

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS DO TIPO CERÂMICA - METAL
NA REGIÃO DE PERCOLAÇÃO

F. F. Sene e J. R. Martinelli
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05422-970 São Paulo - SP
E-mail: martinelli@if.usp.br

RESUMO

Materiais compósitos tem como vantagem a combinação de propriedades de seus constituintes. A adição de partículas metálicas em matrizes cerâmicas promove a variação brusca dos valores de condutividade elétrica. O material passa do estado isolante para o condutor de eletricidade. Neste trabalho, medidas de condutividade elétrica em função da concentração de Ti ou Nb em zircônia parcialmente estabilizada, foram realizadas na faixa de temperatura ambiente a 800 °C. Observa-se a transição da condutividade iônica para eletrônica em função da temperatura para materiais contendo 25 % de inclusões metálicas.

Palavras-chaves: compósito, percolação e propriedades elétrica.

INTRODUÇÃO.

O aumento substancial da condutividade elétrica de materiais isolantes contendo inclusões metálicas quando expostos a campos eletromagnéticos, foi observado pela primeira vez por Brandy em 1890 [1]. Verificou-se na época que quando um material é exposto a um campo eletromagnético na faixa de rádio frequência (r.f.), novos caminhos condutores de eletricidade em seu interior aumentam drasticamente a condutividade.

Materiais compósitos obtidos através da combinação de materiais metálicos e isolantes são sistemas similares aos estudados por Brandy. Com características próprias podem ser obtidos a partir da combinação de materiais com propriedades diferenciadas.

A condutividade total de um sólido (σ_T) é a soma das componentes eletrônica (σ_e) e iônica (σ_i):

$$\sigma_T = \sigma_e + \sigma_i \quad (1)$$

A condutividade iônica de um sólido em função da temperatura é apresentada na equação (2), onde η é a concentração de portadores de carga, S_m a entropia do defeito, E_m a energia de ativação, q a carga do portador, a distância média inter-atômica, f a frequência de Debye e k a constante de Boltzmann[2].

$$\sigma_i(T) = 2\eta \left(\frac{q^2 e^2 f}{kT} \right) \exp \left(\frac{S_m}{k} - \frac{E_m}{kT} \right) \quad (2)$$

Nos metais, a condutividade elétrica é predominantemente eletrônica, sendo os elétrons livres responsáveis pela condução elétrica. A equação (3) apresenta a condutividade eletrônica para um metal, onde m e e são a massa e a carga do elétron respectivamente, v_f a velocidade de Fermi, T a temperatura absoluta e α uma constante de proporcionalidade.

ABSTRACT

Composite materials are made by combining materials with different properties. By adding metallic particles to ceramic materials, an abrupt change of electrical properties is observed. The electrical feature changes from insulating to conducting behavior. In this work electrical resistivity measurements were performed in partially stabilized zirconia containing Ti or Nb in the temperature range of 20 - 800 °C. The transition from ionic to electronic conduction was observed as a function of temperature, for samples containing 25 volume % of metallic particles.

Key words: composite, percolation and electrical properties.

$$\sigma_e = \alpha(\eta e^2) / m v_f T \quad (3)$$

Em materiais compósitos do tipo metal-cerâmica constituídos de inclusões metálicas (condutoras) numa matriz cerâmica (dielétrica), a condutividade elétrica não resulta somente da soma da contribuição eletrônica e iônica de cada uma das fases, mas da interconectividade das dispersões metálicas na matriz cerâmica, que depende da fração volumétrica.

O aumento da fração volumétrica de partículas metálicas proporciona conexões contínuas promovendo uma redução significativa da resistividade elétrica. A fração volumétrica crítica é o ponto de inflexão na curva dos valores de condutividade em função da fração volumétrica das inclusões metálicas e estabelece a transição do caráter de isolante elétrico para condutor ou vice-versa. Esta transição é denominada percolação.

Um modelo teórico que pode ser utilizado para descrição da condutividade elétrica de um compósito em função da fração volumétrica do metal é o modelo de Landauer [3].

Em materiais com frações volumétricas de partículas metálicas um pouco abaixo da fração crítica, o efeito de percolação só é observado quando o material é submetido a campos eletromagnéticos, diferenças de potencial elétrico e variações de temperatura.

Materiais compósitos com matriz dielétrica e inclusões metálicas são de grande interesse tecnológico, podendo ser utilizados na fabricação de cadinhos refratários empregados na fusão à vácuo por indução de ligas reativas, dispositivos protetores sensíveis a variação de temperatura quando apresentam resistência elétrica com coeficiente de temperatura positivo [4] e como varistores quando

apresentam comportamento não linear na região de percolação [5].

