

FORTALEZA DOS REIS MAGOS

32º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

NATAL-RN 24 A 27 DE ABRIL DE 1988 CENTRO DE CONVENÇÕES DE NATAL

ANAIS



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA

Volume I

ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO CÚBICA-MONOCLÍNICA EM CERÂMICA DE ZIRCÔNIA
PARCIALMENTE ESTABILIZADA COM MAGNÉSIA.

R. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear, S.Paulo

RESUMO

A transformação da fase cúbica meta-estável (obtida em $ZrO_2:3\%MgO$ após t_êmpera a partir de 1450°C) para a fase monoclínica estável à temperatura ambiente foi estudada por meio de difratometria de raios-X com a finalidade de verificar se a histerese térmica detetada em medidas de resistividade elétrica (Cf. R. Muccillo, Cerâmica, 33 (1987)149) é devida a variação da resistividade com a quantidade de fase cúbica. A relação de fases V_M , que dá a porcentagem de fase monoclínica, foi determinada entre 500°C e 1000°C, evidenciando que a diminuição do conteúdo de fase cúbica é o principal responsável pela histerese térmica na resistividade elétrica desse eletrólito sólido cerâmico.

ABSTRACT

STUDY OF THE CUBIC-TO-MONOCLINIC TRANSFORMATION IN MAGNESIA
PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA.

The transformation of the metastable cubic phase to the stable monoclinic phase in $ZrO_2:3\%MgO$ quenched from 1450°C to RT has been studied by X-ray diffractometry in order to explain the thermal hysteresis in the electrical conductivity [see, e.g., R.Muccillo, Ceramica, 33(1987)149]. The monoclinic-to-cubic ratio has been measured for samples annealed in the 500°C-1000°C temperature range. The results show that the decrease in the cubic phase content is the main responsible for the thermal hysteresis in the electrical conductivity of the magnesia partially stabilized zirconia solid electrolytes.

Soluções sólidas do tipo $ZrO_2:3\%MgO$ na forma de pastilhas ou de tubos fechados de um lado são produzidas comercialmente para a fabricação de sensores de oxigênio descartáveis para uso na determinação de teor de oxigênio na indústria siderúrgica [1,2]. Essas peças de cerâmica policristalina funcionam como transdutor eletroquímico, isto é, quando colocadas em um meio com uma determinada pressão parcial de oxigênio, geram uma força eletromotriz. A relação entre a força eletromotriz e a pressão parcial de oxigênio é conhecida como relação de Nernst-Einstein,

$$fem = (R T / 4 F) \cdot \ln (P_I / P_{II})$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta, F a constante de Faraday, P_I e P_{II} as pressões parciais de oxigênio de medida e de referência, respectivamente.

Na preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-magnésia, o uso de aditivos para facilitar o processo de sinterização tem sido uma alternativa a outros métodos, como por exemplo cominuição de pós e métodos químicos. Quando do estudo do efeito da adição de alumina na resistividade elétrica do eletrólito sólido de zircônia - 3% magnésia [3], foi demonstrado que a adição de pequenas quantidades de alumina (até aproximadamente 2% em peso) não prejudica seu desempenho como transdutor elétrico para a detecção de pressão parcial de oxigênio, além de melhorar a densificação da cerâmica. Entretanto, nesse mesmo trabalho foi também verificada a ocorrência de histerese térmica na condutividade elétrica, isto é, valores de resistividade elétrica obtidos para valores crescentes de temperatura de $400^\circ C$ a $1000^\circ C$ são maiores que os obtidos durante o decréscimo de temperatura (Cf. Fig. 1 em [3]).

O objetivo deste trabalho é o de verificar se a ocorrência de histerese térmica na resistividade elétrica está relacionada com a possível diminuição do conteúdo de fase cúbica, causada pelo tempo de permanência da amostra cerâmica a temperaturas entre $400^\circ C$ e $1000^\circ C$ durante a determinação dos valores de resistividade elétrica. Essa verificação foi feita estudando-se a resistividade elétrica durante o acréscimo e o decréscimo de temperatura, bem como medindo-se as quantidades de fases monoclinica e cúbica presentes nas amostras após simulação dos tratamentos térmicos a que são submetidas as amostras durante as medidas de resistividade elétrica.

Amostras cerâmicas de zircônia - 3% magnésia com adições de alumina de 0,5 a 9,7 peso % foram preparadas na forma de discos de 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura por compactação uniaxial a frio, seguida de tratamentos térmicos de pré-sinterização a 1000°C/2h, trituração e re-compactação uniaxial, sinterização a 1450°C/4h. Medidas de condutividade iônica foram feitas entre 400°C e 1000°C pela técnica dc com um eletrômetro Keithley modelo 616. Cuidados foram tomados para a eliminação de fems parasitas. A câmara porta-amostras, introduzida em um forno tubular resistivo, é feita com tubos de alumina e eletrodos de ouro e de platina. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar de cromel-alumel com a junção localizada perto da amostra. O forno foi calibrado usando-se um termopar de Pt - Pt 10% Rh aferido pelo IPT.

