



UNICAMP

"FATOR DE BLOQUEIO DE IONS DE OXIGÊNIO EM CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA-ITRÍIA"

R. Muccillo (*), M. Henault, L. Dessemond e M. Kleitz
Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide,
Institut National Polytechnique de Grenoble, França
(*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Comissão Nacional de Energia Nuclear, S. Paulo, S. P



cbecimat

Medidas de impedância complexa foram feitas em cerâmicas de zircônia-9 mol% itria com adições de alumina a fim de se estudar o bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão. Foi verificado que: a) o fator de bloqueio ALFA diminui com o aumento da temperatura; b) maior o teor de alumina, maior o valor de ALFA e maior a temperatura de desaparecimento do efeito de bloqueio; c) o mecanismo de bloqueio independe do teor de alumina e do limite de solubilidade da alumina na zircônia-itria. Uma interpretação destes resultados é proposta baseada na formação de zonas de carga espacial, que são geradas ao longo dos contornos de grão.

INTRODUÇÃO

Uma análise por espectroscopia de impedância de um eletrólito sólido cerâmico apresenta um diagrama de Nyquist ($-Z''$ x Z') com pelo menos três semicírculos (Fig. 1). Na ordem decrescente de frequência, o primeiro e o segundo correspondem a polarizações de volume (intragrão e intergrão, respectivamente), enquanto que o terceiro se deve a fenômenos localizados na região de contato entre o eletrólito sólido e os eletrodos metálicos. Cada semicírculo corresponde a um circuito elétrico RC em paralelo. No caso de eletrólitos sólidos de zircônia-itria estabilizada, os semicírculos devidos aos grãos e aos contornos de grão são bem definidos. A separação dos semicírculos permite a determinação dos valores de R_g (resistência do grão) e de $R_{gc} = R_g + R_{cg}$ (onde R_{cg} é a resistência do contorno de grão) nas intersecções dos semicírculos com o eixo das abscissas [1].

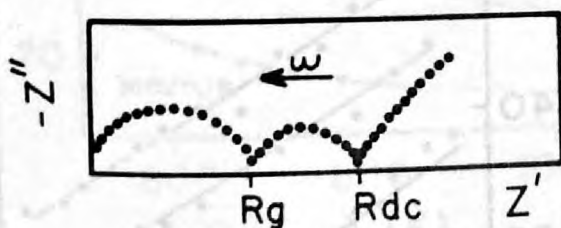


Fig. 1. Diagrama esquemático de impedância complexa de um eletrólito sólido cerâmico de zircônia estabilizada.

As condutividades S_g e S_{cg} são determinadas por meio das relações:

$$S_g = k/R_g \quad \text{e} \quad S_{cg} = k/R_{cg}$$

onde k é o fator geométrico definido por $k = eA/d$, sendo e a espessura e A a área seccional do eletrólito sólido. O segundo semicírculo é devido ao efeito de bloqueio da condução dos ions de oxigênio nos

contornos de grão. A sua detecção é somente possível em cerâmicas policristalinas e a temperaturas relativamente baixas. Nas amostras de zircônia-9mol% itria preparadas neste trabalho, esse semicírculo já não podia ser detectado a temperaturas acima de 650 °C.

A espectroscopia de impedância, introduzida em 1969 [2], permite separar as contribuições dos grãos e dos contornos de grão à condutividade total dos eletrólitos sólidos, seja por meio do modelo em série [2], seja por meio do modelo em paralelo [3].

A caracterização de efeitos dos contornos de grão na condutividade total de cerâmicas pode ser feita por meio da determinação do fator de bloqueio, definido como o quociente da resistência do contorno de grão pela resistência total (do grão mais a do contorno de grão) [4,5].

$$ALFA = R_{cg} / (R_g + R_{cg})$$

que expressa a relação entre o número de ions bloqueados pelos contornos de grão e o número total de ions móveis.

Neste trabalho relatamos os resultados obtidos na determinação de fatores de bloqueio em cerâmicas de zircônia totalmente estabilizadas com itria com diferentes teores de alumina.