Neste trabalho compostos de zircônia-nióbio e zircônia-titânio são investigados na região de percolação em função da fração volumétrica metálica e da temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL.

Na preparação do pó cerâmico, oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$) em solução aquosa com grau de pureza de 99,85%, produzido na *Usina Piloto de Produção Experimental de Óxido de Zircônio do IPEN* e cloreto de ítrio (YCl_3) com teor de pureza de 76%, fornecido pela *Nuclemon* foram utilizados como material de partida.

Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) foi obtida a partir de hidróxido de zircônio contendo 3% mol de ítria calcinado a $850^\circ C$. Este hidróxido foi obtido através da utilização da técnica de coprecipitação em meio aquoso. [6]

Nióbio (procedência *F.T.I Lorena*) e titânio (procedência *Fluka*) com teores de pureza de 99 e 98,5%, respectivamente, foram utilizados para a preparação dos compostos.

Amostras de materiais compostos na forma de pastilhas foram confeccionadas a partir da mistura de pós de PSZ e nióbio ou titânio em concentrações que variaram de 20 a 40% em volume. A compactação foi realizada através de prensagem uniaxial. A preparação das amostras segue a seqüência abaixo:

- mistura dos pós a seco em túrbula durante 0,5 h.
- pesagem dos pós de partida.
- compactação uniaxial ($100MPa/cm^2$ - durante 15 s)
- sinterização a $1600^\circ C$ durante 2 h em vácuo de 1×10^{-5} torr

As distribuições do tamanho de partícula da PSZ, nióbio e titânio foram obtidas utilizando-se um sedígrafo marca *Micromeritics*, modelo 5100.

Amostras de zircônia ítria na forma de pó obtidas através do processo de coprecipitação foram submetidas a análises pela técnica de fluorescência de raios-X, para a determinação da fração molar de ítria.

O teor da fase tetragonal da zircônia foi determinado através da técnica de difratometria de raios-X, utilizando-se um difratômetro marca *Philips*, modelo PW3710.

A resistência elétrica das amostras condutoras à temperatura ambiente foi medida com um multímetro marca *Fluke* modelo 8050A e das amostras dielétricas com um eletrômetro marca *Keithley* modelo 610C. Na Figura 1 é mostrado um diagrama esquemático da montagem para medida da resistência elétrica.

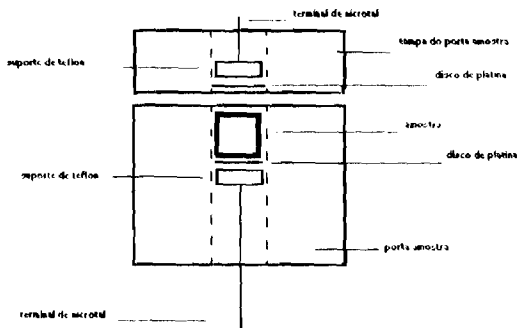


Figura 1 Diagrama esquemático da montagem para medida de resistência elétrica

Medidas da resistividade elétrica em função da temperatura na faixa de 25 a $800^\circ C$ foram realizadas através do método d.c de duas pontas. A Figura 2 mostra um diagrama esquemático simplificado do dispositivo utilizado para estas medidas, no qual os eletrodos são de platina depositados por *sputtering* ou prata coloidal e a atmosfera de argônio com fluxo contínuo de 0,2 l/min. Um termopar tipo K localizado próximo a amostra é utilizado para monitorar a temperatura durante a medida. Os terminais são de fio de nicrotal com diâmetro de 0,3 mm.

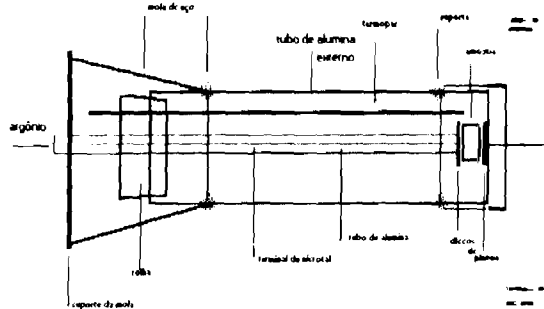


Fig 2 - Esquema do dispositivo para medida da resistividade elétrica em função da temperatura em um forno tubular.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A fração molar de ítria na PSZ determinada por espectroscopia de raios-X é de $2,5 \pm 0,1$ % mol. Esse resultado, apesar de ser discrepante em relação ao valor nominal (3% mol), ainda permite a manutenção da estabilização parcial da zircônia. Sabe-se através de experimentos anteriores que a fração molar de ítria entre 2 e 8 % mol pode manter a zircônia parcialmente estabilizada [8].

