade de oxigênio durante a produção de aços. Na figura 5 são mostrados, para fins de comparação, os valores de resistividade obtidos com eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia - 3% magnésia sem adição proposital de alumina. Para as medidas de resistividade até 700°C a adição de alumina até 2,1% melhora o comportamento elétrico do eletrólito sólido, enquanto que para medidas acima de 700°C as adições de alumina atingem um valor otimizado - não prejudica o comportamento elétrico - em aproximadamente 2,1%. Valores tanto inferiores quanto superiores a esse valor não são convenientes para a fabricação do eletrólito sólido do ponto de vista de sua aplicação na fabricação de sensores de oxigênio.

Na tabela II encontram-se os valores de energia de ativação térmica para a condutividade iônica das amostras de ZrO₂ - 3% MgO - p% Al₂O₃ (1,1 ≤ p ≤ 9,7). A diminuição na energia de ativação do processo de condução iônica mostra que o aumento na concentração de alumina facilita o transporte de íons de oxigênio. Não há possibilidade, com os resultados até agora apresentados, de se determinar o mecanismo que provoca a melhoria no transporte iônico. A observação, por meio de microscopia eletrônica de transmissão, da presença de fases amorfas ou cristalinas poderá levar ao entendimento desse mecanismo.

4. Conclusões

A adição de pequenas quantidades de alumina no processo de preparação de eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia não prejudica o seu desempenho como transdutor elétrico para a detecção de pressão parcial de oxigênio, desde que essa adição não ultrapasse aproximadamente 2,1% em peso. A densificação da zircônia-magnésia com a adição de alumina de 0,5% a 9,7% permite atingir valores acima de 95% da densidade teórica, sendo que a mínima densidade necessária para impedir a difusão de oxigênio molecular é 92%⁽⁸⁾. A ocorrência de histerese térmica na resistividade do eletrólito sólido cerâmico de zircônia-magnésia com adições de alumina somente poderá ser explicada após medidas de resistividade elétrica acompanhadas de medidas de conteúdo de fases monoclinica, tetragonal e cúbica por difratometria de R-X, e de presença de fases vítreas por microscopia eletrônica. Os trabalhos experimentais com as duas primeiras técnicas já se encontram em andamento.

Agradecimentos: aos pesquisadores Ana Helena de Almeida Bressiani, Eliana Navarro dos S. Muccillo, José Carlos Bressiani e J.R. Martinelli, pelas proveitosas discussões.

REFERENCIAS

- (1) Subbarao, E.C. (ed.) - Solid Electrolytes and their applications - Plenum Press, N.Y., 1980.
- (2) Badwal, S.P.S., - Effect of alumina and monoclinic zirconia on the electrical conductivity of $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ compositions - J. Mat. Sci. 18,3230 (1983)
- (3) Miyayama, S., Yanagida, H. e Asada, A. - Effects of Al_2O_3 additions on resistivity and microstructure of yttria-stabilized zirconia - Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (4), 660 (1985).
- (4) Muccillo, R. - Pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônia e tória para a fabricação de sensores de oxigênio - Cerâmica 31 (181), 1, (1985).
- (5) Muccillo, R. - Eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia para medidas de atividade de oxigênio - 30º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Rio de Janeiro, 20-23 abril 1986.
- (6) Stevens, R. - Zirconia and zirconia ceramics - Magnesium Electron Ltd., 2nd Ed., U.K., 1986.
- (7) Muccillo, R. - Zirconia-magnesia solid electrolytes for oxygen activity measurements in liquid steels", 3rd Int. Conf. on the Science and Technology of Zirconia, Tokyo, 1986.
- (8) Brook, R.J. - Preparation and electrical behavior of zirconia ceramics - Science and Technology of zirconia, Advances in Ceramics, vol. 3, Eds. A.H. Heuer e L.W. Hobbs (1981) p. 272.

Tabela I : Valores de densidade (1 e 2 geométricas e 3 hidrostática) de amostras cerâmicas de ZrO_2 - 3% MgO com adições de alumina de 0,5% a 9,7%.

