



Análise microestrutural e espectroscopia de impedância do sistema (zircônia:ítria) / magnésia.

F. C. Fonseca, R. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros - 05422-970 - S. Paulo, SP, Brasil
e-mails: cfonseca@net.ipen.br, mucchio@usp.br
código: CEPR 296

ABSTRACT

The ceramic system ($ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$) - $m \text{ mol\% } MgO$ ($0 \leq m \leq 50$) was prepared by the evaporation of a suspension of $ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ in a magnesium nitrate plus ethanol solution. The samples were analyzed by X-ray diffractometry for phase characterization. The electrical properties of the system were studied by impedance spectroscopy in the 5 Hz to 13 MHz frequency range. The main results show that there are two distinct relative concentration regions: one, below the solubility limit of magnesia in the 8 mol% yttria stabilized zirconia, in which a mixed solid solution of magnesia+yttria stabilized zirconia is formed and another, above the solubility limit of magnesia, where a composite (magnesia+yttria stabilized zirconia and magnesia) is formed. These two regions show different electrical properties that could be successfully studied using impedance spectroscopy.

RESUMO

O sistema cerâmico condutor iônico + isolante, utilizando-se $ZrO_2: 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ como fase condutora iônica e MgO como fase isolante, foi preparado pela evaporação de uma dispersão de $ZrO_2: 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ em uma solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e etanol. As amostras do sistema $ZrO_2: 8 \text{ mol\% } Y_2O_3 - m \text{ mol\% } MgO$, com concentrações relativas na faixa de 0 a 50 mol% ($0 \leq m \leq 50$) foram caracterizadas microestruturalmente por meio de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades elétricas do sistema foram estudadas pela técnica de espectroscopia de impedância na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz. Os principais resultados mostram que duas regiões de composição, com diferentes propriedades elétricas, puderam ser identificadas: abaixo do limite de solubilidade da magnésia na zircônia estabilizada, na qual é formada um solução sólida mista zircônia:(ítria+magnésia) e acima do limite de solubilidade da magnésia, na qual é formado um composto zircônia:(ítria+magnésia) e magnésia.

(CNEN, FAPESP, CNPq, PRONEX)



1. Introdução

Vários estudos recentes sobre os eletrólitos sólidos a base de zircônia — motivados pelas diversas possibilidades de aplicações destes materiais (como sensores de oxigênio, células de combustível, etc.)— referem-se a efeitos de co-dopagem e compósitos [1, 2]. Estes estudos visam tanto uma melhor compreensão dos mecanismos de condução elétrica quanto a melhoria das propriedades elétricas e microestruturais destes materiais. Efeitos como o bloqueio de portadores de cargas em contornos de grão e/ou defeitos microestruturais (como poros, trincas ou fases isolantes) e a degradação da condutividade elétrica em altas concentrações de dopantes ainda não são completamente compreendidos e são importantes para os estudos dos mecanismos de condução iônica nos eletrólitos sólidos a base de zircônia [3, 4].

A técnica de espectroscopia de impedância é amplamente utilizada para a caracterização elétrica de eletrólitos sólidos. Esta técnica permite a separação, no domínio das frequências, das contribuições elétricas dos diferentes constituintes microestruturais. Diagramas de impedância de eletrólitos sólidos à base de zircônia apresentam dois semicírculos [5]. Um semicírculo na região de altas frequências, relacionado às propriedades intragranulares (grão) e um semicírculo na região de baixas frequências, relativo aos processos de bloqueio dos portadores de carga. Os bloqueadores de cargas (como contornos de grão, poros e segundas fases isolantes) apresentam, geralmente, a mesma frequência de relaxação e valores de energia de ativação térmica para condução elétrica semelhantes aos valores do grão [6]. Em sistemas com a presença de dois tipos de elementos bloqueadores é possível a identificação de um semicírculo adicional [7].

