

# CONDUTIVIDADE IÔNICA E EFEITOS BLOQUEANTES NA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA COM MAGNÉSIA

Eliana N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C. P. 11049 - Pinheiros, 05422-970 S. Paulo, SP, Brasil, e

Michel Kleitz

Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides de l'INP de Grenoble  
BP 75, 38402 St. Martin d'Hères, France

## RESUMO

*Foram feitas medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância em  $ZrO_2$ : 13,7% mol MgO. Os diagramas mostram os semicírculos característicos intragranular e do contorno de grão. As energias de ativação para a condutividade intragranular e para o bloqueio nos contornos de grão são iguais a 126 e 141 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. A condutividade específica estimada a 1000 °C é 9,8 S m<sup>-1</sup>. O efeito bloqueante nos contornos de grão é similar ao da zircônia estabilizada com itria.*

## INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia têm despertado interesse significativo em diversas aplicações. Algumas destas (sensores de oxigênio, células de combustível, etc) são baseadas nos altos valores de condutividade elétrica das chamadas zircônias estabilizadas. A maioria das zircônias estudadas para esta propriedade contém cátions trivalentes como estabilizantes, pois estas possuem valores de condutividade mais elevados.

Soluções sólidas de zircônia-magnésia receberam pouca atenção devido a instabilidade da fase cúbica que induz uma perda gradativa de suas propriedades. Na última década foram descobertos tratamentos térmicos que permitem reduzir a velocidade da reação de decomposição de fase e, simultaneamente, aumentar a resistência ao choque térmico, nas denominadas zircônias parcialmente estabilizadas [1]. A partir disto diversos estudos foram retomados, principalmente aqueles relacionados com as suas propriedades mecânicas. Quanto às suas propriedades elétricas, existem poucos trabalhos publicados [2-6] e, na maioria destes, os valores de condutividade foram obtidos por técnicas dc e os efeitos produzidos pela microestrutura não foram considerados.

A espectroscopia de impedância tem sido muito utilizada para a caracterização elétrica de outras cerâmicas à base de zircônia [3-5, 7-9]. Esta técnica permite separar a resposta elétrica específica do material, chamada de resposta intragrão, daquela resultante dos contornos de grão, a qual é caracterizada por uma resistência adicional.

Como em outros sistemas à base de zircônia, a condutividade da zircônia-magnésia é predominantemente iônica e os ions de oxigênio são os portadores de carga. Valores de condutividade reportados na literatura [2], a 1000 °C, estão entre 0,82 e 4,0 S m<sup>-1</sup>. Os valores de energia de ativação para a condução apresentam uma ampla dispersão, variando entre 82 e 141 kJ mol<sup>-1</sup>. Medidas de difusão na fase cúbica [10], mostraram que a energia de ativação para a difusão do oxigênio é igual a 63 kJ mol<sup>-1</sup>.

Nós [11] examinamos possíveis correlações entre a decomposição de fases e as propriedades elétricas usando a espectroscopia de impedância. Neste trabalho são mostrados os resultados obtidos

com a zircônia totalmente estabilizada com magnésia (13,7% mol), a qual pode ser considerada como um material de referência.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados foram  $ZrO_2$  (tipo DK-2 da Zirconia Sales) e MgO (grau analítico, da Merck). Pastilhas com diâmetro igual a 0,95 cm e espessura de 0,16 cm foram preparadas por processamento cerâmico convencional, envolvendo mistura, prensagem, sinterização a 1650 °C por 2 horas e retífica.

A densidade aparente foi determinada pelo método hidrostático e o teor de fase por difratometria de raios X. Superfícies polidas e quimicamente atacadas ou fraturadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. O teor de Mg foi confirmado por análise por ativação neutrônica.

Eletrodos de platina ou prata foram utilizados para as medidas elétricas. As medidas de impedância foram feitas com um analisador Hewlett Packard 4192A entre 5 Hz e 13 MHz, na faixa de temperatura entre 270 e 700 °C. Os dados foram coletados durante o aquecimento e o resfriamento. Os resultados foram analisados em impedância com um programa computacional [12].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de MgO de todas as amostras sinterizadas determinado é de 13,7% mol e os difratogramas de raios X exibem somente as reflexões da fase cúbica.