AMOSTRA Nº	Al_2O_3 (peso %)	Al_2O_3 (mol %)	ρ_1 (g/cm ³)	ρ_2 (g/cm ³)	ρ_3 (g/cm ³)	% DT
01	0,5	0,6	3,2	3,45	5,69	97,7
02	1,1	1,2	3,3	3,39	5,58	96,0
03	2,1	2,4	3,2	3,42	5,63	97,2
04	5,1	5,7	3,4	3,41	5,58	97,2
05	9,7	10,9	3,4	3,40	5,39	95,4

Tabela II : Valores de energia de ativação térmica para o processo de condução iônica em ZrO_2 - 3% MgO sinterizada com diferentes adições de Al_2O_3 .

AMOSTRA Nº	Al_2O_3 (peso %)	H (eV)
01	0,5	1,14
02	1,1	1,17
03	2,1	1,05
04	5,1	0,86
05	9,7	1,00

- Fig. 1 : Gráfico de Arrhenius da amostra cerâmica de ZrO_2 - 3% MgO com adição de 5,1% de Al_2O_3 , mostrando o ciclo de histerese.
- Fig. 2 : Resistividade em função da temperatura para amostras de ZrO_2 - 3% MgO pré-sinterizadas a $1000^{\circ}C$ com diferentes teores de alumina.
- Fig. 3 : Resistividade em função da temperatura para amostras de ZrO_2 - 3% MgO sinterizadas a $1450^{\circ}C$ com diferentes teores de alumina.
- Fig. 4 : Valores da resistividade em função do grau de adição de alumina em ZrO_2 : 3% MgO a várias temperaturas entre $500^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$. Temperatura de pré-sinterização : $1000^{\circ}C$.
- Fig. 5 : Valores de resistividade em função do grau de adição de alumina em ZrO_2 : 3% MgO a várias temperaturas entre $500^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$. Temperatura de sinterização : $1450^{\circ}C$.