A porcentagem de fase monoclínica, relativamente à fase cúbica, foi determinada por meio da relação fornecida por Porter e Heuer [4]

$$V_M = A_m / (A_m + A_c)$$

onde $A_m = 1,603 I_m[11\bar{1}]$ e $A_c = I_c[111]$. $I_m[11\bar{1}]$ e $I_c[111]$ são as intensidades das raias do difratograma de raios-X obtido com tubo de cobre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 é mostrado o gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de uma amostra cerâmica de zircônia - 3% magnésia na faixa de temperaturas entre 500°C e 1000°C. Os valores de resistividade obtidos para temperaturas crescentes e os valores obtidos durante o decréscimo de temperatura foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, obtendo-se uma mesma reta para ambos conjuntos de pontos. Nesse caso e nos subsequentes foi usada a expressão que relaciona resistividade elétrica R_0 e temperatura absoluta T :

$$R_0 = R_{0_{zero}} \cdot \exp - [H / KT]$$

onde H é a entalpia de ativação térmica para a condutividade elétrica e K a constante de Boltzmann.

Nas figuras 2, 3, 4, 5 e 6 são mostrados os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de amostras cerâmicas de zircônia - 3% magnésia com adições de 0,5%, 1,1%, 2,1%, 5,1% e 9,7% de alumina, respectivamente. Como se po

de ver, os valores da resistividade elétrica são diferentes para uma mesma temperatura, dependendo se foram obtidos durante o aquecimento ou o esfriamento da amostra, caracterizando a ocorrência de histerese térmica. Nas medidas obtidas durante o aquecimento, o desvio da linearidade dos valores de $\log [R_0]$ em função de $1/T$ se dá entre 900°C e 1000°C , o que pode sugerir a formação de fase líquida por causa da abrupta queda do valor de resistividade elétrica [5].

A possibilidade de que a permanência das amostras cerâmicas a temperaturas acima da ambiente para a medição da resistividade elétrica esteja provocando alterações na relação entre as fases monoclinica e cúbica, que, por sua vez poderiam modificar os valores de resistividade elétrica, foi estudada por meio de difratometria de raios-X.

Na figura 7 é mostrada a concentração de fase cúbica, que é igual a $100 - V_m$, onde V_m é a concentração de fase monoclinica, em função do tratamento térmico. Para a amostra cerâmica sem adição de alumina, somente após tratamento térmico a $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ ocorreu uma diminuição na concentração de fase cúbica. Na figura fica evidente que a adição de alumina inibe a formação de fase cúbica e, maior o teor de alumina, maior o grau de inibição. Como caso limite, em amostras de zircônia-magnésia com 9,7% de alumina não foram observadas as raia de difração de raios-X devidas à fase cúbica.

Na figura 8 é mostrado o resultado da adição de alumina na formação de fase cúbica em zircônia - 3% magnésia.

Os resultados das figuras 7 e 8 permitem concluir que um dos mecanismos responsáveis pela ocorrência de histerese térmica na condutividade elétrica de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia - 3% magnésia é o da destruição da fase cúbica nessa cerâmica.

4. CONCLUSÕES

A adição de alumina em eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{ZrO}_2:3\%\text{MgO}$, que já sabemos que provoca uma densificação na cerâmica sem alterar seu comportamento elétrico [2], altera a relação de fases monoclinica/cúbica de 50% para 0,5% Al_2O_3 até 100% para 9,7% Al_2O_3 . Essa alteração de fases, representada pela diminuição do conteúdo de fase cúbica relativamente ao conteúdo de fase monoclinica, é um dos mecanismos responsáveis pela ocorrência de histerese térmica na resistividade elétrica dos eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia - 3% magnésia. Convém salientar, entretanto, que a histerese térmica não provoca nenhuma modificação na determinação de teor de oxigênio em aço líquido com sensores de oxigênio descartáveis utilizando eletrólitos sólidos cerâmicos de zircô

nia - 3% magnésia, visto ser instantânea essa determinação.

Agradecimentos: A Nelson B. de Lima e a Magali de Campos pelo trabalho na obtenção dos difratogramas de raios-X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Subbarao, E.C. (ed.) - Solid electrolytes and their applications - Plenum Press, N.Y., 1980.
- [2] 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).
- [3] Muccillo, R. - Estudo da adição de alumina em zircônia-magnésia - Cerâmica 33 (210), 149, (1987).
- [4] Porter, D.L., e Heuer, A.H. - Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) - J. Amer. Ceram. Soc. 62 (5-6), 298, (1979).
- [5] Morgan, P.E.D. e Koutsoutis, M.S. - Electrical conductivity measurements to detect suspected liquid phase in the Al_2O_3 -1 mol% TiO_2 - 0.5 mol% $NaO_{1/2}$ and other systems - J. Amer. Ceram. Soc. 69 (10), C254, (1986).

