

# CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E DECOMPOSIÇÃO DA FASE CÚBICA NA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA COM MAGNÉSIA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Eliana N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

C. P. 11049, Pinheiros, S. Paulo,

05422 - 970 S. P., Brasil

## RESUMO

Medidas de resistividade elétrica foram feitas em cerâmicas de zircônia totalmente estabilizada com magnésia por espectroscopia de impedância a fim de se verificar o efeito da concentração do estabilizante. Os resultados mostram que a resistividade intragranular aumenta gradualmente com o aumento do teor de magnésia. O bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão também aumenta com o aumento do teor do estabilizante, atingindo um valor máximo para composições próximas à eutectóide, e tornando-se desprezível para altas concentrações. Foram feitos também estudos de decomposição da fase cúbica, que mostram mudanças significativas nos diagramas de impedância como um todo. Os resultados mostram que para a temperatura de envelhecimento térmico de 1100 °C, a resistividade total aumenta rapidamente por fator de aproximadamente 100 em apenas 3 h. Para tempos de envelhecimento térmico superiores a 8 h, o aumento da resistividade é pouco significativo indicando que, sob estas condições, o processo de decomposição da fase cúbica na zircônia-magnésia está praticamente completo.

Descritores: espectroscopia de impedância, zircônia.

## INTRODUÇÃO

Elétrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia são utilizados como sensores de oxigênio devido, dentre outros fatores, aos altos valores de condutividade iônica exibidos por esses materiais.

O sistema zircônia-magnésia foi muito estudado do ponto de vista de suas características mecânicas e microestruturais. Entretanto, pouco é sabido sobre suas propriedades elétricas. Na fase cúbica, os valores de condutividade a 1000 °C variam entre 0,82 e 4,00 S m<sup>-1</sup> (1). Os valores encontrados na literatura (1) para a energia de ativação do processo de condução apresentam uma dispersão relativamente grande, variando entre 82 e 141 kJ mol<sup>-1</sup>. Estudos recentes (2) da solução sólida com composição próxima

## ABSTRACT

Electrical resistivity measurements have been done by impedance spectroscopy in Mg-fully stabilized zirconia ceramics, in order to verify the effects produced by the stabilizing cation. The results show that the intragranular component of the resistivity increases gradually for increasing dopant content. The blocking effect of charge carriers by grain boundaries also increases with the increase in the Mg content, reaching a maximum value near the eutectoid composition, and vanishing for higher concentrations. Impedance spectroscopy diagrams show markedly changes due to the cubic phase decomposition. For an aging temperature of 1100 °C, the total resistivity increases by a factor of 100 in 3 h. For aging times longer than 8 h, there is no significant changes in the total resistivity. That means that under these experimental conditions, the cubic phase decomposition process reaches its completion in zirconia-magnesia ceramics.

Key words: impedance spectroscopy, zirconia.

à eutectóide resultaram em valores de condutividade a 1000 °C de 9,8 S m<sup>-1</sup>, e para as energias de ativação de 126 kJ mol<sup>-1</sup> (intragrão) e 141 kJ mol<sup>-1</sup> (intergrão), respectivamente.

A solução sólida cúbica está sujeita a uma reação de decomposição que apresenta uma taxa máxima em 1200 °C (3). O processo de desestabilização de composições hipo e hipereutetóide foi estudado também com ênfase em suas características microestruturais e mecânicas.

Neste trabalho procurou-se obter maiores informações sobre as características elétricas da zircônia totalmente estabilizada com magnésia por espectroscopia de impedância. Os principais objetivos foram: estudar o efeito da concentração de Mg no bloqueio aos portadores de carga pelos contornos de

grão, e verificar o efeito da reação de decomposição da fase cúbica na condutividade elétrica.

## EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados foram a ZrO<sub>2</sub> (tipo DK-2, Zirconia Sales) e MgO (Merck, P. A.). Amostras cilíndricas foram preparadas por mistura e prensagem uniaxial, seguida de sinterização a 1650 °C.

Medidas de densidade aparente foram feitas pelo método hidrostático, e do teor de fases por difratometria de raios X. Superfícies fraturadas ou polidas e atacadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. O teor de magnésio foi determinado por análise por ativação neutrônica. Medidas de impedância foram feitas entre 5 Hz e 13 MHz em um analisador HP 4192A entre 300 °C e 600 °C. Eletrodos de Ag ou de Pt foram utilizados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I são mostrados os resultados dos teores de MgO determinados por ativação neutrônica e de densidade aparente pelo método hidrostático. A densidade aparente das amostras diminui com o aumento na concentração do estabilizante.