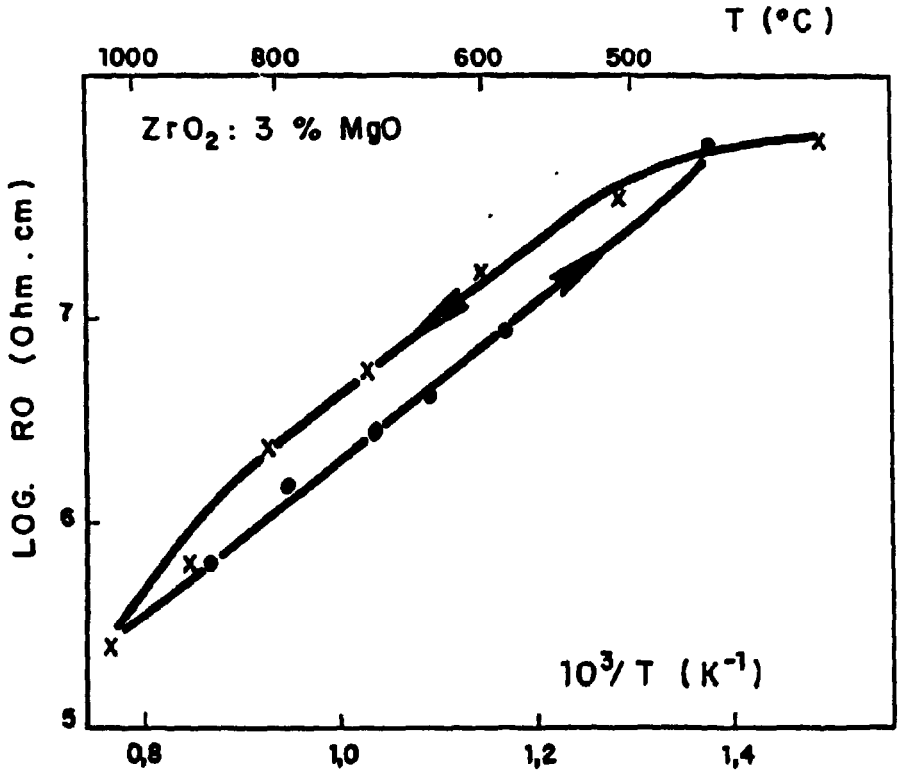


FIG 1

ZrO₂: 3 % MgO

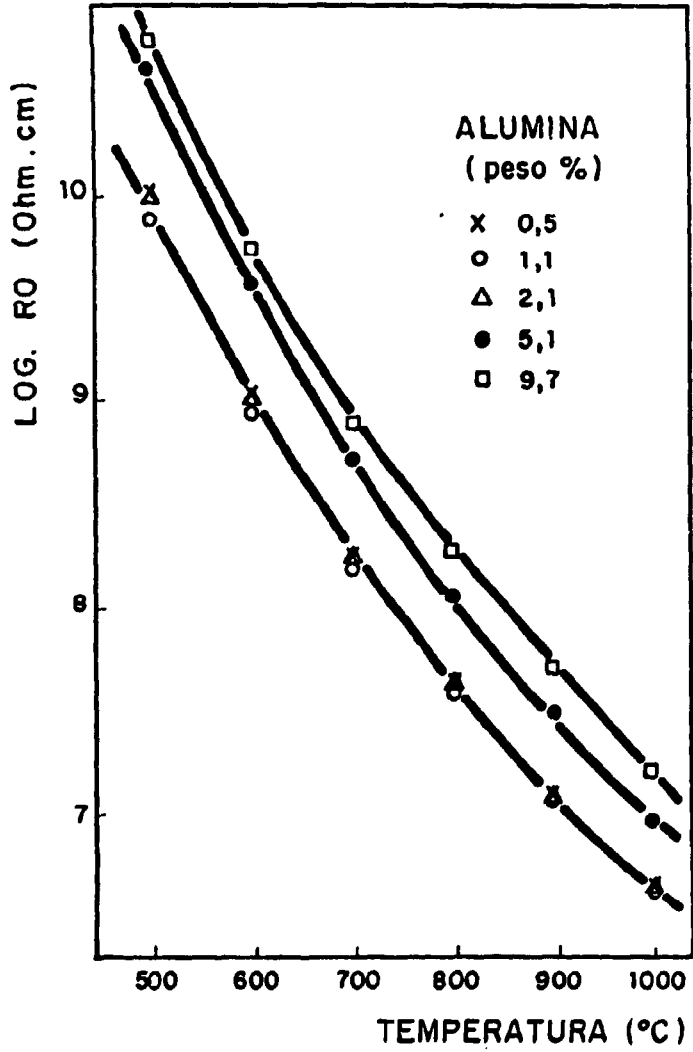


FIG. 2

ZrO₂: 3 % MgO