EXPERIMENTAL

Eletrólitos sólidos cerâmicos de $[(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}]_{1-x}[Al_2O_3]_x$ para valores de $x = 0, 0,2, 0,5, 1, 2, \text{ e } 5$, foram preparados por meio de técnicas convencionais em cerâmica: moagem, secagem, compactação uniaxial, compactação isostática, sinterização e usinagem. A sinterização foi feita a 1750 °C durante 2,5 h. Eletrodos de platina foram depositados nas faces paralelas de amostras na forma de discos de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

Medidas de impedância complexa foram feitas entre 300 °C e 800 °C com um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, na faixa de frequências de 5 Hz a 10 MHz, comandado por um Controlador Hewlett Packard 9000/340.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra, como exemplos típicos, diagramas de impedância complexa de cerâmicas de zircônia - 9 mol % itria sem e com adição de 2 mol % de alumina, (curvas inferior e superior, respectivamente) ambos medidos à mesma temperatura (401 °C). Ambas curvas apresentam dois semicírculos bem definidos, sendo os da esquerda devidos aos grãos e o da direita aos contornos de grão. A adição de alumina provoca não só um aumento nos valores das resistências granulares quanto nas das intergranulares.

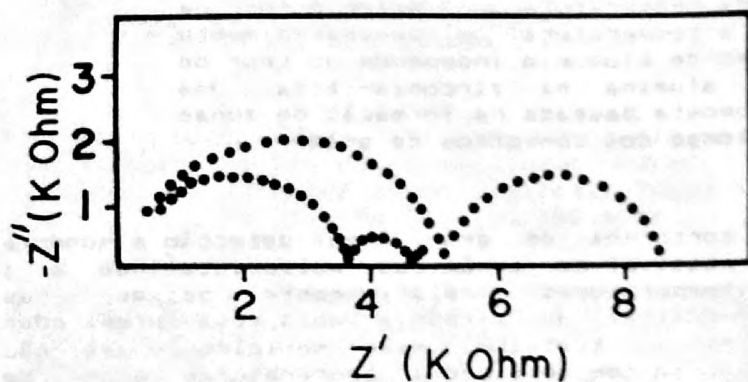


Fig 2 Diagramas de impedância complexa de ZrO_2 9 mol% Y_2O_3 (curva inferior) e de ZrO_2 9 mol% Y_2O_3 + 2 mol% Al_2O_3 (curva superior)

As curvas da figura 3 mostram a dependência do fator de bloqueio com a temperatura absoluta para as amostras com 0, 2 e 5 mol % de alumina (curva inferior, do meio e superior, respectivamente). Todas as curvas tem em comum a forma sigmoideal. Três regiões são definidas: a baixas temperaturas o fator de bloqueio é constante; em uma região de temperaturas intermediárias o fator de bloqueio decai linearmente com a temperatura; na região de altas temperaturas o fator de bloqueio é mínimo e constante. Além disso, maior o teor de alumina, maior o fator de bloqueio a uma mesma temperatura e maior a temperatura virtual de desaparecimento do bloqueio de ions de oxigênio, obtida por extrapolação da secção intermediária da curva sigmoideal. Esse resultado já havia sido observado por Bernard [3].

A figura 4 mostra as variações lineares do fator de bloqueio com a temperatura para amostras de zircônia-9 mol% itria com adições de 0, 2 e 5 mol % de alumina. O aspecto mais importante deste resultado (também observado nas amostras com outros teores de adição de alumina: 0,2, 0,5 e 1 mol %) é que a inclinação das retas não depende significativamente da presença ou não de alumina. Além disso, independe também do limite de solubilidade da alumina na zircônia estabilizada com itria, que é geralmente admitido como 0,5 mol% [6]. Uma interpretação tentativa para esses resultados é a da formação de zonas de carga espacial, cuja diminuição, com o aumento da temperatura, implicaria na diminuição da condutividade iônica.