O sistema ternário $ZrO_2 - Y_2O_3 - MgO$ já foi estudado especialmente em relação à determinação do seu diagrama de fases e a melhor estabilidade térmica em relação às soluções sólidas de zircônia:ítria com adição de magnésia para aplicações estruturais em sistemas parcialmente estabilizados e como sensores de oxigênio [8, 9]. Neste trabalho foram estudadas, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância, as propriedades elétricas deste sistema ternário na região de fase cúbica do diagrama de fases.

2. Experimental

Os materiais de partida utilizados foram ZrO_2 : 8 mol% $Y_2O_3^*$ e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O^\dagger$. O nitrato de magnésio foi dissolvido em etanol (PA) sob agitação à temperatura ambiente; em seguida, foi adicionado o pó de zircônia:ítria. Esta dispersão foi aquecida a aproximadamente 75 °C sob agitação até a evaporação do etanol. O pó (precursor) resultante foi tratado termicamente a 500 °C / 1 h. O pó obtido foi homogeneizado em almofariz de ágata, compactado —uniaxialmente (100 MPa) e isostaticamente (200 MPa)— e sinterizado a 1350 °C / 0,1 h ao ar.

A caracterização das fases do compósito foi feita por difratometria de raios X. A caracterização microestrutural foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura em superfícies polidas. A caracterização elétrica foi feita por análise de espectroscopia de impedância (EI), utilizando-se um analisador de impedância HP

* Nissan Co.

† Vetec Química Fina Ltda



4192A LF conectado por uma interface HPIB ao um controlador HP 362. Para as medidas de espectroscopia de impedância, inicialmente, foram aplicados eletrodos de prata coloidal nas superfícies paralelas das amostras. Os eletrodos foram tratados termicamente a 600 °C para a eliminação de resíduos orgânicos. As medidas de EI foram realizadas em uma câmara porta-amostra de inonel 600 com eletrodos de platina, projetada para medidas sequenciais de três amostras. A temperatura das amostras foi monitorada por um termopar tipo S. As medidas de EI foram feitas na faixa de temperaturas de 300 °C a 600 °C, entre 5 Hz e 13 MHz, com tensão de 100 mV.

3. Resultados e discussão

A figura 1 mostra os difratogramas de raios X das amostras do sistema (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) - m mol% MgO (ZYmM). Pode-se observar as raiais de difração da zircônia estabilizada e do óxido de magnésio para concentrações acima de 10 mol%.