TABELA I: Valores de concentração do dopante e de densidade aparente (d) das amostras totalmente estabilizadas com magnésia.

AMOSTRA #	teor de MgO (% mol)	d (g cm <sup>-3</sup> )
1	12,1	5,11
2	13,0	5,07
3	16,5	4,84
4	18,0	4,81

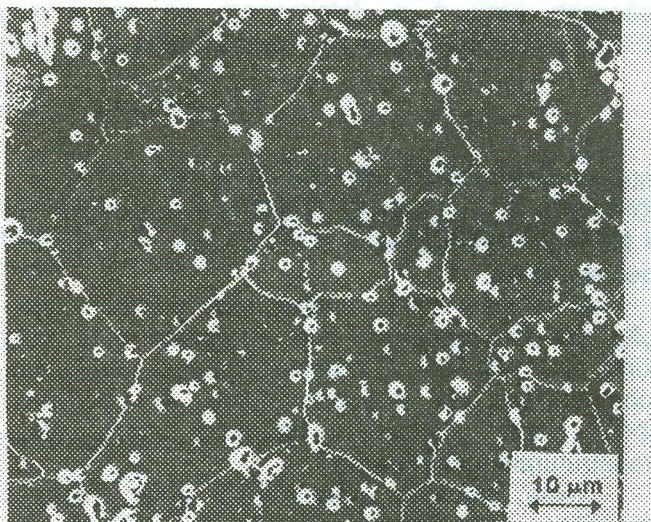


Figura 1: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra #2.

Os perfis de difração de raios X não exibem as principais reflexões da fase monoclinica para nenhuma das amostras.

Na figura 1 tem-se uma micrografia típica obtida em microscópio eletrônico de varredura para a amostra #2. O tamanho médio dos grãos é de  $\approx 20 \mu\text{m}$ . Entretanto, com o aumento do teor de Mg são observados grãos com até  $50 \mu\text{m}$  (amostra #4). O crescimento de grão nas amostras de maior concentração de Mg produz um aumento na porosidade intragranular. Isto explica a diminuição na densidade aparente com o aumento do teor do cation estabilizante.

A figura 2 mostra diagramas de impedância das amostras a 460 °C. São observadas modificações substanciais tanto no semicírculo de alta frequência, que se deve à condução intragranular (g), quanto no semicírculo de baixa frequência, que é consequência do bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão (cg).

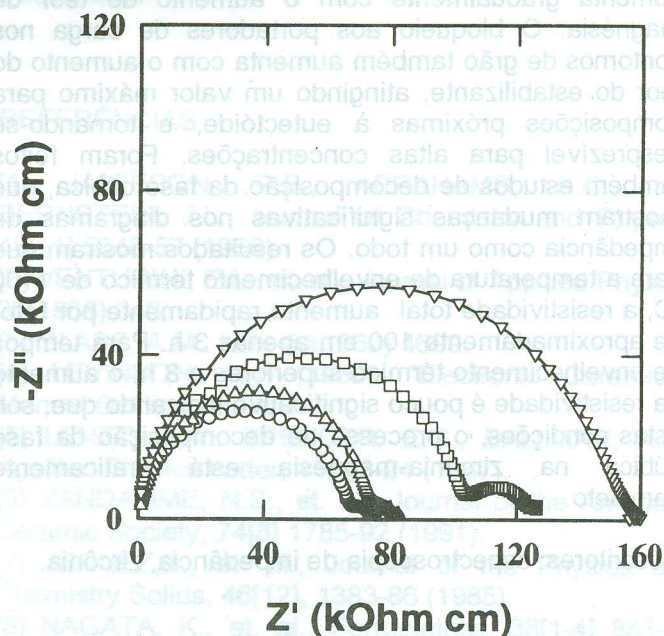


Figura 2: Diagramas de impedância das amostras de zircônia-magnésia. Temperatura de medida: 460 °C.

Na figura 3 tem-se os gráficos de Arrhenius das resistividades dos dois fenômenos. Observa-se que o bloqueio aos portadores de carga é maior para a amostra (#2) com composição próxima à eutectóide e que, dentro dos limites experimentais, é desprezível para a amostra (#4) de maior concentração de MgO.

