

Luis Filipe C.P. de Lima, Ana L.E. Godoy e Eliana N. dos S. Muccillo

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
C.P. 11049 - 05422-970 - Pinheiros - SP



cbecimat



UNICAMP

Realizou-se medidas de atrito interno e da frequência em função da temperatura (130-573K), a baixa frequência (1,5-3,5Hz), com $ZrO_2-Y_2O_3$ (3% em mol) e ZrO_2-MgO (3-15% em mol). Os resultados com a zircônia-ítria confirmam os da literatura. A zircônia-magnésia apresentou picos de atrito interno a baixa temperatura (223K) e acima da ambiente (455K). Os primeiros são sensíveis a recozimentos lineares entre 473 e 573K e diminuem para concentrações superiores a 8% em mol, ao passo que, o pico a 455K, é estável e aumenta com a concentração neste intervalo. Associou-se este último à reorientação do par vacância oxigênio-cátion magnésio, com energia de ativação de -1,17 eV.

INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais cerâmicos têm tido um destaque importante nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades. De maneira geral, as cerâmicas vêm ganhando espaço dos materiais metálicos devido principalmente à manutenção de razoável resistência mecânica em ambientes corrosivos e a temperaturas elevadas. No entanto, estas propriedades estão intimamente ligadas à microestrutura e, conseqüentemente, aos processos de fabricação. As cerâmicas eletrônicas não escapam a esta regra e, com mais razão, pois para melhorar uma propriedade importante, como a condutividade elétrica são dopadas com cátions aliovalentes. Neste contexto, a zircônia se deve dar especial atenção já que, a dopagem tem dupla finalidade. Além da recém-citada, serve também para estabilizá-la, favorecendo determinadas fases dependendo da concentração do dopante. Assim, é importante caracterizar adequadamente este material no que concerne às fases presentes e à distribuição dos defeitos puntiformes. Dentre as poucas técnicas que podem ser utilizadas para tal fim, uma que se presta de forma eloquente é a de atrito interno. Por esta técnica pode-se obter a absorção de energia e frequência de vibração de uma amostra solicitada ciclicamente, em função da temperatura. Estas grandezas fornecem informações sobre defeitos puntiformes que se relaxam no intervalo de temperatura observado e sobre alterações na microestrutura face a recozimentos térmicos.

No que se refere aos defeitos puntiformes em ZrO_2 , já existe uma série de trabalhos na literatura na qual a principal técnica utilizada é a de atrito interno [1-8]. Embora a quantidade de dopante (>8% mol Y_2O_3 , necessária para estabilizar totalmente a fase cúbica difícil a análise dos resultados, existe certa concordância entre os autores, de que o responsável pelo pico de relaxação observado para concentrações até 4% mol, é o par vacância oxigênio-cátion ítria, havendo a formação de complexos contendo estes dois defeitos, para concentrações superiores [6]. Também foram utilizados outros dopantes, tais como, CaO [9-12]

e CeO_2 [7], mas, a nosso ver, ainda não foi estudado por esta técnica o sistema $ZrO_2:MgO$.

O objetivo deste trabalho é confirmar os resultados de atrito interno existentes na literatura utilizando o sistema $ZrO_2:Y_2O_3$ (3% mol) e avaliar a influência da concentração de MgO (3 a 15% mol) nas propriedades anelásticas da ZrO_2 .

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção das amostras

As amostras de zircônia parcialmente estabilizada, com composição de 3% em mol de ítria foram preparadas a partir do pó coprecipitado por prensagem uniaxial e isostática seguida da sinterização ao ar por duas horas a 1450°C, e resfriadas a uma velocidade de 600 graus por hora. As amostras de zircônia dopadas com magnésia foram obtidas por coprecipitação contendo 8% em mol e por mistura mecânica dos pós de ZrO_2 (tipo DK2) e de MgO (Merck PA) (composição nominal de 3, 6, 8, 11 e 15% em mol), seguida de prensagem uniaxial e isostática seguida de sinterização ao ar a 1650°C por duas horas e resfriada idênticamente [12].