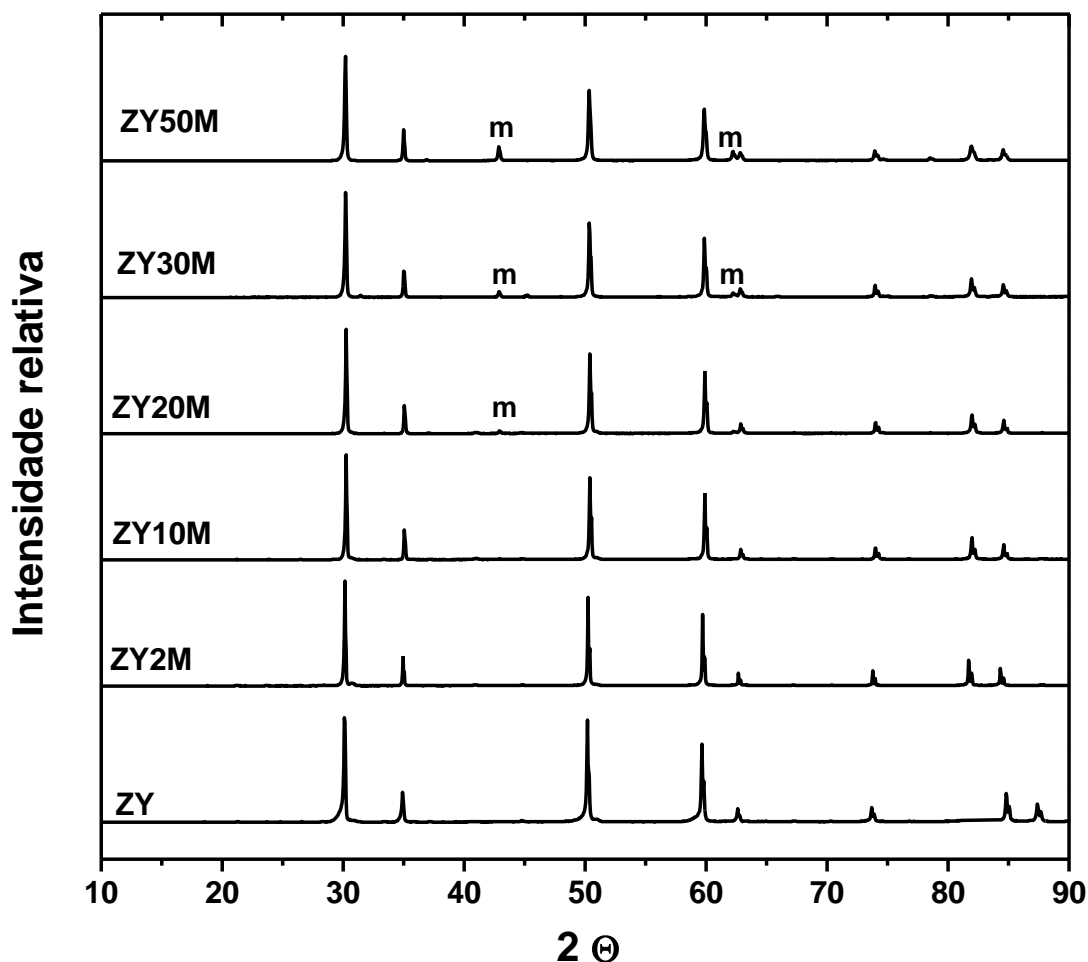


Figura 1: Difratogramas de raios X do sistema (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) - m mol% MgO, para m = 0, 2, 10, 20, 30 e 50; as principais linhas de difração do óxido de magnésio são marcadas com “m”.



A partir dos valores experimentais de 2θ e os respectivos valores de h , k , l , de raios da zircônia:ítria, foram calculados os parâmetros de rede da estrutura cristalina cúbica desta fase para as diferentes composições relativas estudadas. Na figura 2 é mostrada a variação do parâmetro de rede da zircônia cúbica com o teor de magnésia. O parâmetro de rede decresce inicialmente com a adição de magnésia e atinge um mínimo em torno de 10 mol%, mantendo-se constante para concentrações maiores. Este resultado indica que o limite de solubilidade da magnésia na zircônia:ítria é cerca de 10 mol%. Portanto, para concentrações de até cerca de 10 mol% é formada uma solução sólida mista de zircônia:(ítria+magnésia) com estrutura cúbica e acima de 10 mol% é formado um composto de zircônia:(ítria+magnésia) e magnésia.