Utilizando-se o difratograma da Figura 3 e o método de Kosmac [9] determinou-se os teores das fases tetragonal e monoclinica. O resultado obtido mostra a presença de aproximadamente 96,4 % de fase tetragonal e o restante de fase monoclinica.

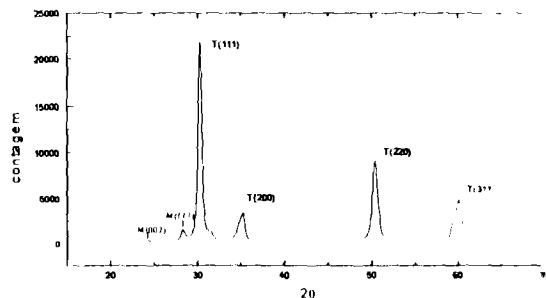


Figura 3 - Difratograma de raios x para amostra de zircônia estabilizada com ítria.

As Figuras 4-a, 4-b e 4-c apresentam a distribuição do tamanho de partículas para PSZ, nióbio e titânio respectivamente.

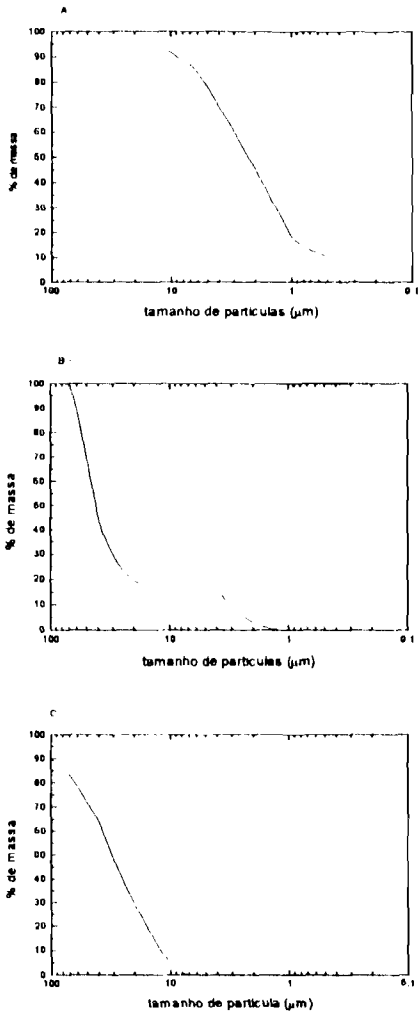


Figura 4 - Distribuição do tamanho de partículas para uma amostragem de: a) pó de PSZ, b) pó de nióbio e c) pó de titânio.

As análises da distribuição do tamanho de partículas (DTP) para os pós de PSZ, nióbio e titânio revelam que as partículas metálicas apresentam tamanho médio superior em uma ordem de grandeza em relação ao tamanho médio das partículas cerâmicas. Este resultado permite a utilização destes pós como componentes dos materiais compósitos estudados neste trabalho, pois garante que as inclusões metálicas dificilmente estarão localizadas no interior dos grãos cerâmicos [10].

As Figuras 5-a e 5-b apresentam o comportamento da resistividade elétrica à temperatura ambiente em função da fração volumétrica para amostras de PSZ-Nb e PSZ-Ti respectivamente.

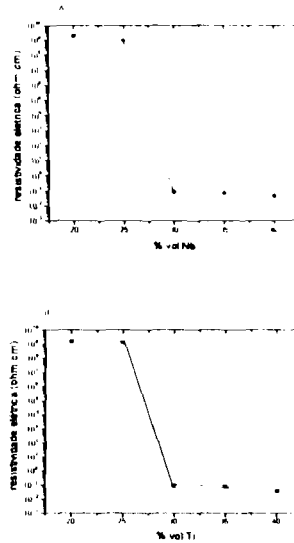


Figura 5 - Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de a) nióbio e b) titânio

Os resultados das medidas elétricas em função da fração volumétrica metálica de nióbio e titânio estão de acordo com o modelo da percolação. Estes resultados permitem classificar a amostra como condutora ou dielétrica à temperatura ambiente. A Figura 6-a apresenta o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de PSZ contendo 30% em volume de Nb e a Figura 6-b apresenta o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de PSZ contendo 30% em volume de Ti.