Após obtenção dos tabletes (42x7x2)mm³ estes foram cortados utilizando ferramentas adiamantadas e obtendo-se amostras paralelepípedicas com dimensões aproximadas de 1,5x2,5x40mm³.

Microestrutura - As amostras correspondentes às dopagens extremas (3 e 15%) foram fraturadas e examinadas por microscopia eletrônica de varredura.

Técnica de Atrito Interno

Medidas da anelasticidade dos sólidos podem ser realizadas a baixa frequência utilizando-se um pendulo de torção invertido [13]. Esta técnica, conhecida como uma das técnicas de Atrito Interno, consiste em se medir a deflexão entre a tensão cíclica aplicada à amostra e a deformação decorrente (δ), assim como, a variação do módulo de elasticidade dinâmico (defeito de módulo), ambos em função da frequência de vibração. No caso de relaxação anelástica de defeitos num sólido, estas duas grandezas são expressas pelas seguintes fórmulas:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \delta = A \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

$$\frac{\Delta G}{G} = A \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

onde Q^{-1} é o atrito interno, $\Delta G/G$ defeito de módulo (no caso torção), A , intensidade de relaxação, ω , frequência de vibração e τ , o tempo de relaxação. A equação 1 mostra que o atrito interno apresenta um pico em função de $\omega \tau$, centrado em $\omega \tau = 1$, que fornece, Δ -altura do pico e τ , sua posição no eixo $\omega \tau$.

Quando os mecanismos de relaxação forem termicamente ativados τ será dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (3)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação fundamental e E , a energia de ativação do processo. É possível medir o atrito interno em função da temperatura, mantendo ω fixo.

A medida do atrito interno por ser realizada com a amostra vibrando livremente. Quando a $\operatorname{tg} \delta$ é pequena, pode-se mostrar que:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{A_i}{A_{i+n}} \quad (4)$$

onde A_i e A_{i+n} são, respectivamente a i -ésima e a $(i+n)$ -ésima amplitudes no decaimento livre das vibrações.

No presente caso, as medidas de atrito interno e do módulo de elasticidade (frequência) foram realizadas com as amostras vibrando em decaimento livre a uma frequência compreendida entre 1,5 e 3,5 Hz, sob atmosfera de He de 1,3 kPa. A velocidade de aquecimento foi de 0,03 s⁻¹ e a amplitude de deformação máxima na superfície da amostra de 5×10^{-5} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sistema $ZrO_2:Y_2O_3$ - Na figura 1 estão apresentados os espectros de Q^{-1} e da frequência em função da temperatura para uma amostra coprecipitada. O pico situado a 373K e seu respectivo defeito de módulo observado na curva da frequência já foram reportados na literatura, também a baixa frequência, e associados à reorientação de pares, vacância oxigênio - cátion ítrio, induzida pela tensão. Utilizando-se a energia de ativação obtida por estes autores obtem-se uma largura a meia altura 2,8 vezes a de um pico de Debye (baixas concentrações de defeitos e um único tempo de relaxação), resultado encontrado por eles e que indica uma interação entre defeitos.

Sistema $ZrO_2:MgO$ - Na figura 2 estão apresentados os mesmos espectros da figura 1 para uma amostra coprecipitada. As curvas a e b, respectivamente, Q^{-1} e frequência, foram obtidas após montagem e, as a' e b', após recozimento linear a 573K. Nas primeiras observa-se um complexo, situado a aproximadamente 223K, com dois defeitos de módulo. Ele mostrou-se instável face ao recozimento térmico, tendo praticamente desaparecido após a medida até 573K, curvas

a' e b'.