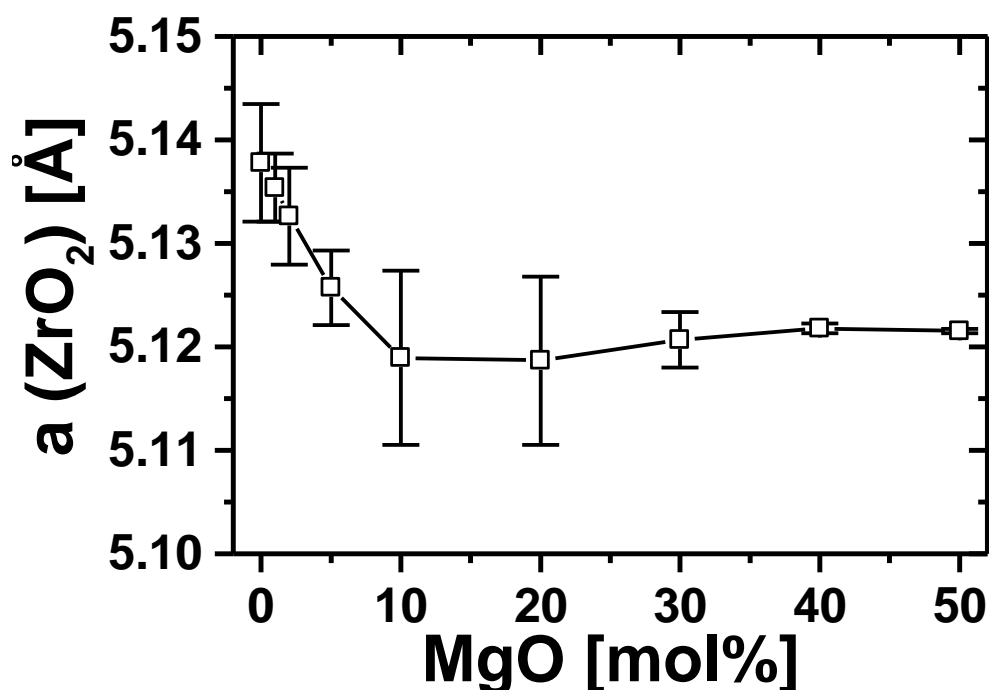


Figura 2: Parâmetro de rede da zircônia cúbica em função do teor molar de magnésia.

A figura 3 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Observam-se amostras densas, com baixa porosidade intergranular e maior porosidade para maiores concentrações de magnésia. Os tamanhos médios de grão medidos para as amostras ZY, ZY2 mol% MgO, ZY10 mol% MgO e ZY30 mol% MgO são $0,46 (\pm 0,19) \mu\text{m}$, $0,69 (\pm 0,30) \mu\text{m}$, $1,6 (\pm 0,78) \mu\text{m}$ e $0,57 (\pm 0,22) \mu\text{m}$, respectivamente.