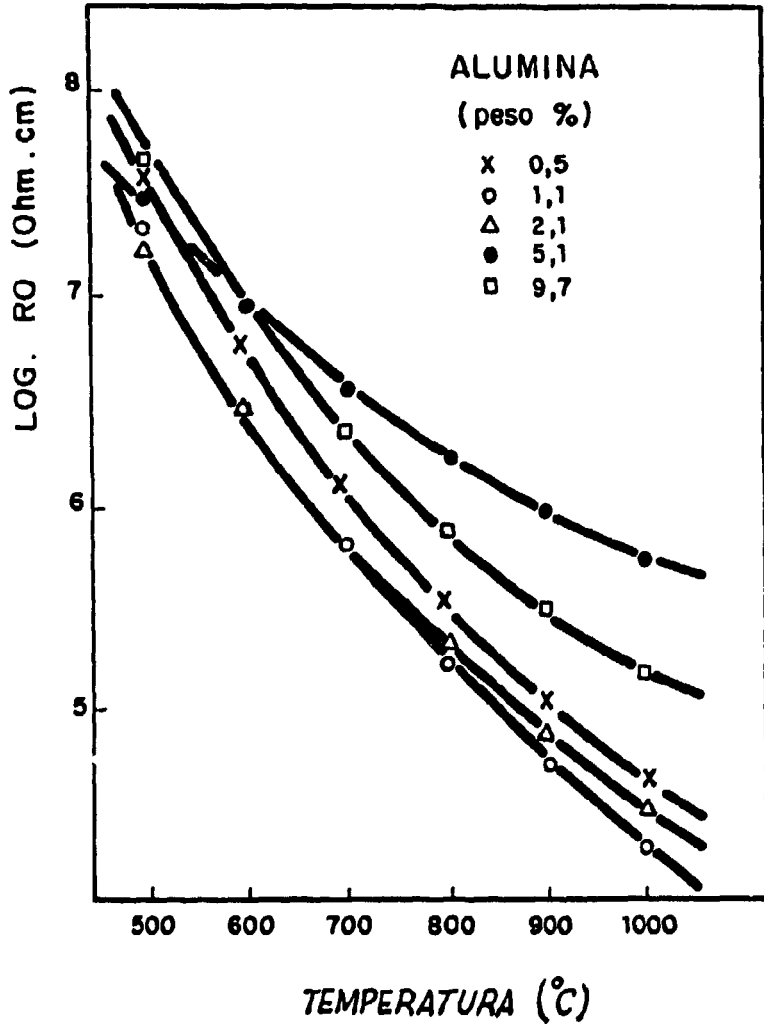


FIG 3

ZrO₂ : 3 % MgO

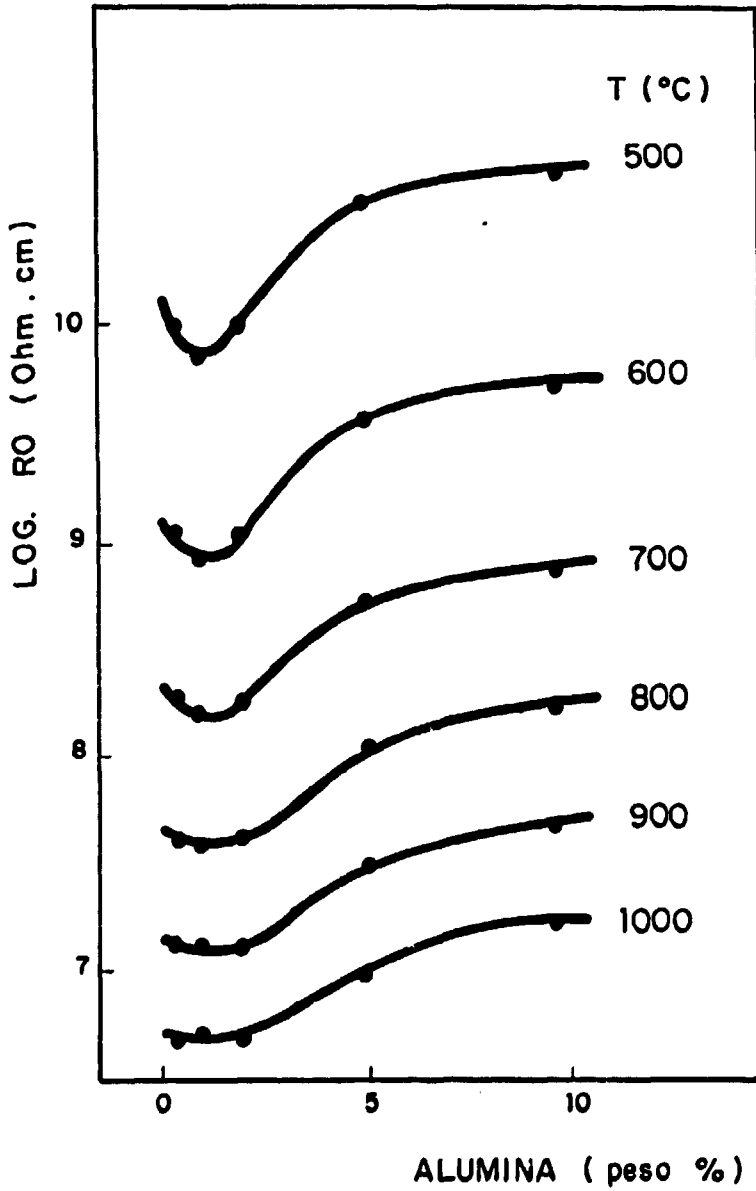


FIG 4

ZrO₂ : 3 % MgO