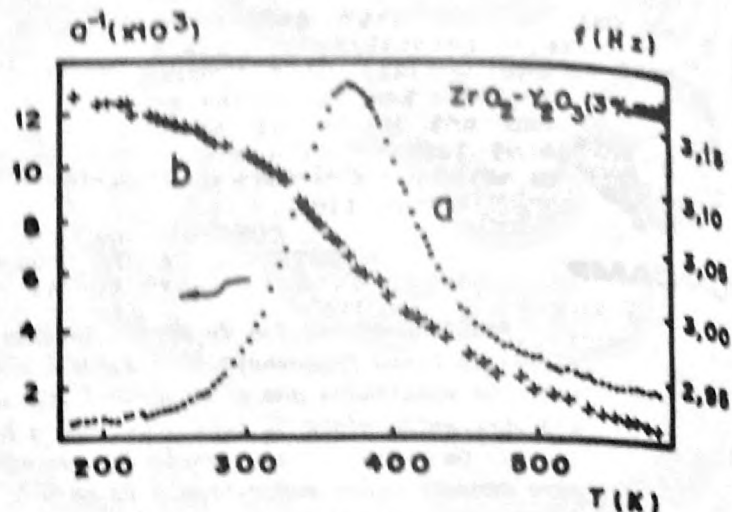


FIGURA 1 - Espectros de atrito interno e de frequência em função da temperatura obtidos com uma amostra $ZrO_2:Y_2O_3$ (3% em mol).

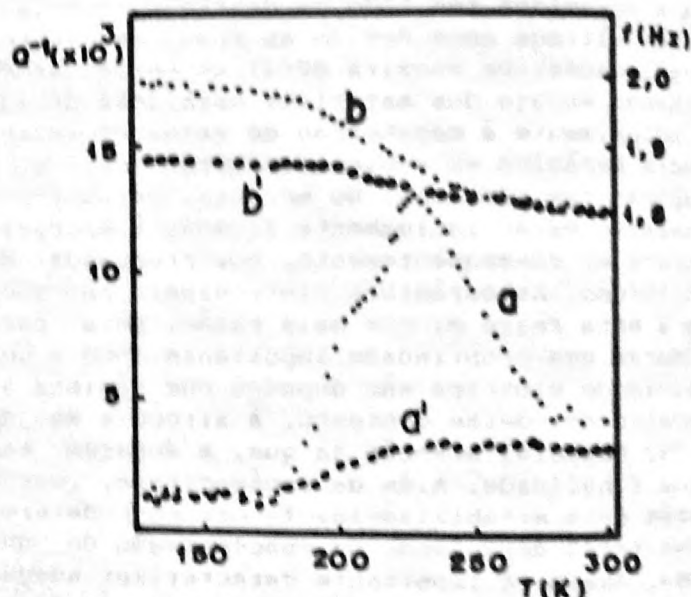


FIGURA 2 - Espectros de atrito interno e de frequência em função da temperatura obtidos com uma amostra coprecipitada $ZrO_2:MgO$ (8% em mol): i) após montagem, curvas a e b, e ii) após recozimento linear a 573K, curvas a' e b', respectivamente.

Os resultados obtidos com amostras deste sistema preparadas por mistura mecânica estão mostrados na figura 3, para concentrações de 3, 8, 11 e 15% em mol. Em todas elas aparece o mesmo complexo na mesma região de temperatura, embora com intensidades diferentes. A partir destas curvas e do resultado obtido com uma amostra dopada 6% foi obtido o gráfico da intensidade do máximo do complexo em função da % em mol de magnésia, apresentado na figura 4. Observa-se um máximo para a concentração de 8% em mol, seguida de uma queda acentuada para dopagens crescentes. Nas figuras 5 e 6, estão apresentadas as micrografias das superfícies fraturadas de duas amostras com composições de 3 e 15% em mol, respectivamente. Pode-se notar uma predominância de grãos pequenos (fase monoclinica e tetragonal) na amostra da figura 5. en-

quanto que a figura 6 mostra a presença quase exclusiva da fase cúbica (grãos grandes) [14].