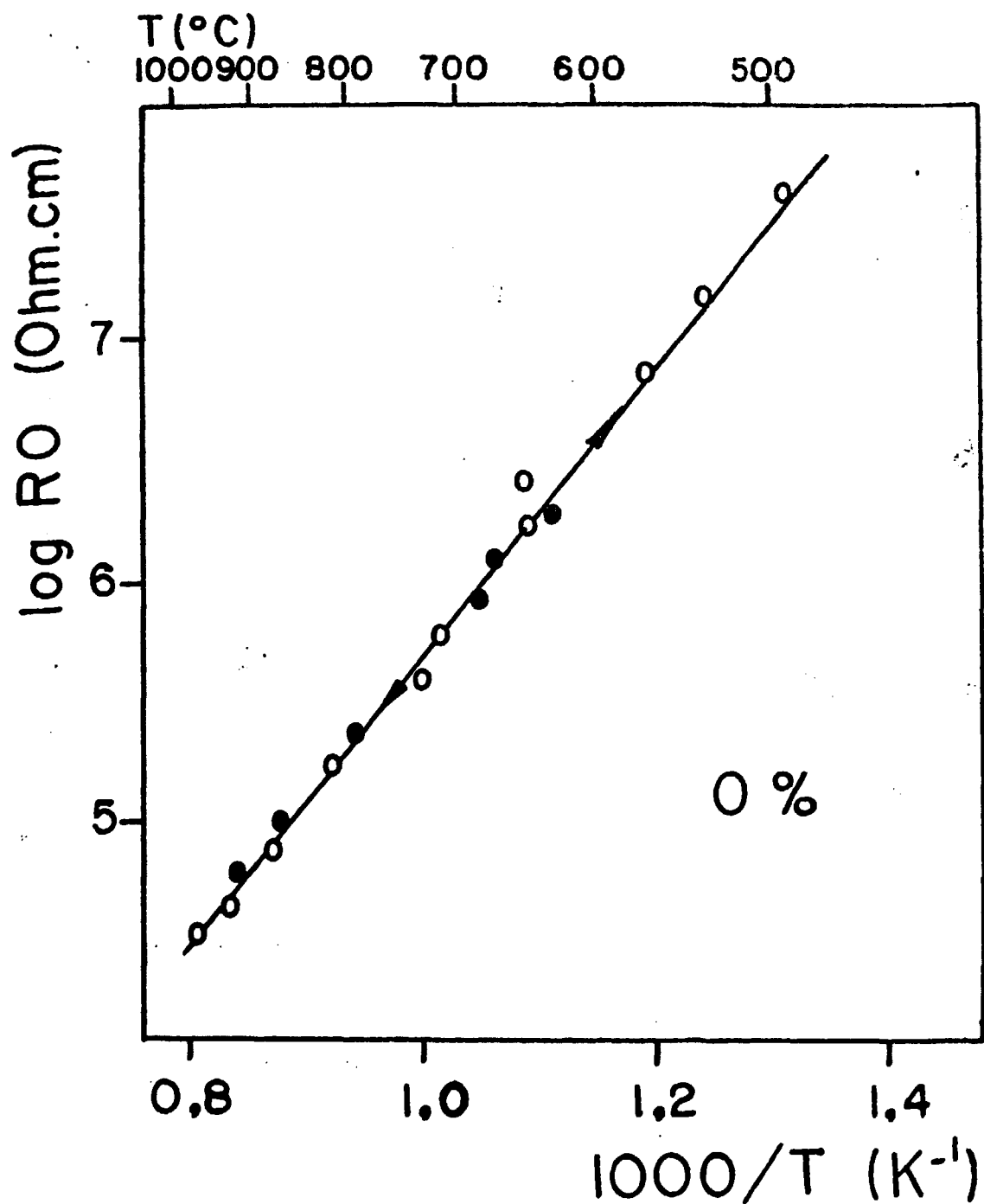


FIG.1 - Gráfico de Arrhenius da amostra cerâmica de ZrO_2 - 3% MgO sem adição de alumina; os valores em x e em ponto cheio representam os obtidos para temperaturas crescentes e decrescentes, respectivamente.