A densidade relativa das pastilhas é de 80%, devido a alta fração de porosidade fechada. Observações microscópicas mostraram extensiva porosidade intragranular, intergranular e nos pontos tripos (figura 1). O tamanho médio de grão determinado é de 18  $\mu$ m.

A figura 2 mostra um diagrama tridimensional típico, para a temperatura de 441°C. Na região de temperatura entre 300 e 600 °C todos os diagramas mostram as mesmas características: um semicírculo predominante de alta frequência, um semicírculo menor em baixa frequência e parte da resposta do eletrodo. Analogamente a outros eletrólitos sólidos à base de zircônia, os centros dos semicírculos estão localizados abaixo do eixo real. Os ângulos de descentralização são de 12 e 18 °.

respectivamente, para os semicírculos de alta e baixa frequência.

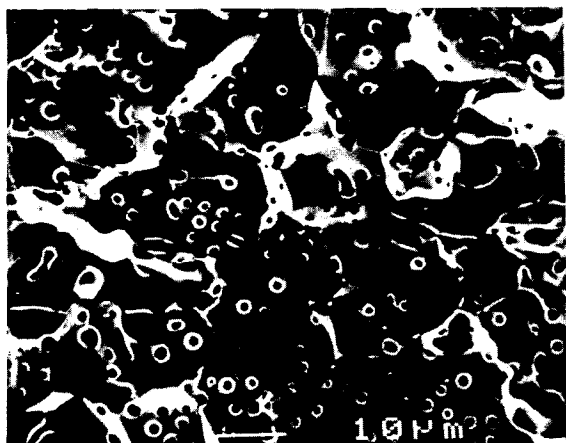


Figura 1: Superfície de fratura típica de uma amostra de  $ZrO_2$ : 13.7% mol  $MgO$ , sinterizada a  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

A resposta em alta frequência descreve a resistência intragranular e sua capacitância. O semicírculo de baixa frequência está relacionado com os efeitos bloqueantes da condutividade nos contornos de grão. Este é relativamente pequeno devido à baixa densidade de contornos de grão. Na zircônia estabilizada com ítria [7] a magnitude relativa do efeito bloqueante dos contornos de grão é análogo ao observado, para tamanhos de grão similares.

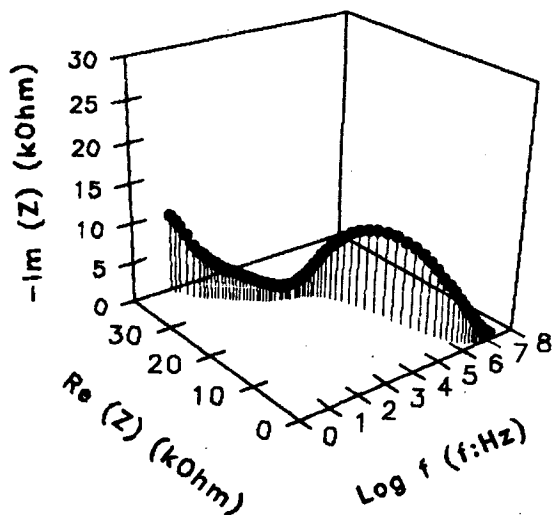


Figura 2: Diagrama tridimensional de impedância obtido a  $441\text{ }^\circ\text{C}$ .

As contribuições intra e intergranular podem facilmente ser separadas no espectro de frequências, principalmente entre  $300$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , onde obtêm-se uma boa precisão para os parâmetros da condutividade.

A figura 3 mostra o logaritmo das frequências de relaxação determinados no ponto de máximo dos semicírculos, em função do inverso da temperatura.

