

Estudo da adição de alumina em zircônia-magnésia(*)

R. MUCCILLO

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares CNEN/SP — Comissão

Nacional de Energia Nuclear

Caixa Postal 11049

01000 São Paulo SP

ABSTRACT

Studies of alumina additions in zirconia-magnesia

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.

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 (2680°C) requerendo, conseqüentemente, tratamentos térmicos a temperaturas acima de 1600°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 de 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 cálcio, com ítria, com ítria-itérbia, e com escândio 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).

EXPERIMENTAL

Amostras cerâmicas de zircônia — 3% magnésia com adições de p % em peso ($0,5 \leq p \leq 9,7$) de alumina foram preparados na forma de discos em 12mm de diâmetro e 2mm de espessura por compactação uniaxial a frio, seguida de tratamentos térmicos de pré-sinterização a 1000°C/2h e de sinterização a 1450°C/4h. Medidas de condutividade iônica foram feitas entre 500°C e 1000°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 calibrada usando-se um termopar de Pt-Pt 10% Rh aferido pelo IPT.

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 $5,83g/cm^3$ para a densidade teórica de zircônia — 3% magnésia (6) e $3,965g/cm^3$ 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 monoclinica, ou por causa da formação de fases vítreas nos contornos do 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 — p % Al_2O_3 (p = 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 RO com a temperatura absoluta T.

$$RO = RO_{zero} \exp(H/KT)$$

onde RO_{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 aproximadamente 1eV. 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 ZrO_2 , 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 ZrO_2 - MgO .

(*) Trabalho apresentado ao 31.º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Recebeu da Associação Brasileira de Cerâmica, o prêmio "Prof. Dr. Francisco de Salles Vicente de Azevedo", de 1987.

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 n°	Al_2O_3 (peso %)	Al_2O_3 (mol %)	1 (g/cm^3)	2 (g/cm^3)	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 com $ZrO_2 - 3\% MgO$ sinterizada com diferentes adições de Al_2O_3 .

Amostra n°	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

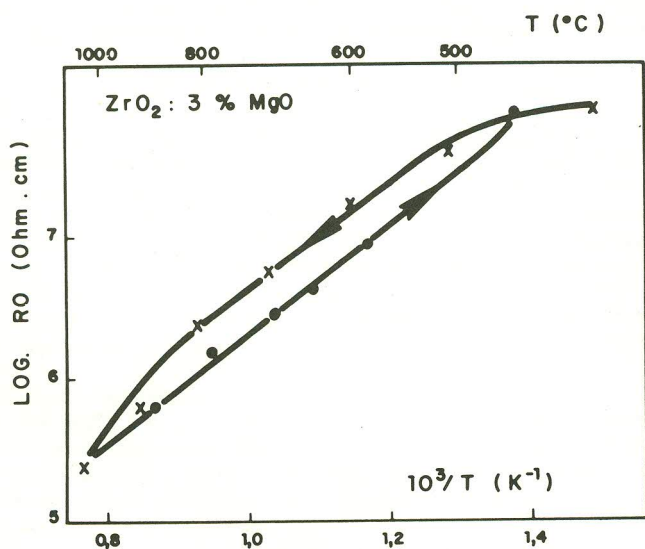


Figura 1 — Gráfico de Arrhenius da amostra cerâmica de $ZrO_2 - 3\% MgO$ com adição de 5,1% de Al_2O_3 , mostrando o ciclo de histerese.

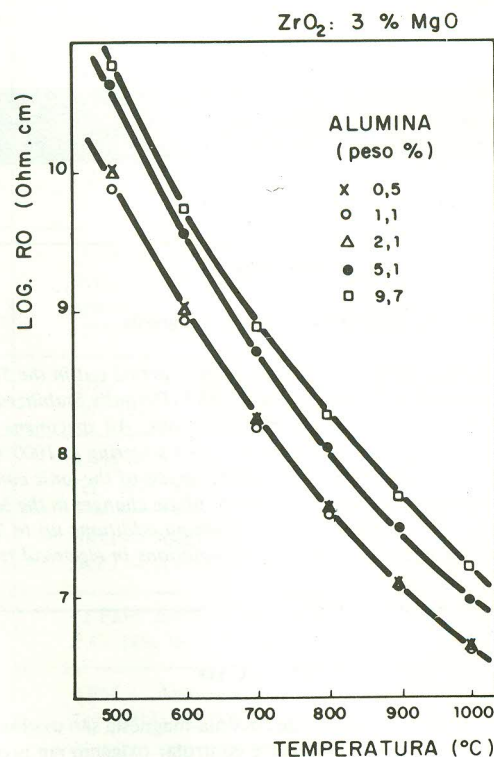


Figura 2 — Resistividade em função da temperatura para amostras de $ZrO_2 - 3\% MgO$ pré-sinterizadas a $1000^\circ C$ com diferentes teores de alumina.