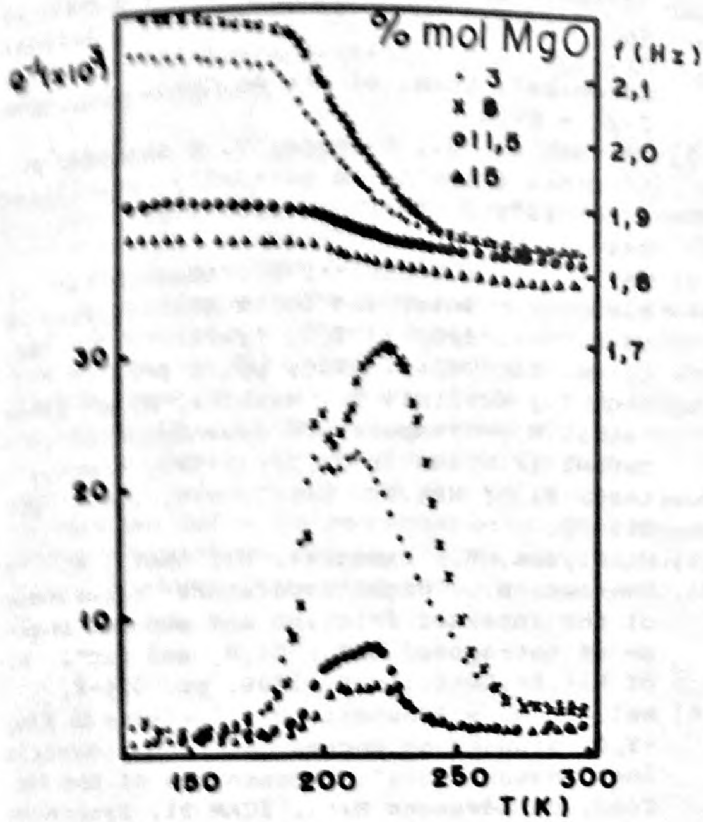


FIGURA 3 - Espectros de atrito interno e de frequência em função da temperatura obtidos com amostras $ZrO_2:MgO$, com diferentes teores de dopante.

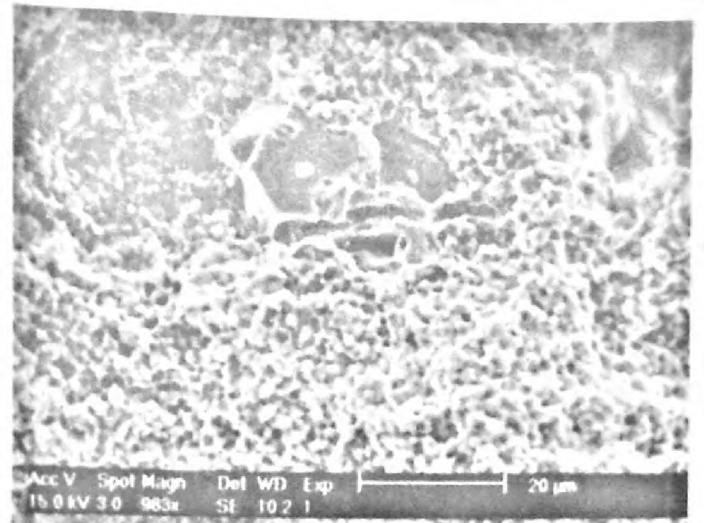


FIGURA 5 - Fratografia da amostra $ZrO_2:MgO$ (3% em mol).