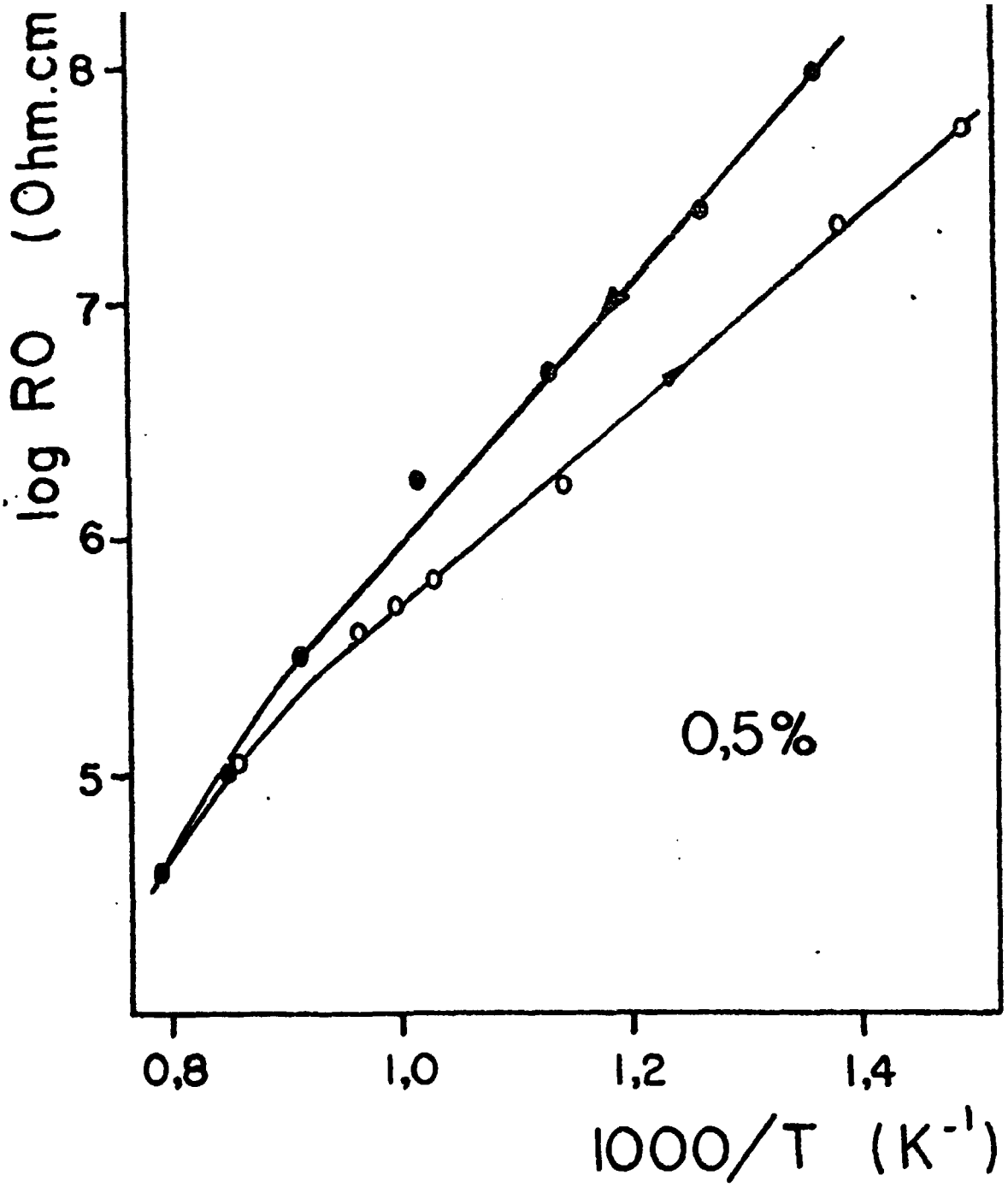


FIG.2 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica da amostra cerâmica de ZrO_2 - 3% MgO com adição de 0,5% de Al_2O_3 .