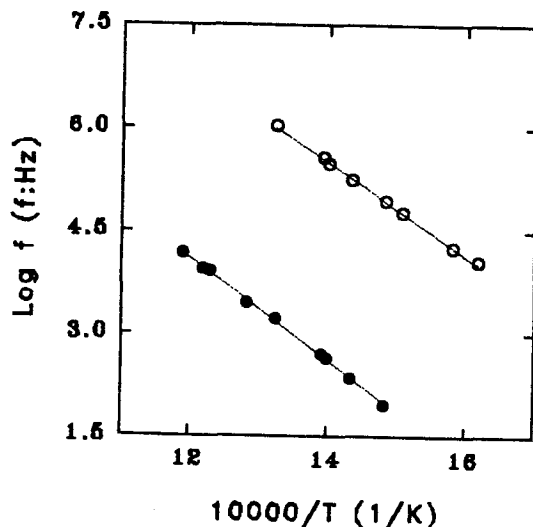


Figura 3: Diagrama de Arrhenius das frequências de relaxação: (o) intragrão e (•) intergrão.

Os segmentos de reta resultantes do ajuste dos valores experimentais são aproximadamente paralelos, analogamente ao observado em zircônia-ítria [8,9]. A  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a razão entre as frequências é de  $1,1 \cdot 10^3$ . Este valor é próximo ao obtido para a zircônia-ítria ( $0,99 \cdot 10^3$ ), indicando morfologias similares para os contornos de grão.

Valores de resistividade específica ( $R/k$ ) foram determinados a partir das interseções dos arcos de impedância com o eixo real, onde  $R$  é a resistência e  $k$  o fator geométrico da amostra. A figura 4 mostra os gráficos de Arrhenius das resistividades intragrão e intergrão. Na região de temperatura investigada não é observada mudança de inclinação nos segmentos de reta que representam o ajuste dos valores experimentais.

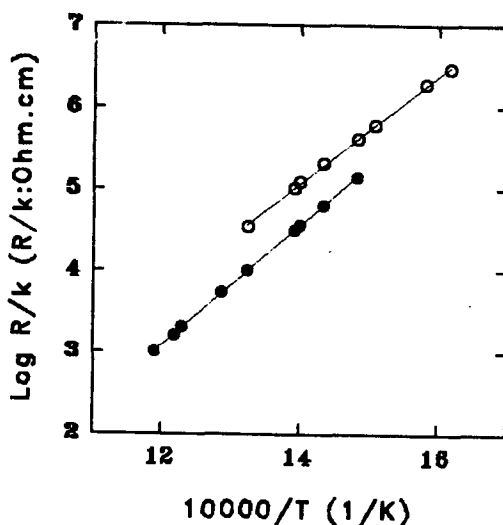


Figura 4: Diagrama de Arrhenius das resistividades: (o) intragrão e (•) intergrão.

Este fato contrasta com o que normalmente é observado em zircônia-ítria, mas concorda com resultados obtidos por técnicas dc, onde não foram observadas mudanças de inclinação até, aproximadamente, 1000 °C [6, 13].

As energias de ativação e os fatores pré-exponenciais estão na tabela 1. Analogamente ao que ocorre em outros condutores iônicos à base de zircônia [8], a diferença entre as energias de ativação das resistividades intra e intergranular é igual a 15 kJ mol<sup>-1</sup>.

Tabela 1: Valores de energia de ativação (E) e fatores pré-exponenciais (A) das resistividades intra e inter-grão.

PARAMETRO	INTRAGRAO	INTERGRAO
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	126	141
A (10 <sup>-7</sup> Ω m)	6,6	0,17

A partir dos parâmetros intragranulares pode-se estimar, por extrapolação, uma condutividade intragrão de 9,8 S/m a 1000 °C. Nesta temperatura, o efeito bloqueante dos portadores de carga pelos contornos de grão é desprezível e, portanto, as condutividades intragrão e dc são aproximadamente iguais. O valor obtido para a condutividade é pouco maior que aqueles reportados na literatura científica. Isto pode ser uma consequência das diferentes condições de sinterização. Sabe-se que aumentando a temperatura e o tempo de sinterização há um aumento no tamanho médio de grão, além de modificações na porosidade. O tamanho de grão não produz nenhum efeito nas características elétricas intragranulares, mas a porosidade aumenta a resistividade intragranular [8, 14].