O valor calculado para a constante dielétrica é de 50, e concorda com aquele obtido anteriormente<sup>(2)</sup>.

O processo de decomposição da fase cúbica foi estudado para uma cerâmica contendo 13,7% mol MgO,

isto é, com composição próxima à eutectóide. A temperatura de envelhecimento térmico escolhida foi de 1100 °C, e os tempos de envelhecimento iguais a 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 14 h. A esta temperatura espera-se uma alta taxa de decomposição de fase<sup>(3)</sup>. De fato, após 14 h de envelhecimento não foram observadas as reflexões da fase cúbica, no perfil de difração de raios X.

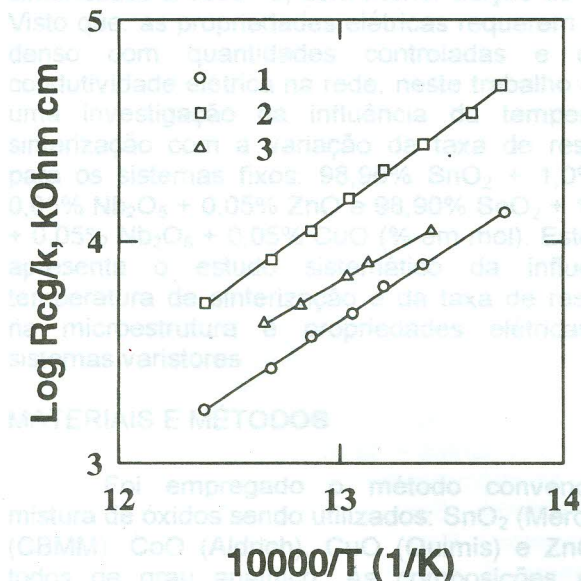
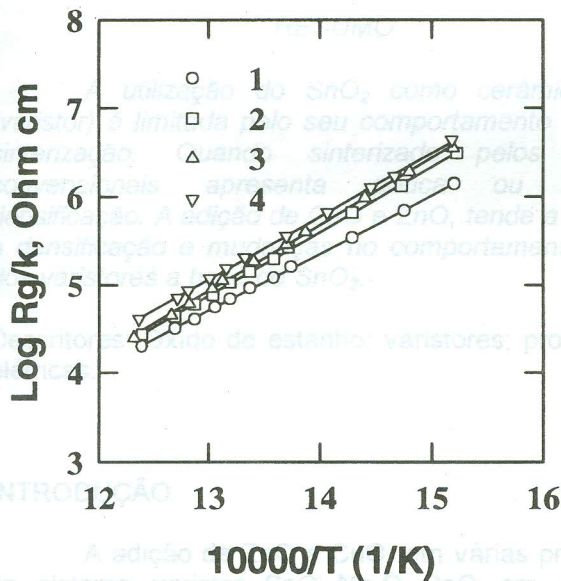


Figura 3: Gráficos de Arrhenius das resistividades das amostras de zircônia-magnésia.

A reação de decomposição resultou em mudanças significativas no diagrama de impedância, sintetizadas a densidade aparente foi determinada pelas suas dimensões geométricas.

afetando todos os semicírculos. Para caracterizar quantitativamente o processo de decomposição de fases, determinou-se as variações correspondentes na resistividade total da amostra. A figura 4 mostra que a resistividade aumenta muito rapidamente para a temperatura de 1100 °C. Deste resultado pode-se estimar que após 3 h nesta temperatura a resistividade total aumentou por um fator de 100. Após 8 h de envelhecimento, a variação observada na resistividade é pouco significativa, mostrando que o processo de decomposição da fase cúbica está praticamente completo.

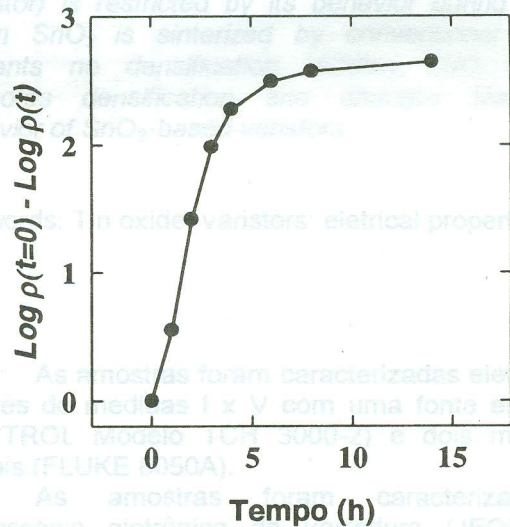


Figura 4: Variação na resistividade total da zircônia-magnésia com o tempo de envelhecimento. Temperatura de envelhecimento: 1100 °C.