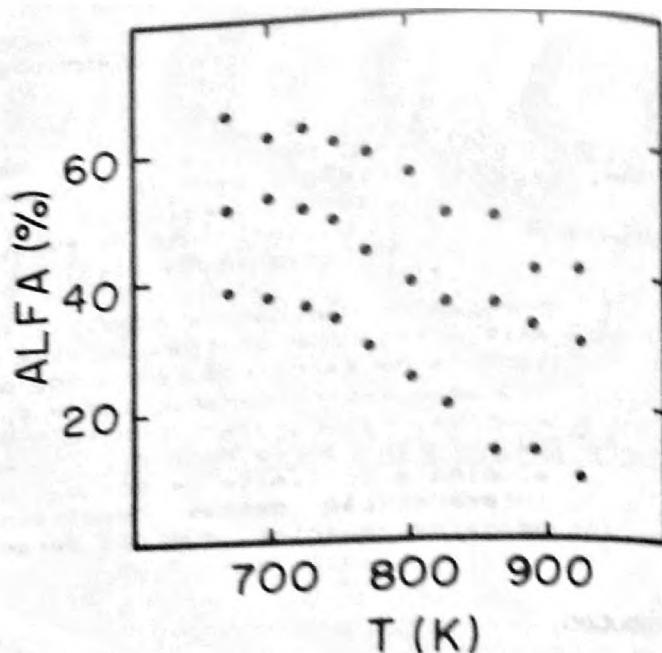


Fig 3 Dependência do fator de bloqueio de ions de O^{2-} com a temperatura em cerâmicas de ZrO_2 9 mol% Y_2O_3 sem (curva inferior) e com adições de 2 mol% (curva do meio) e 5 mol % de Al_2O_3 (curva superior)

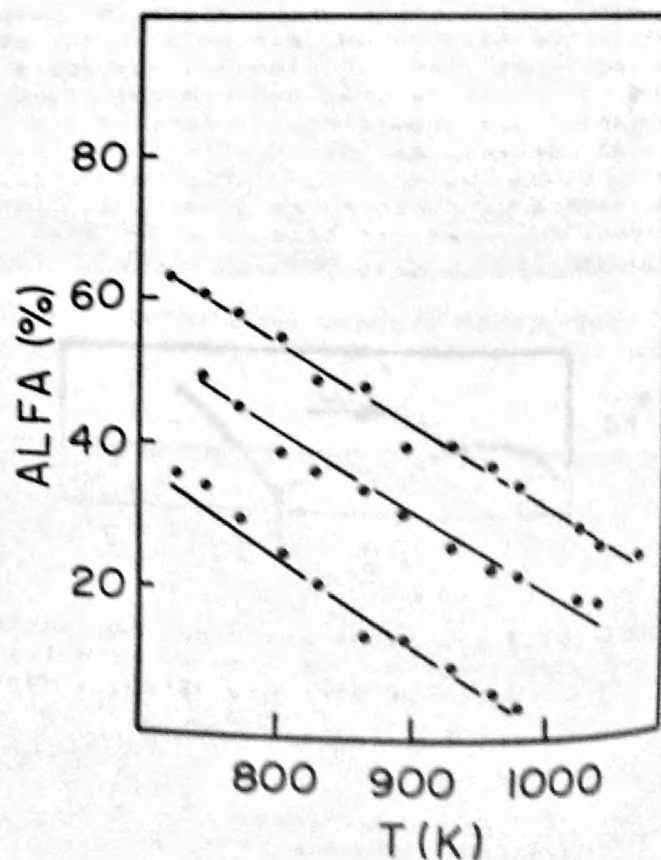


Fig 4 Dependência do fator de bloqueio de ions O^{2-} com a temperatura absoluta na região linear da curva sigmoideal, para cerâmicas de ZrO_2 9 mol% Y_2O_3 sem (a) e com adição de 2 (b) e 5 mol% (c) de Al_2O_3

Se considerarmos que:

$$R_o = R_{ob} \exp(H_o/kT) e$$

$$R_{co} = R_{oco} \exp(H_{co}/kT)$$

exprimem as dependências com a temperatura das resistências do grão e do contorno de grão, respectivamente, sendo H a entalpia e k a constante de Boltzmann,

$$ALFA = R_{co} / (R_o + R_{co}) =$$

$$= [1 + A \exp(-B/T)]^{-1}$$

onde $A = R_{ob}/R_{oco}$ e $B = H_o - H_{co}$

Um exercício preliminar de simulação gráfica foi feito para valores de A de 20 a 100 e de B de 0,18 a 0,40. Esses valores limites foram escolhidos após melhor ajuste por mínimos quadrados dos gráficos de Arrhenius da resistividade das cerâmicas de zircônia 9 mol % itria com adições de alumina. Na figura 5 são mostradas as curvas correspondentes aos valores de A/B de 20/0,40, 100/0,40, 20/0,18 e 100/0,18 para fins de comparação com os valores experimentais (Cf. Fig 3). Pode-se ver que, em primeira aproximação, o comportamento dos valores de alfa experimentais estão em concordância com os simulados.