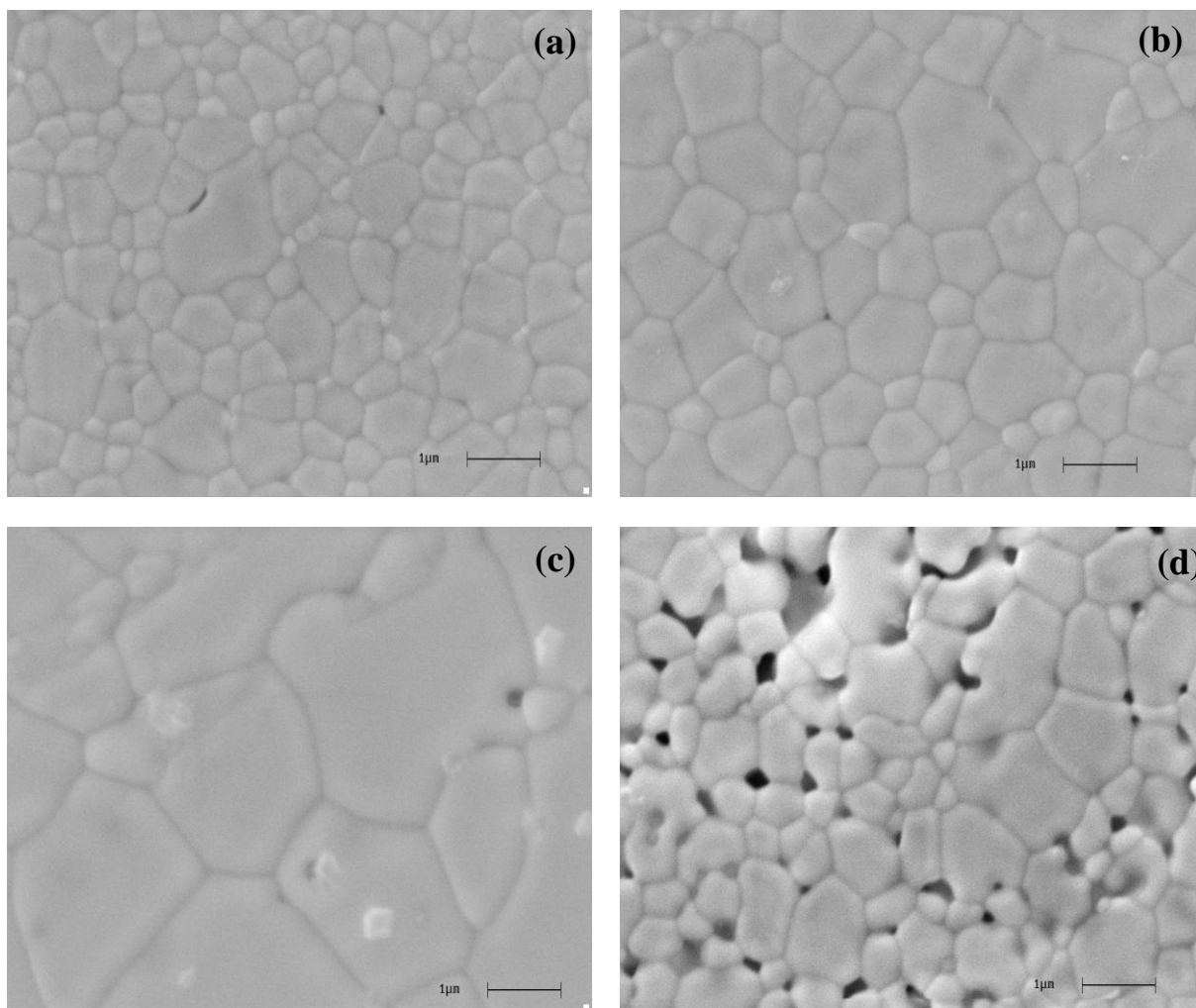


Figura 3: Micrografias do sistema (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) - m mol% MgO, para m = 0 (a), 2 (b), 10 (c) e 30 (d).

A figura 4 mostra os diagramas de impedância do sistema ZYmM na temperatura de 450 °C. Os diagramas de impedância para concentrações de até 5 mol% MgO (abaixo do limite de solubilidade da magnésia) apresentam dois semicírculos bem definidos —semicírculo de alta frequência (HF), relativo às propriedades intragranulares da zircônia estabilizada, e semicírculo de baixas frequências (LF), relativo às propriedades intergranulares—. As amostras com concentrações a partir de 10 mol% MgO apresentam, aparentemente, dois semicírculos, com um aumento mais acentuado para o semicírculo HF em relação ao semicírculo LF. Este resultado indica que, provavelmente, o elemento bloqueador adicionado (MgO) não tem a mesma frequência de relaxação de elementos de bloqueio previamente estudados como poros, trincas e até mesmo de segundas fases isolantes adicionadas como alumina. Uma análise mais cuidadosa dos diagramas de impedância foi capaz de identificar a presença de um terceiro semicírculo de frequência intermediária (IF, relativo às propriedades da fase isolante) para amostras com concentrações relativas acima do limite de solubilidade da magnésia (a partir de 10 mol% MgO).