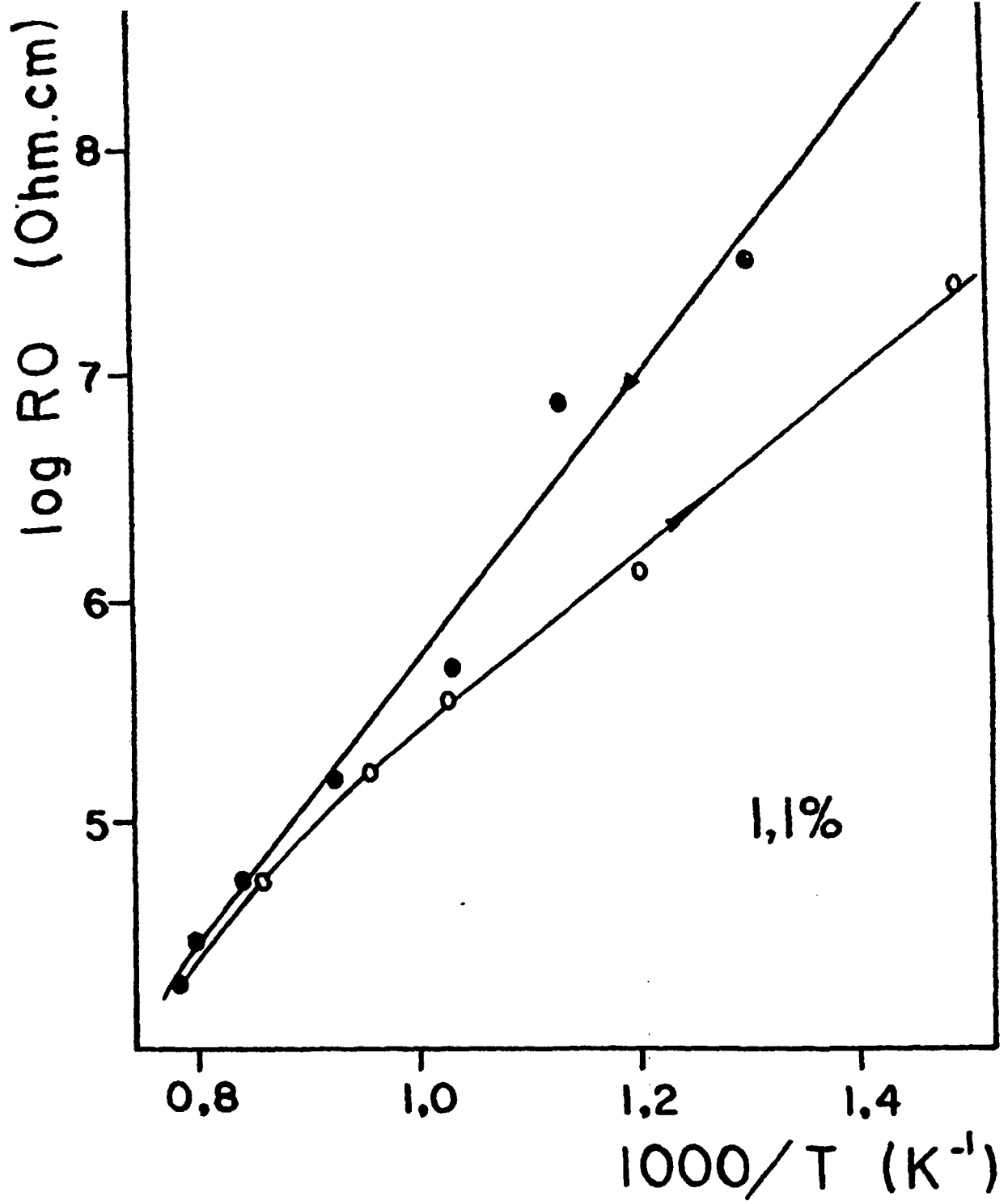


FIG.3 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica da amostra cerâmica de ZrO_2 - 3% MgO com adição de 1,1% de Al_2O_3 .

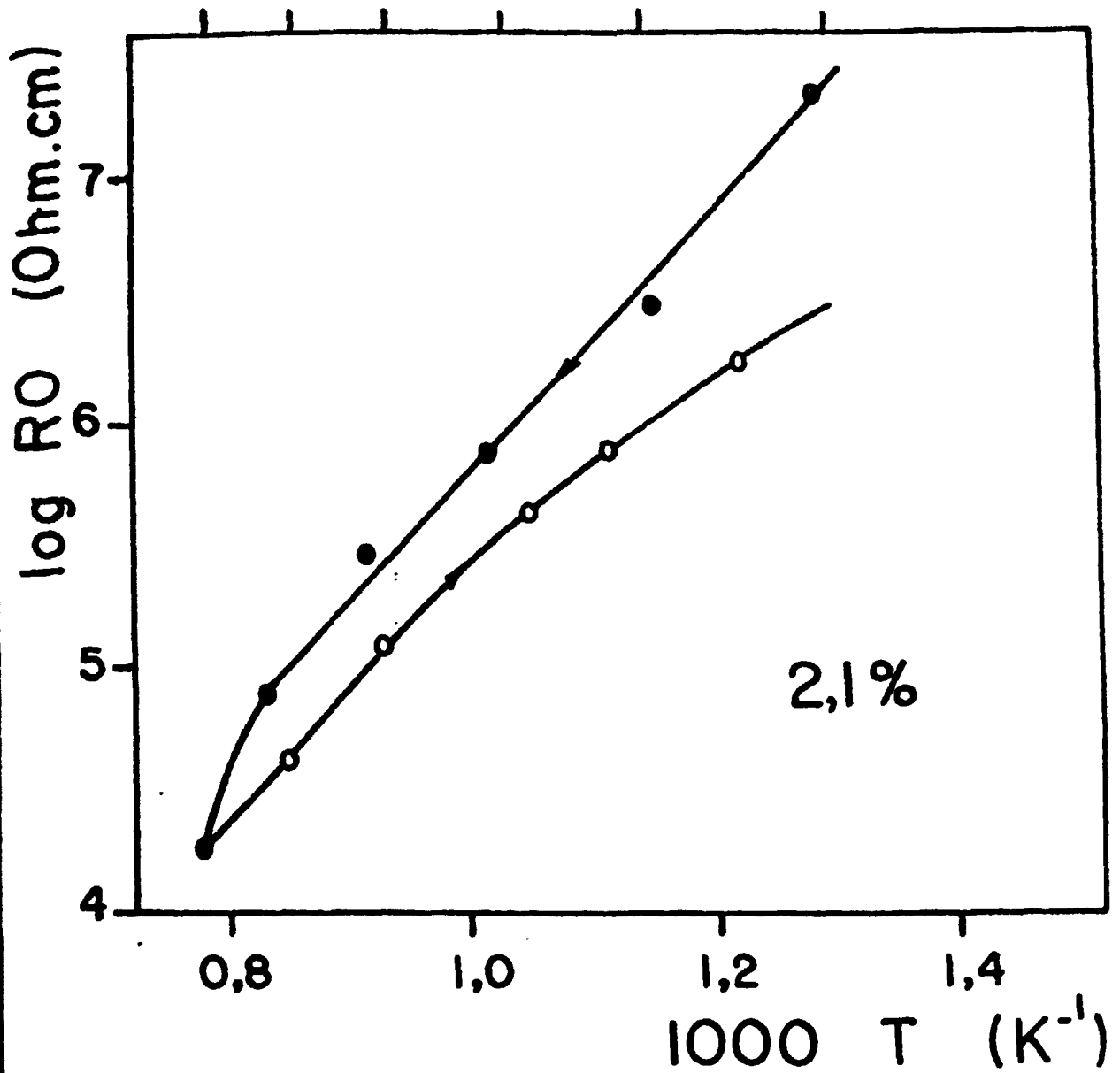


FIG.4 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica da amostra cerâmica de $ZrO_2 - 3\% MgO$ com adição de 2,1% de Al_2O_3 .