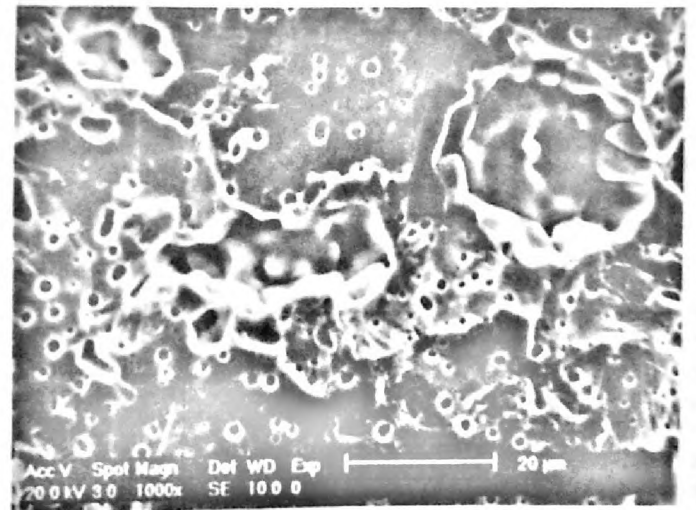


FIGURA 6 - Fratografia da amostra $ZrO_2:MgO$ (15% em mol).

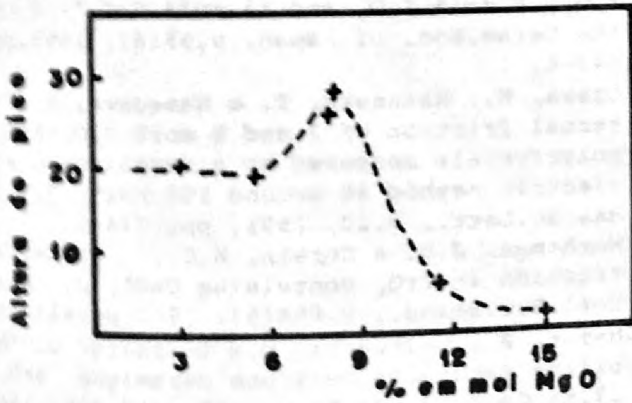


FIGURA 4 - Variação da intensidade do pico de atrito interno em função da concentração de MgO .

Os espectros de Q^{-1} para as três amostras com maior concentração estão apresentadas na figura 7, desde a temperatura ambiente até 573K. A partir destas curvas obteve-se a figura 8 na qual a eliminação do fundo do Q^{-1} evidenciou os picos existentes. Com exceção da amostra com 8% em mol que apresenta um pico pequeno e bastante largo (curva a), as outras amostras apresentam um pico à mesma temperatura (-455K), cuja altura aumenta com a dopagem curvas b e c.

Análise dos resultados - Como a dopagem de cerâmicas do tipo ZrO_2 com cations divalentes introduz vacâncias oxigênio para compensação de carga, poder-se-ia esperar que o complexo a 223K envolvesse um defeito do tipo vacância oxigênio - cation Mg . Usando a expressão (3) para o tempo de relaxação e substituindo o valor $\tau_0 = 10^{-14}$ seg⁻¹, esperado para a relaxação de defeitos puntiformes, e os valores da frequência e da temperatura do pico, obtém-se a energia de relaxação $E = 0,57$ eV. Este valor é inferior à energia de migração da vacância oxigênio

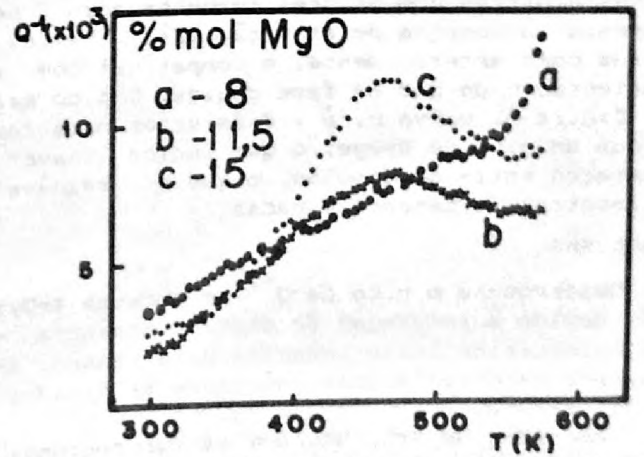


FIGURA 7 - Espectros do atrito interno em função da temperatura, na região acima da temperatura ambiente, para três dopagens: curva a, 8%, curva b, 11,5% e curva c, 15% em mol.