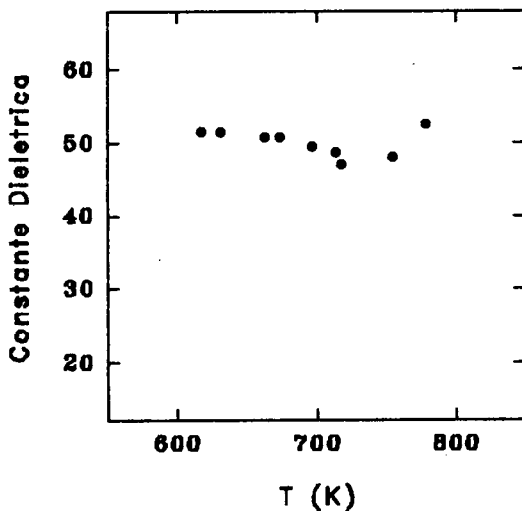


Figura 5: Variação da constante dielétrica com a temperatura.

A partir dos semicírculos do componente intragranular pode-se estimar um valor para a constante dielétrica. Como mostrado na figura 5, esta não varia muito com a temperatura e é próxima a 50; um valor similar ao que foi obtido (60) para a zircônia-ítria, sob condições similares [15].

Baseando-se na análise de Dessemond e colaboradores [8, 16], pode-se caracterizar o efeito bloqueante dos portadores de carga nos contornos de grão pelo chamado fator de bloqueio,  $\alpha$ , definido como a razão entre as resistividades intergranular e total. Este parâmetro mede a fração de portadores de carga iônicos que são bloqueados nos contornos de grão. Na região de temperatura de medida este parâmetro é aproximadamente constante e independente da temperatura (figura 6). Seu valor médio é igual a 0,24.

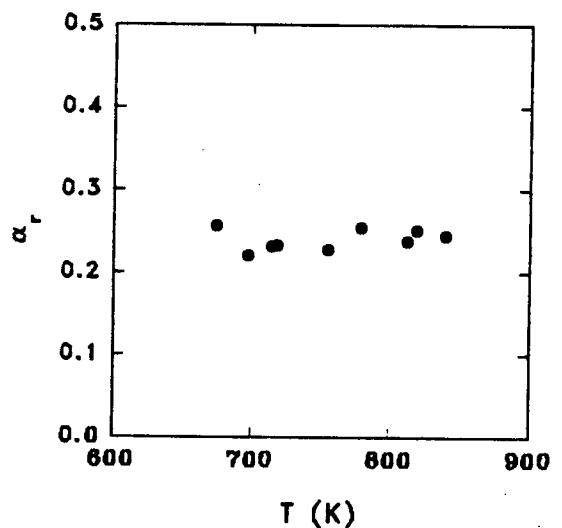


Figura 6: Variação do fator de bloqueio com a temperatura.

## CONCLUSÕES

As principais conclusões são:

- os diagramas de impedância de cerâmicas de zircônia totalmente estabilizadas com magnésia, preparadas por síntese de estado sólido, apresentam dois semicírculos bem resolvidos, como em outros sistemas cúbica à base de zircônia;
- as energias de ativação para a resistividade intragrão e efeitos bloqueantes intergrão são iguais a 126 e 141 kJ/mol, respectivamente;
- a condutividade específica estimada é de 9,8 S/m a 1000 °C e
- a constante dielétrica específica e os parâmetros bloqueantes são muito similares aos da zircônia-ítria.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq-RHAE pela bolsa de estudos de E. N. S. Muccillo e a Zirconia Sales pela zircônia.