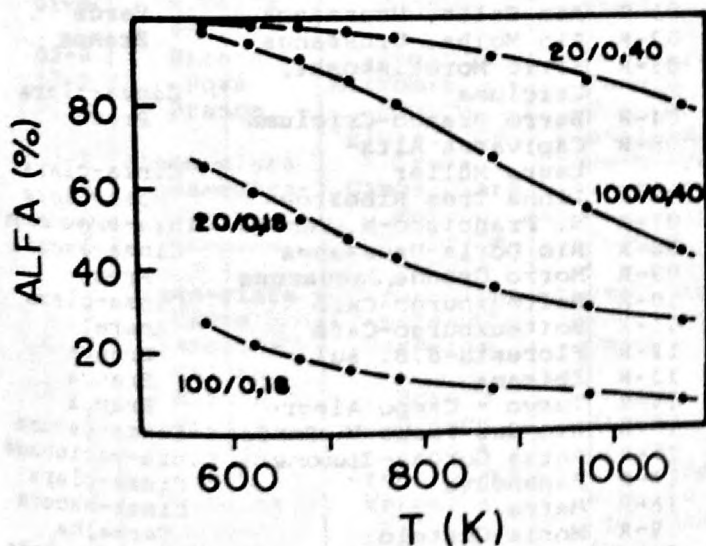


Fig 5 Curvas de simulação do fator de bloqueio em função da temperatura absoluta em cerâmicas de zircônia-ítria com alumina.

CONCLUSOES

O fator de bloqueio de ions de oxigênio nos contornos de grão de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia totalmente estabilizada com itria apresenta um comportamento sigmoidal com a temperatura. Uma simulação simples baseada no quociente da resistividade do contorno de grão pela resistividade total do eletrólito sólido mostra razoável concordância

com os resultados experimentais. A dependência do fator de bloqueio com a temperatura pode ser explicada em termos de armadilhamento de portadores de carga (ions de oxigênio) em zonas de carga espacial formadas nos contornos de grão. Nesse caso, maior a temperatura, maior a condutividade iônica da matriz, com consequente diminuição do fator de bloqueio, conforme observado experimentalmente.

AGRADECIMENTOS

Um dos autores (RM) agradece aos pesquisadores do grupo S I E S T E do LIES de Grenoble, pela acolhida, e ao SCT- RHAE/NOVOS MATERIAIS e CNPq pela bolsa.

REFERENCIAS

- [1] M Kleitz, H Bernard, E Fernandez, e E Schouler, in "Science and Technology of Zirconia I", Advances in Ceramics, Ed A H Heuer e L W Hobbs, Vol 3 (The Amer Ceram Soc, 1981)p 310.
- [2] J E Bauerle, J Phys Chem Sol 30(1969)2657-70
- [3] E J Schouler, Tese de Doutorado, INPG, Grenoble (1979)
- [4] H Bernard, Tese de Doutorado, INPG, Grenoble (1980)
- [5] A El Bahrmi, E J L Schouler, A Hammou, e M Kleitz, in "Science and Technology of Zirconia III", Advances in Ceramics, Eds S Somiya, N Yamamoto e H Yanagida, Vol 24B (The Amer Ceram Soc, 1988)p 885
- [6] M Miyayama, H Yanagida e A Asada, Amer Ceram Soc Bull 64 (1985)660

SUMMARY

Impedance spectroscopy measurements have been carried out in 9 mol % yttria-stabilized zirconia with alumina additions. The blocking of the oxygen ions at the grain boundaries have been determined and correlated with temperature and alumina content. The behavior of the blocking factor with temperature is found to be the same for alumina additions up to 5 mol %.