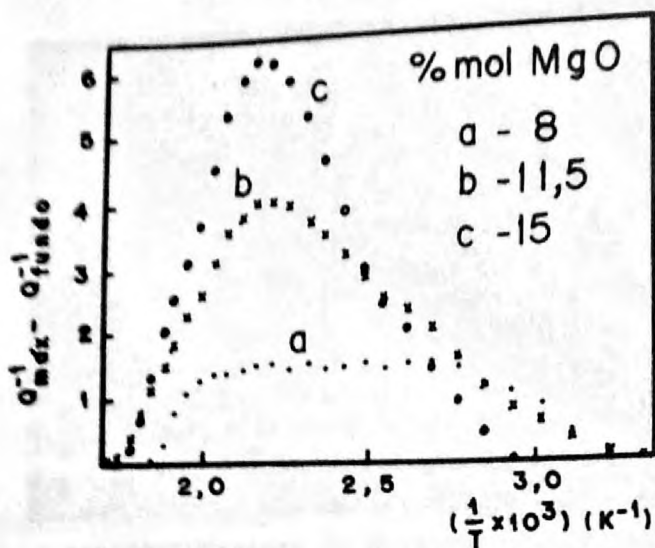


FIGURA 8 - Variação do atrito interno deduzido o fundo, em função do inverso da temperatura, para as três amostras da figura anterior.

gênio na ZrO_2 (0,6 a 0,7 eV), isto sem levar em conta a energia de ligação (1,19 eV)[15] e, portanto, o pico não deve ser devido à relaxação deste defeito na fase cúbica. Além disto, o recocimento linear a 573K que elimina o complexo, diminui o valor da frequência a baixa temperatura, curva b' da figura 2, quando a eliminação de um defeito puntiforme seria acompanhada por um aumento da frequência a temperatura superior à do pico. Outras evidências são: i) o pico aparece em amostra $ZrO_2:Y_2O_3$, 2,8% em mol, preparada por mistura mecânica e, ii) para uma mesma concentração, -8% mol de MgO, a amostra preparada por mistura mecânica (fig.3) apresentou um pico duas vezes mais intenso do que a amostra coprecipitada (fig.2).

Quanto ao pico observado a alta temperatura nas amostras com maiores concentrações de magnésia, a energia de ativação ($E=1,17$ eV), calculada como anteriormente, é compatível com a reorientação do par na fase cúbica. O pico maior, figura 8, curva c, é - duas vezes mais largo que um pico de Debye, o que indica haver interação entre os dipolos, o que é razoável em amostras fortemente dopadas.

CONCLUSÃO

Observou-se o pico de Q^{-1} em amostra $ZrO_2:Y_2O_3$ devido à relaxação de dipolos vacância - oxigênio-cation ítrio induzida pela tensão. Apresenta características idênticas às citadas na literatura.

Amostras de $ZrO_2:MgO$ com várias concentrações apresentam um pico de atrito interno com posto a baixa temperatura (223K), cuja altura diminui com recocimentos a partir de 473K. Não parece ser devido a relaxação dipolar, e sua altura é máxima para concentração de -8% em mol de magnésia.