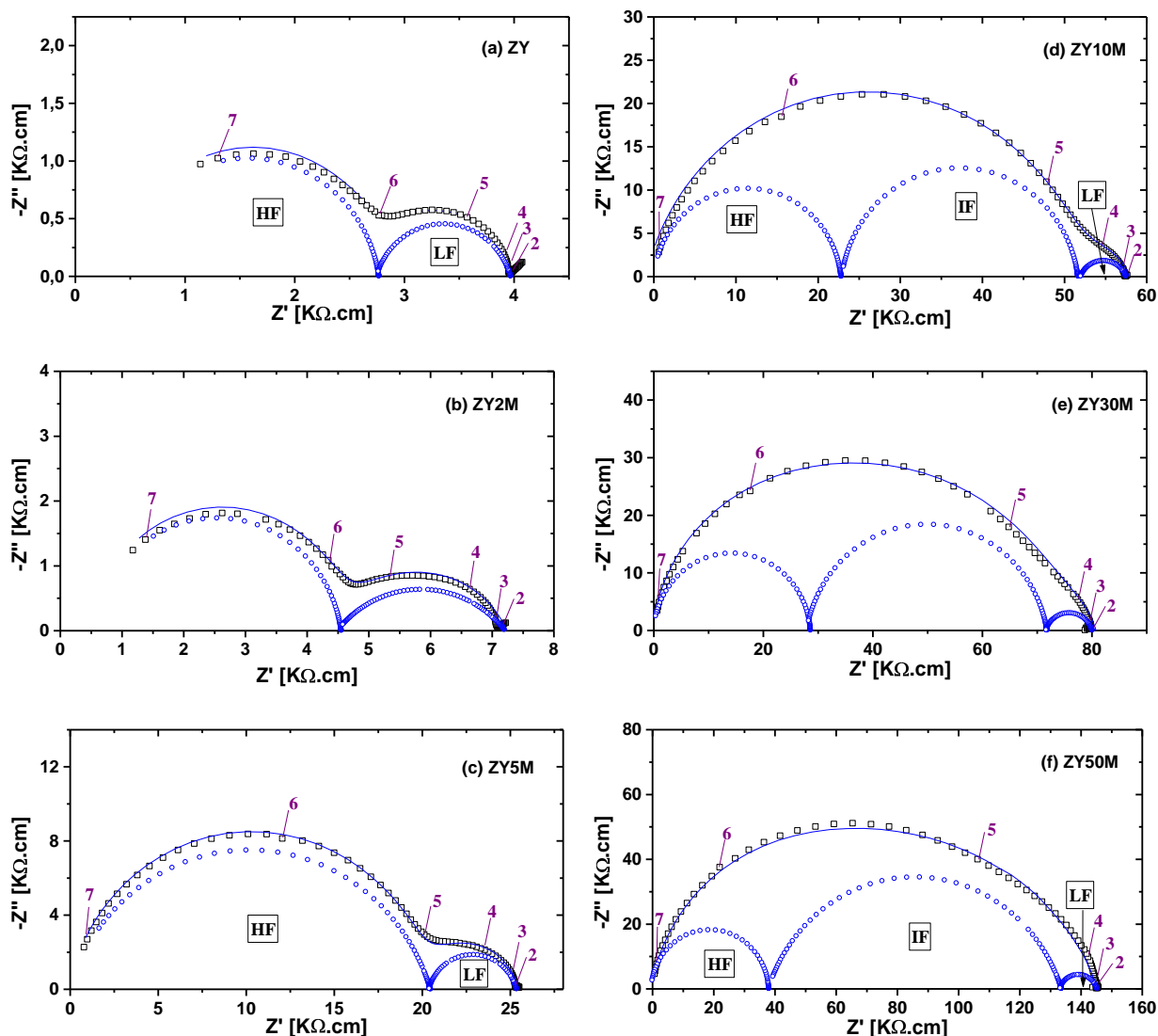


Figura 4: Diagramas de impedância do sistema (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) - m mol% MgO , for $m = 0$ (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 30 (e) e 50 (f) a 450°C . \square representa os diagramas experimentais, — os diagramas ajustados e \circ os semicírculos ajustados.

A figura 5 mostra os valores dos componentes da resistividade elétrica correspondentes aos semicírculos HF, IF e LF em função do teor de fase isolante. Os valores de resistividade elétrica também evidenciam a presença de duas regiões de composição relativa. Para as concentrações relativas abaixo do limite de solubilidade da magnésia, os valores de resistividade elétrica relativos às propriedade intergranulares e intragranulares têm um aumento acentuado. Esta degradação da condutividade elétrica é atribuída à interação de defeitos presentes em sistema com concentrações relativas de estabilizantes da fase cúbica acima do valor otimizado (em torno de 8 mol%) [4]. Para concentrações relativas acima do limite de solubilidade da fase isolante observa-se um aumento da resistividade elétrica total, principalmente devido a componente correspondente ao semicírculo IF relativo ao óxido de magnésio. O sistema apresenta nesta região de concentrações um comportamento da resistividade elétrica de compósitos isolante-condutor abaixo do limite de percolação da fase isolante.