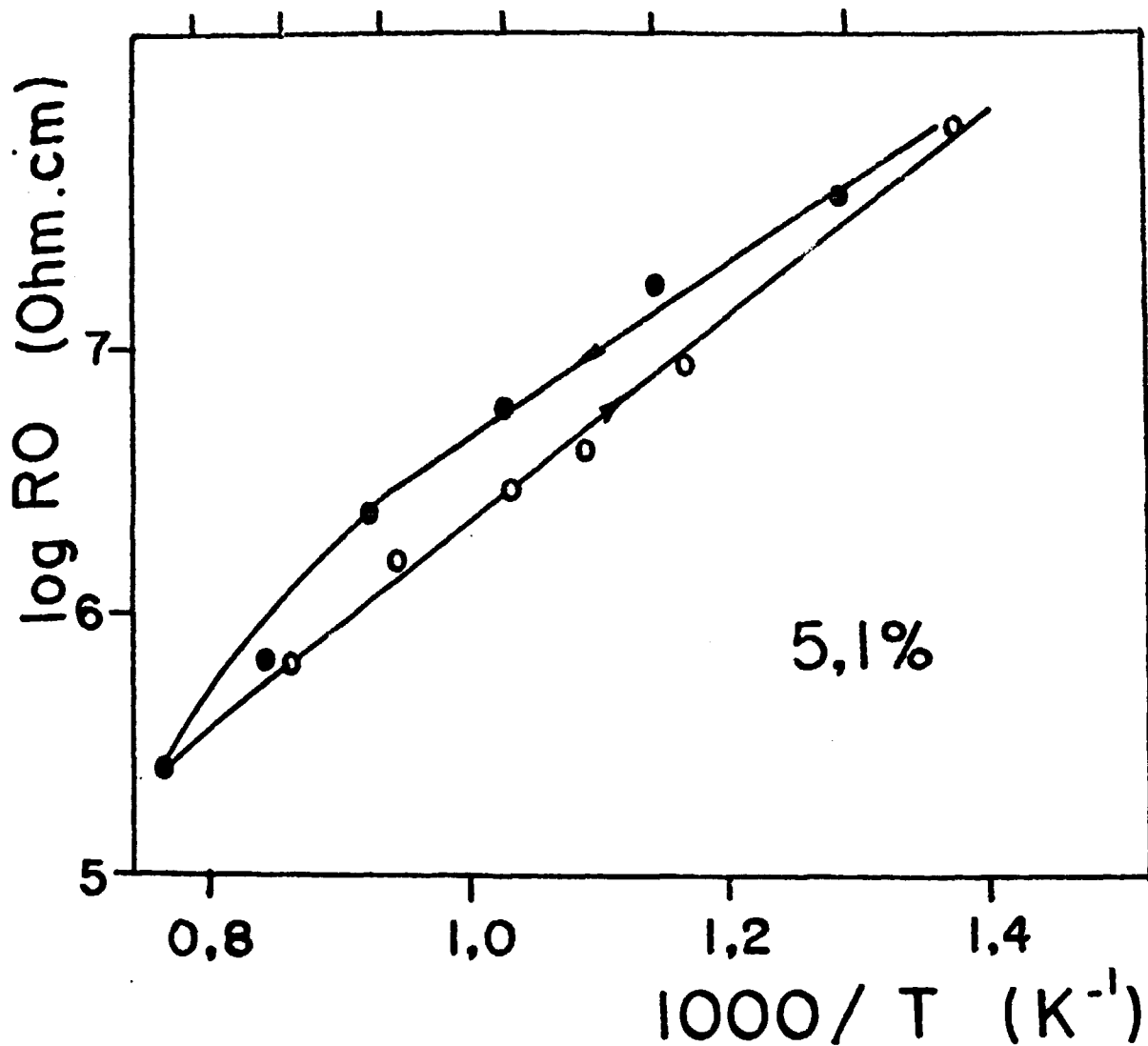


FIG.5 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica da amostra cerâmica de ZrO_2 - 3% MgO com adição de 5,1% de Al_2O_3 .