## REFERÊNCIAS

- [1] HANNINK, R. H. J. and GARVIE, R. C., Sub-eutectoid aged Mg-PSZ alloy with enhanced thermal up-shock resistance. J. Mater. Sci., v.17, p.2637-43, 1982.
- [2] ETSSELL, T. H. and FLENGAS, S. N., The electrical properties of solid oxide electrolytes. Chem. Rev., v.70, p.339-52, 1970.
- [3] WEN, T. L., LI, N. X., KUO, C. and WEPPNER, W., Conductivity of MgO-doped ZrO<sub>2</sub>. Solid State Ionics, v.18/19, p.715-9, 1986.
- [4] POULSEN, F. W., SORENSEN, J. B. B., AHARI, K. G., KNAB, G. G. and HARTMANOVA, M., Oxygen ion conduction in ternary zirconia mixtures: effect of SrO on MgSZ. Solid State Ionics, v.40/41, p.947-51, 1990.
- [5] AN, S., WU, X., WU, W. and LIN, Q. Effect of heat treatment on structure and properties of MgO-PSZ electrolyte. Solid State Ionics, v.57, p.31-4, 1992.
- [6] BADWAL, S. P. S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. Solid State Ionics, v.52, p.23-32, 1992.
- [7] KLEITZ, M., BERNARD, H., FERNANDEZ, E. and SCHOULER, E. Impedance spectroscopy and electrical resistance measurements on stabilized zirconia, in *Advances in Ceramics*, v.3, Science and technology of zirconia I, eds. A. H. Heuer and L. W. Hobbs. Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981, p.310-36.
- [8] DESSEMOND, L. Thesis, Polytechnic Institut, Grenoble, France, 1992.
- [9] KLEITZ, M., PESCHER, C. and DESSEMOND, L. Impedance spectroscopy of microstructure defects and cracks characterization, in *Zirconia V*, Science and technology of zirconia, eds. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister and R. H. J. Hannink. Technomic Publ. Cy., Lancaster, U. K., 1993, p.593-608.
- [10] ANDO, K., OISHI, Y., KOIZUMI, H. and SAKKA, Y. Lattice defect and oxygen self-diffusion in MgO-stabilized ZrO<sub>2</sub>. J. Mater. Sci. Lett., v.4, p.176-80, 1985.
- [11] MUCCILLO, E. N. S. Tese de doutorado, IPEN/USP, 1993.
- [12] KLEITZ, M. and KENNEDY, J. H. Resolution of multi-components impedance diagrams, in *Fast ion transport in solids, electrodes and electrolytes*, eds. P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy. North-Holland, Amsterdam, 1979, p.185-8.
- [13] GUILLOU, M., MILLET, J., BUSSON, N., JACQUIN, M. and PALOUS, S. Propriétés électriques des zircons contenant de la magnésie. C. R. Acad. Sc. Paris, v.262, p.616-9, 1966.
- [14] BONANOS, N., STEELE, B. C. H. and BUTLER, E. P. Applications of impedance spectroscopy, in *Impedance spectroscopy*, eds. J. R. Macdonald. Wiley, New York, 1987, p.191-237.
- [15] STEIL, M. C., THEVENOT, F., DESSEMOND, L. and KLEITZ, M. Impedance spectroscopy analysis of conduction percolation in zirconia-alumina composites, in *Proc. 3rd. Eur. Ceram. Soc. Conf.*, Madrid, 1993.
- [16] DESSEMOND, L., MUCCILLO, R., HENAULT, M. and KLEITZ, M. Electric effects of voids and second phases in stabilized zirconia. Appl. Phys., v.A57, p.57-60, 1993.

## SUMMARY

*Ionic conductivity measurements were performed by impedance spectroscopy on ZrO<sub>2</sub>-MgO 13.7 mol%, in the 270-700 °C temperature range. The diagrams show characteristic intragrain and grain boundary semicircles. Activation energies for the intragrain conductivity and the intergrain blocking effect are 126 and 141 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. The estimated specific conductivity is 9.8 S/m at 1000 °C. The conductivity blocking effect at the grain boundaries is very similar to that of yttria-stabilized zirconia.*