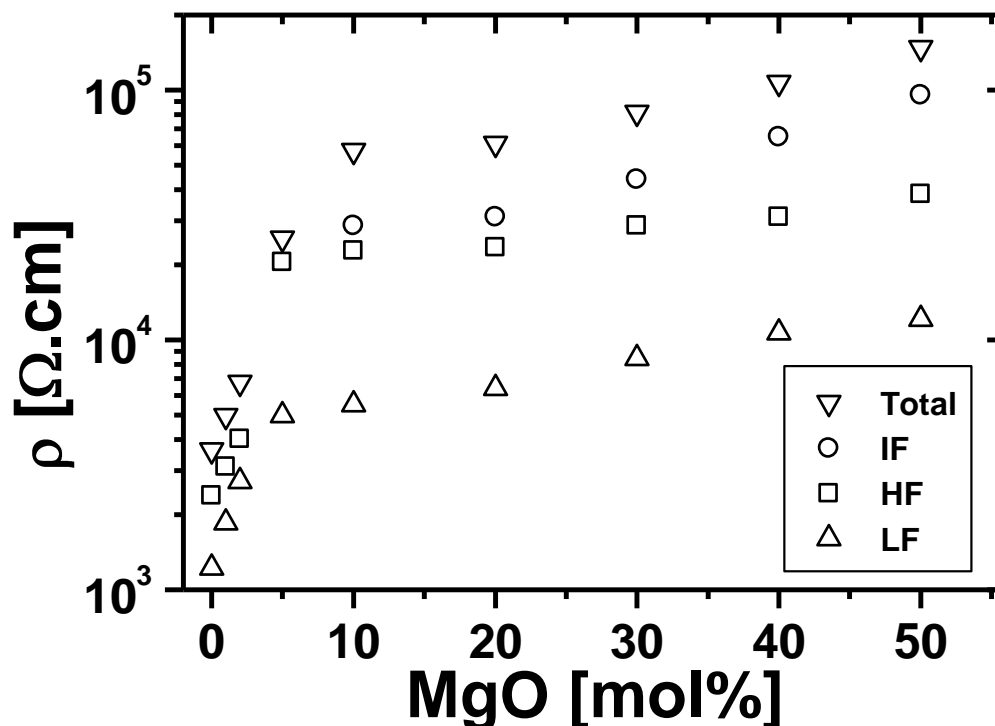


Figura 5: Resistividade elétrica do sistema cerâmico (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) - m mol% MgO em função do teor molar de MgO a 450 °C.

A partir de gráficos tipo Arrhenius foram determinadas as energias de ativação térmica para a condução elétrica. Os valores médios da energia de ativação para os componentes de altas frequências (relativa à zircônia estabilizada), frequências intermediárias (relacionadas à magnésia) e as baixas frequências (relacionadas ao contorno de grão) são: $E_{HF} = 1,15 (\pm 0,09)$ eV, $E_{IF} = 1,38 (\pm 0,10)$ eV e $E_{LF} = 1,28 (\pm 0,16)$ eV, respectivamente. Os valores obtidos estão de acordo com o valores encontrados para os eletrólitos à base de zircônia [10].

A figura 6 mostra os valores da frequência de relaxação dos semicírculos ajustados em função do teor de magnésia na temperatura de 450 °C. A frequência de relaxação dos semicírculos HF e LF apresentam comportamentos semelhantes, decrescendo inicialmente e estabilizando-se para composições acima de 10 mol%. O semicírculo IF tem valores da frequência de máximo aproximadamente constante.