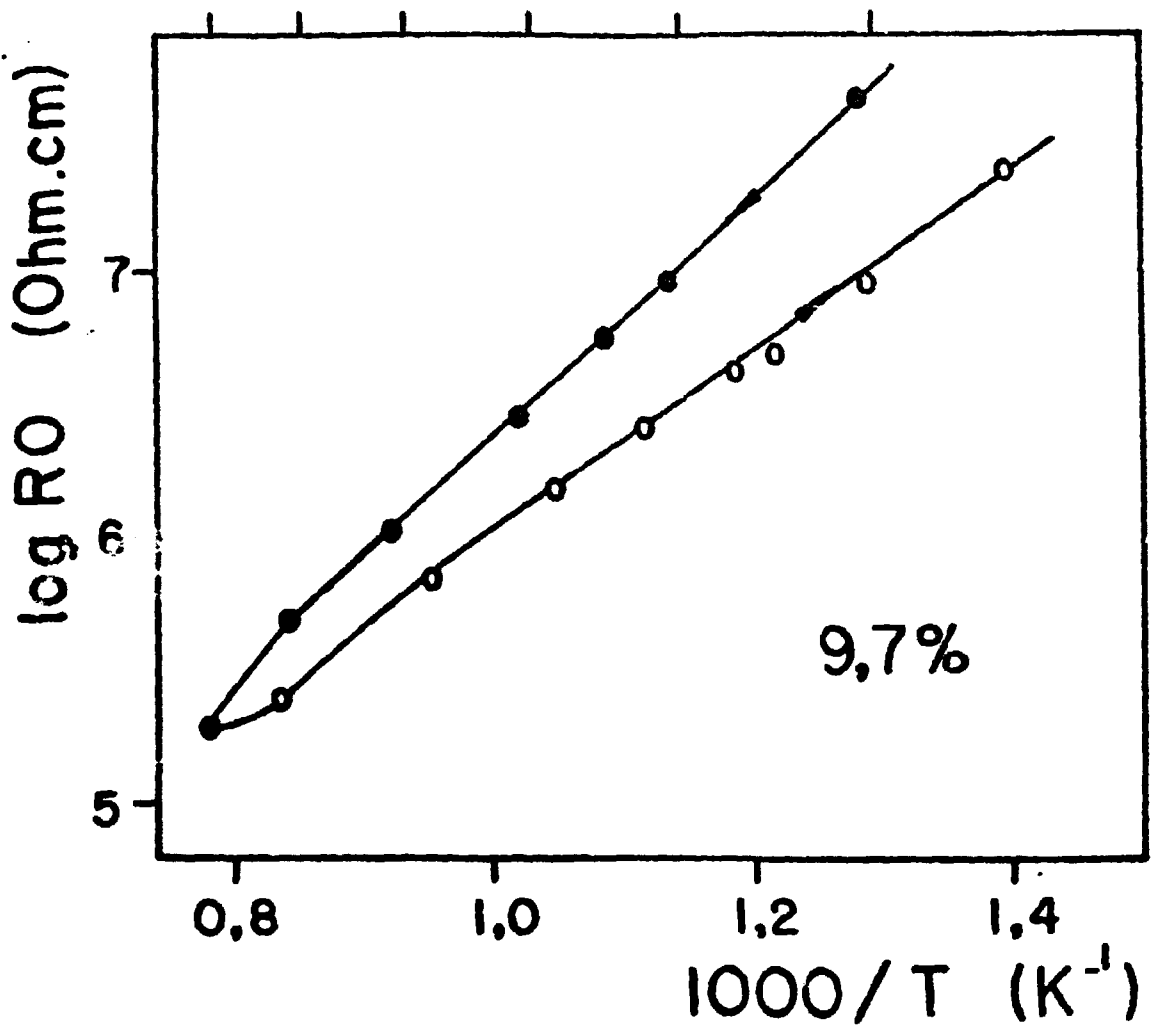


FIG.6 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica da amostra cerâmica de $ZrO_2 - 3\% H_2O$ com adição de 9,7% de Al_2O_3 .