Amostras de $ZrO_2:MgO$ fortemente dopadas apresentam um pico de relaxação estável a 455K cuja energia de ativação 1,17eV é compatível com a relaxação do par vacância oxigênio-cation magnésio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Shimada, M., Kuratani, S., Okamoto, T., Koizumi, M., Tsukuma, K. e Tsukidate, T., "Temperature dependence of Young's Modulus and internal Friction in Alumina, Silicon Nitride, and Partially Stabilized Zirconia Ceramics", Comm. of the Am.Ceram.Soc., 1984, C-23 - C-24.
- [2] Matsushita, K., Okamoto, T. e Shimada, M., "Internal friction in partially stabilized zirconia", J. de Phys. C10, v.46, 1985, pp. 549-52.
- [3] Weller, M. e Schubert, H., "Internal friction, dielectric loss, and ionic conductivity of tetragonal $ZrO_2-3\% Y_2O_3$ (Y-TZP)", J. Am. Ceram. Soc. v.69, 1986, pp. 573-7.
- [4] Ono, T., Nurishi, Y., Hashiba, M. e Tanahashi, K., "Temperature dependence of internal friction in $Al_2O_3-3Y-ZrO_2$ composites", J. of Mat.Sc. Lett., v.8, 1989, pp. 569-70.
- [5] Nishiyama, K., Yamanaka, M., Omori, M. e Umekawa, S., "High-temperature dependence of the internal friction and modulus change of tetragonal ZrO_2 , Si_3N_4 , and SiC ", J. of Mat.Sc.Lett., v.9, 1990, pp. 526-8.
- [6] Weller, M. e Schubert, H., "Defects in $ZrO_2-Y_2O_3$ studied by mechanical and dielectric loss measurements", Proceedings of the Int. Conf. on Advanced Mat., ICAM-91, Symposium A2: Sol. St. Ionics, May 27-31, 1991, Strasbourg, France.
- [7] Ozawa, M., Hatanaka, T. e Hasegawa, H., "Internal friction and anelastic relaxation of ZrO_2 polycrystals containing 2 mol% Y_2O_3 , 8 mol% Y_2O_3 , and 12 mol% CeO_2 ", J. of the Ceram.Soc. of Japan, v.99(8), 1991, pp. 643-8.
- [8] Ozawa, M., Hatanaka, T. e Hasegawa, H., "Internal friction of 2 and 8 mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ polycrystals measured by a resonance-piezoelectric method at around 100 KHz", J. of Mat.Sc.Lett., v.10, 1991, pp. 774-5.
- [9] Wachtman, J.B. e Corwin, W.C., "Internal friction in ZrO_2 containing CaO ", J. Res. Natl.Bur.Stand., v.69A(5), 1965, pp.457-60.
- [10] Mazot, P., Halbwachs, M. e Woïrgard, J., "Mobilité lacunaire dans une céramique $ZrO_2-17,5\% CaO$ ", J. de Phys., C9-v.12 (44), 1983, pp.433-8.
- [11] Pelaud, S., Mazot, P. e Woïrgard, J., "Etude de par frottement intérieur et impédance complexe d'une zircone calcinée cubic ZrO_2-CaO ", J. de phys. France, v.51, 1990, pp. 1979-85.
- [12] Muccillo, E.N.dos S., Godoy, A.L.E., Lima, L.F.C.P. de, "Aspectos microestruturais da zircônia parcialmente estabilizada com magnésia", 36º Cong.Bras. de Cerâmica, Caxambu - MG, 1992 (resumo).
- [13] Nowick, A.S. e Berry, B.S., "Anelastic relaxation in crystalline solids", Academic Press, New York and London (1972).
- [14] Heuer, A.H., "Alloy design in partially stabilized zirconia", Adv. in Ceram., v.3, The Am.Ceram.Soc. Inc. Columbus, Ohio (1981).
- [15] Butler, V., Catlow, C.R.A. e Fender, B.E.F., "The defect structure of anion deficient ZrO_2 ", Sol.Stat.Ion., 5, 1981, pp. 539-42.

AGRADECIMENTOS

A D.M. Ávila, Y.V. França, A. Miranda e A.C. Camargo pelo auxílio na preparação das amostras, a G.A.F. Machado pela revelação das micrografias, e a M.F.P. Marcelino pelo trabalho de datilografia.

SUMMARY

Internal friction and frequency measurements were carried out in Y_2O_3 and MgO doped zirconia polycrystals at 2,5 Hz, in the temperature interval from 130 to 573K. The results with the first system confirm those of the literature. In ZrO_2 - MgO system, two peaks have been observed, at 223 and 455K, respectively. The first is sensitive to linear annealings at temperatures between 473 and 573K, and decreases with MgO concentration, whereas the second appears for higher concentrations and increases with them. This last peak has been ascribed to the reorientation of oxygen vacancy - magnesium cation pair in the cubic phase, induced by stress, with an activation energy of 1.17 eV.