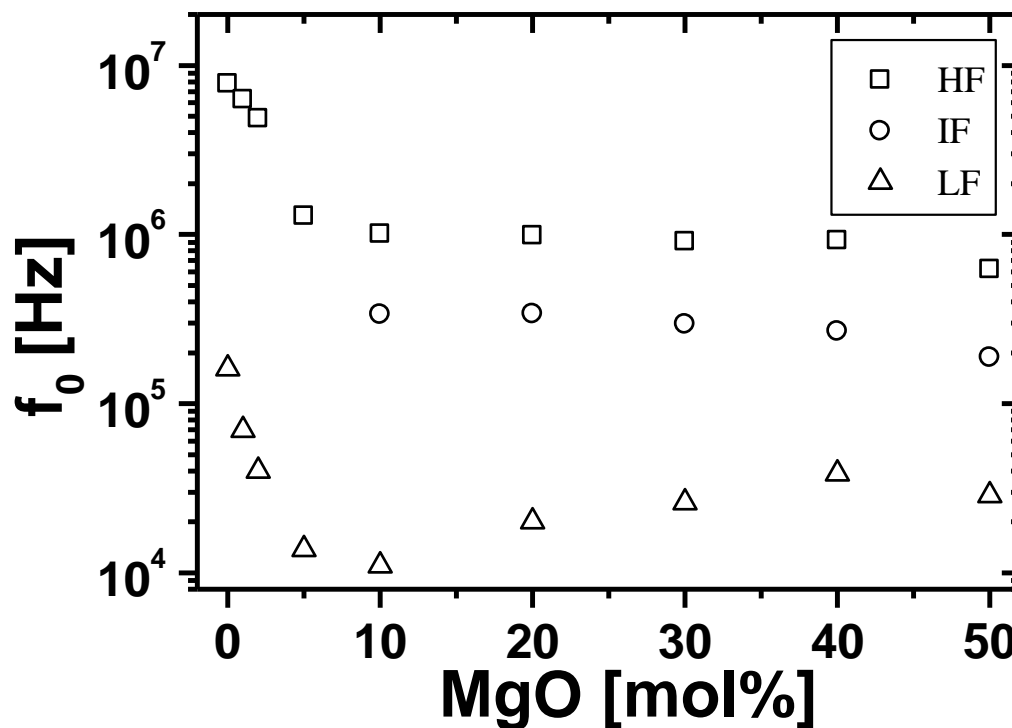


Figura 6: Frequências de relaxação do sistema (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3) - m mol% MgO em função do teor molar de MgO a 450 °C.

4. Conclusões

O limite de solubilidade do óxido de magnésio na zircônia:ítria é, aproximadamente, 10 mol% nas condições experimentais utilizadas na preparação do composto ternário. Duas regiões de concentração relativa foram identificadas: uma abaixo e outra acima do limite de solubilidade da magnésia. As propriedades elétricas de ambas regiões foram determinadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância.



Referências

- [1] H. Yamamura, N. Utsunomiya, T. Mori, T. Atake, *Solid State Ionics* **107** (1998) 185.
- [2] X. Guo, *Solid State Ionics* **96** (1997) 247.
- [3] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Appl. Phys. A* **57** 57 (1993).
- [4] J. F. Baumard, P. Abelard, in *Adv. Ceram.*, v. 12, Eds.: N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, (1984) 555.
- [5] J. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657.
- [6] M. Kleitz, M. C. Steil, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 819.
- [7] M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, F. Thevenot, *Mat. Res. Symp. Proc.*, v. 411, Eds. R. A. Gerhardt, S. R. Taylor, E. J. Garboczi, (1996) 269.
- [8] J. R. Hellmann, V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 265.
- [9] R. K. Slotwinski, N. Bonanos, E. P. Butler, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 641.
- [10] F. T. Ciacchi, K. M. Crane, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **73** (1994) 49.