A figura 4 mostra os valores de resistividade das amostras cerâmicas pré-sinterizadas a $1000^\circ C$ em função da quantidade de alumina como aditivo. A figura 5 apresenta o mesmo tipo de resultado obtido para amostras sinterizadas a $1450^\circ C$. 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 $700^\circ C$ em células para detecção de oxigênio em caldeiras afim de economizar combustível otimizando a relação ar-combustível, e a aproximadamente $1650^\circ C$ 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 $700^\circ C$ a adição de alumina até 2,1% melhora o comportamento elétrico do eletrólito sólido, enquanto que para medidas acima de $700^\circ C$ 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 $ZrO_2 - 3\% MgO - p\% Al_2O_3$ ($0,5 \leq p \leq 9,7$). A diminuição na energia de ativação do processo de condução iônica mostra que o aumento na concentração de alumina facilita o transporte de ions 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.

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 resis-

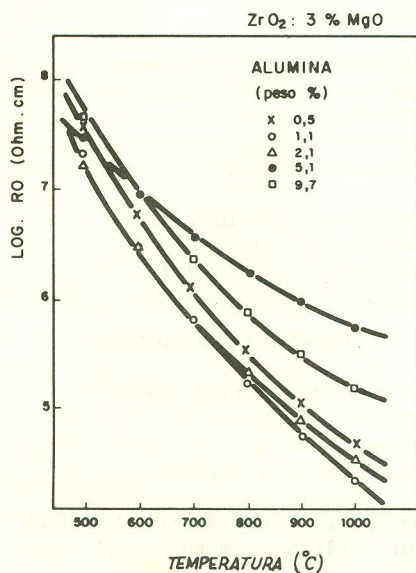


Figura 3 — Resistividade em função da temperatura para amostras de $ZrO_2 - 3\% MgO$ sinterizadas a $1450^\circ C$ com diferentes teores de alumina.

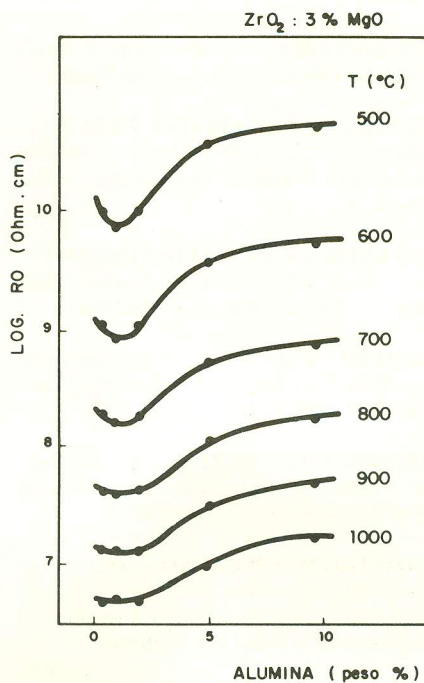


Figura 4 — Valores de resistividade em função do grau de adição de alumina em $ZrO_2 - 3\% MgO$ a várias temperaturas entre $500^\circ C$ e $1000^\circ C$. Temperatura de pré-sinterização: $1000^\circ C$.

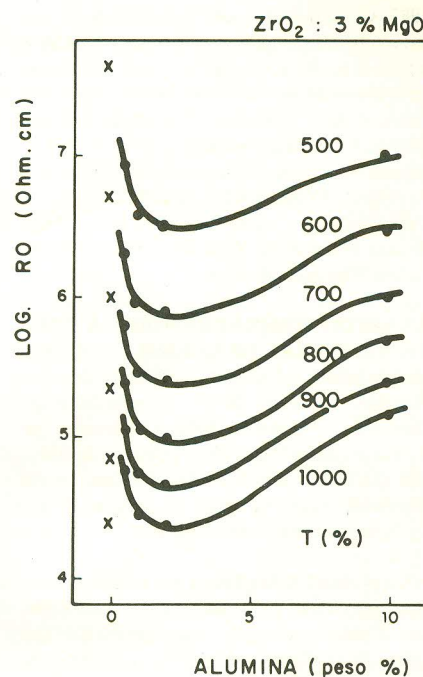


Figura 5 — Valores de resistividade em função do grau de adição de alumina em $ZrO_2 - 3\% MgO$ a várias temperaturas entre $500^\circ C$ e $1000^\circ C$. Temperatura de sinterização: $1450^\circ C$.

tividade 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.

REFERÊNCIAS

- (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 $Sc_2O_3-ZrO_2$ 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 medi-
- (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.

Registro na ABC: Trabalho n° 407.