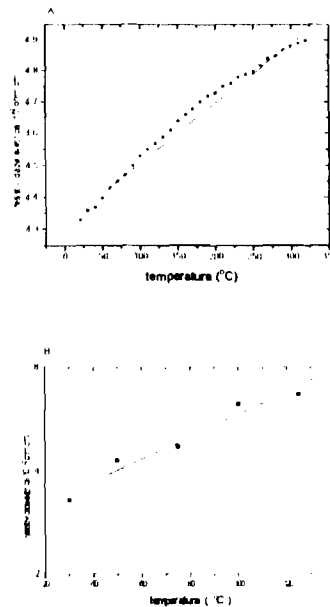


Figura 6 - Resistividade elétrica em função da temperatura de a) amostra contendo PSZ-Nb(30%vol) e b) amostra contendo PSZ-Ti(30%vol)

A resistividade elétrica das amostras predominantemente condutoras à temperatura ambiente (fração volumétrica metálica acima de 25% de Nb ou Ti) aumenta linearmente em função da temperatura. A condução elétrica nestas amostras é predominantemente eletrônica e ocorre através dos caminhos metálicos formados durante o processo de sinterização.

A Figura 7 apresenta o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de PSZ contendo 20% em volume de Nb.

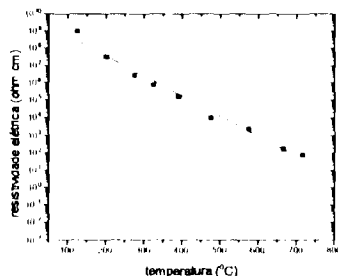


Figura 7 Resistividade elétrica em função da temperatura de uma amostra de PSZ - Nb(20%vol)

Esta figura mostra que a resistividade elétrica decresce exponencialmente em função da temperatura. Os mecanismos de condução são similares aos da PSZ. A condução elétrica nestas amostras é predominantemente iônica e ocorre na matriz de PSZ.

A Figura 8 apresenta o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de PSZ contendo 25% em volume de nióbio.

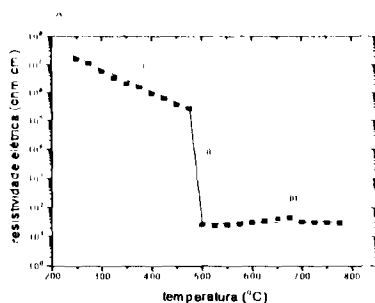


Figura 8 Resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de PSZ - Nb(25% vol)

Nesta figura são observadas três regiões com comportamento distintos. Na região I a resistividade elétrica decresce exponencialmente em função da temperatura num intervalo de temperatura e é observado em todas as amostras. Na região II ocorre uma transição brusca típica do fenômeno da percolação. A região III permanece praticamente constante.

CONCLUSÕES.

Os materiais de partida são adequados para a preparação dos materiais compósitos de interesse neste trabalho.

Os resultados das medidas da resistividade elétrica em função da temperatura permitem classificar as amostras em três grupos de acordo com a fração de inclusões metálicas. Amostras contendo até 20% em volume de inclusões metálicas apresentam condução da mesma ordem de grandeza e comportamento similar ao da PSZ, amostras contendo 25% apresentam uma transição brusca da resistividade elétrica passando de dielétrica para condutora e amostras contendo 30% ou mais em volume de apresentam condução com comportamento similar a de um metal.

AGRADECIMENTOS.

Agradecemos ao Sr. Valter Ussui pelo auxílio na obtenção de pós cerâmicos, ao Sr. Signo T. dos Reis pelas proveitosas discussões e ao CNPq pela bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS.

- 1 - E.Brandy, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris [11], 785 (1890).
- 2 - A.M. Anthony, "La conductibilité électrique des oxide refractaires a haute température", Rev. Int. Hautes Temper. Et Refract. , 17: 365-367 (1970).
- 3 - R. Landauer, "The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures", J. Appl. Phys., 23, 779-784 (1952).
- 4 - D.W.fang, T.Xu e D.Qing, J.Mater.Sci. 29, 1097 (1992).
- 5 - G.Hohenberger, G.Tomandl, R.Ebertr e T.Taube, J. Am. Ceram. Soc 74 [9] 2097 (1991).
- 6 - V.Ussui, D.R.R.Lazar, J.S.M.Nobre, S.M.Cunha, R.B.Ticianelli, F.Leitão e J.O.A.Paschoal, "Pós Cerâmicos à Base de Zircônia e Terras Raras Com Características Físicas Controladas", Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, Vol II, 885-888 (1994)
- 7 - R.Muccilo, Anais do 34^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 57-64 (1990).
- 8 - R. Stevens, "An Introduction to Zircônia", Magnesium Elektron Publication, 113 (1986).
- 9 - R.C.Garvie, R.H.J.Hannink e M.V.Swain, J.Mat Sci Letters 1, 437-440 (1982).
- 10 - J.Kieffer, J.B.Wagner Jr, "Electrical Conductivity of Metal-Metal Oxide Composites", J.Electrochem. Soc, 135, 1, 198-205 (01/1988).