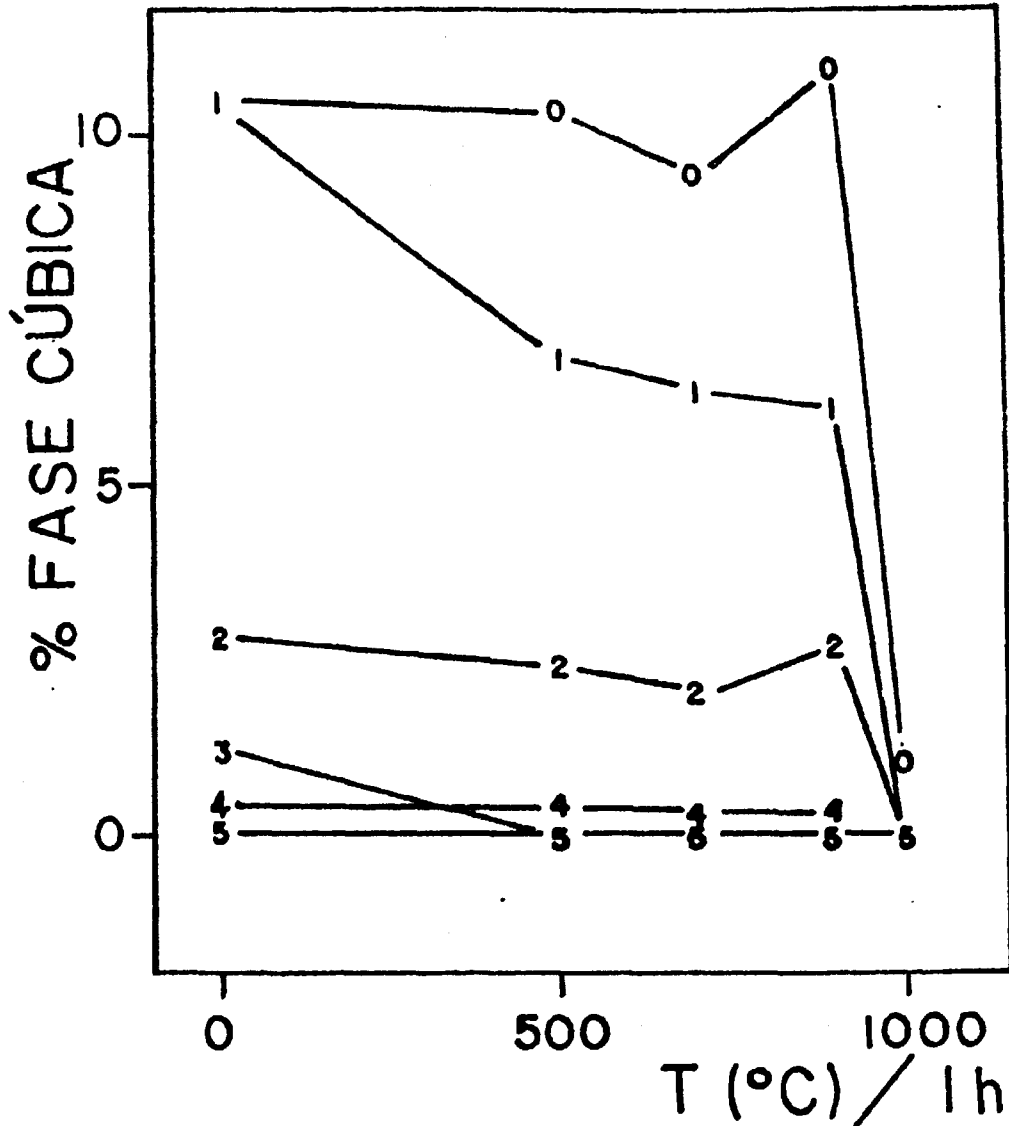


FIG.7 - Valores de porcentagem de fase cúbica em amostras cerâmicas de $ZrO_2 - 3\% MgO - p\% Al_2O_3$ ($p = 0/0,5/1,1/2,1/5,1/9,7$) em função de tratamentos térmicos entre $500^\circ C$ e $1000^\circ C$ durante 1 hora. Os valores para a amostra de $p=0$ foram reduzidos em 50%.

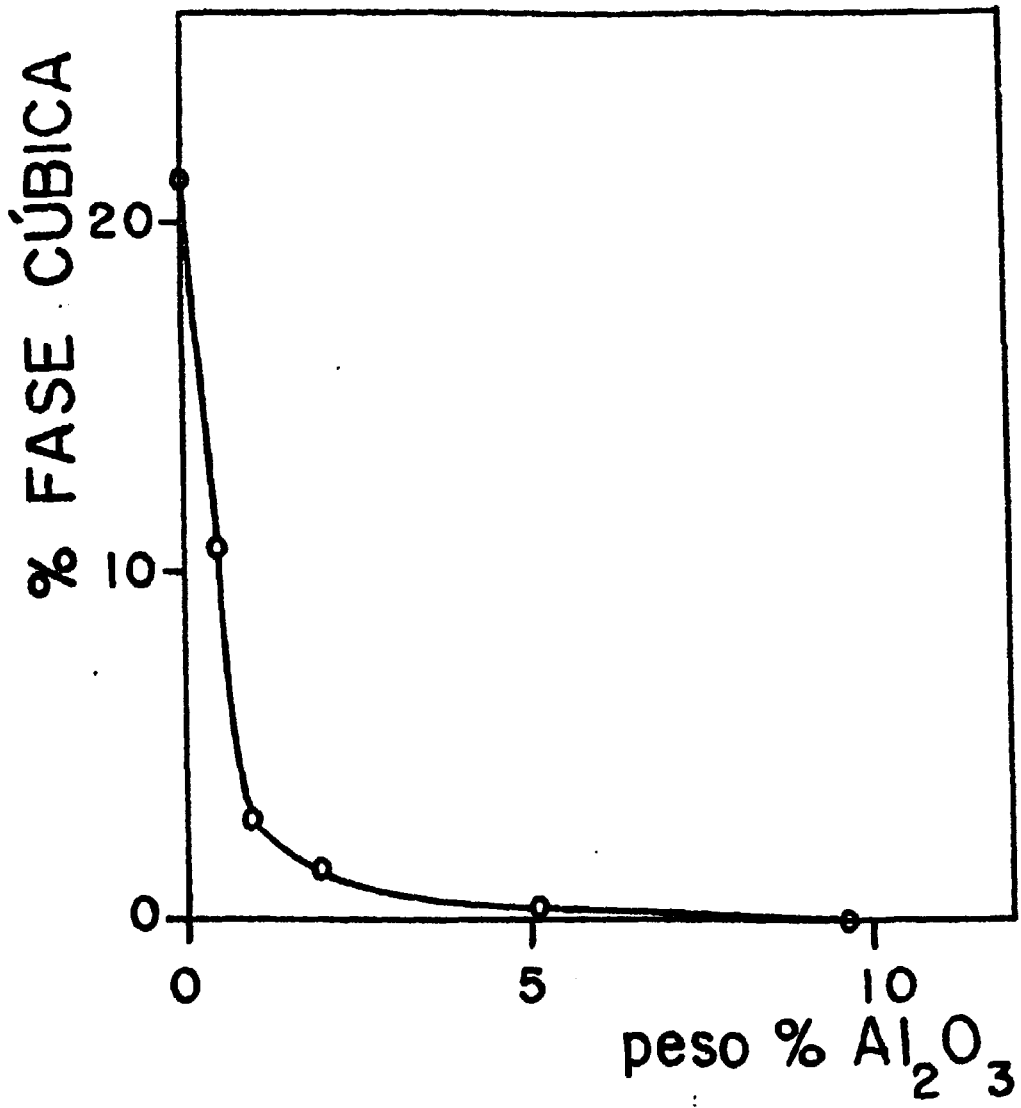


FIG.8 - Dependência do conteúdo de fase cúbica em amostras de ZrO_2 - 3% MgO - p% Al_2O_3 sinterizadas a $1450^{\circ}C/4h$ com p entre zero e 9,7.