### CONCLUSÕES

Os principais resultados deste trabalho mostram que: o bloqueio exercido pelos contornos de grão aos portadores de carga é função da concentração do cation estabilizante, sendo máximo para composições próximas à eutectóide e praticamente desprezível em altas concentrações; e, que a técnica de medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância é sensível e adequada para estudos de decomposição de fases em eletrólitos sólidos cerâmicos.

### AGRADECIMENTOS

A Zirconia Sales pela zircônia, Ana M. Figueiredo pelas análises por ativação com nêutrons, Celso V. Moraes pelas observações em microscópio eletrônico, a Selma L. Silva (LABMAT-ARAMAR) pelos difratogramas de raios X, e à FAPESP (processo #

92/2962-6). Ao Prof. M. Kleitz de LIES, Grenoble, França, pelas proveitosas discussões.

REFERÊNCIAS

- (1) ETSSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. Chem. Rev., V. 70, p. 339-52, 1970.
- (2) MUCCILLO, E. N. S.; KLEITZ, M. Ionic conductivity of fully stabilized ZrO<sub>2</sub>: MgO and blocking effects. J. Eur. Ceram. Soc., V. 15, p. 51-5, 1995.
- (3) VIECHNICKI, D.; STUBICAN, V. S. Mechanism of decomposition of the cubic solid solutions in the system ZrO<sub>2</sub> - MgO. J. Am. Ceram. Soc., V. 48, p. 292-7, 1965.

Figura 4. Variação na resistividade total da zircônia-magnésio com o tempo de envelhecimento a 1100 °C.

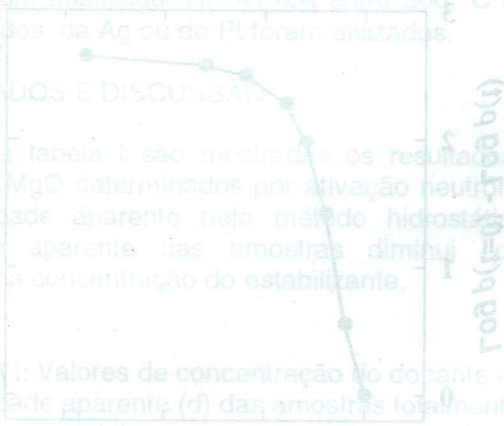


TABELA II: Valores de concentração de MgO em amostras de zircônia-magnésio.

Amostra	Tempo (h)	Concentração (%)
1	11,1	12,1
2	10,7	13,1

Figura 3. Gráficos de Arrhenius das resistividades das amostras de zircônia-magnésio.

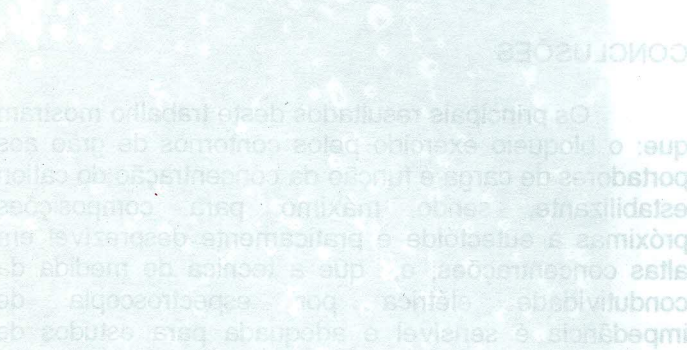


Figura 2. Diagramas de impedância das amostras de zircônia-magnésio.



A este trabalho foram encaminhadas 10 amostras de zircônia-magnésio com diferentes concentrações de MgO (4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46, 49, 52, 55, 58, 61, 64, 67, 70, 73, 76, 79, 82, 85, 88, 91, 94, 97, 100%) e os tempos de envelhecimento iguais a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100 horas.

Figura 2. Diagramas de impedância das amostras de zircônia-magnésio.

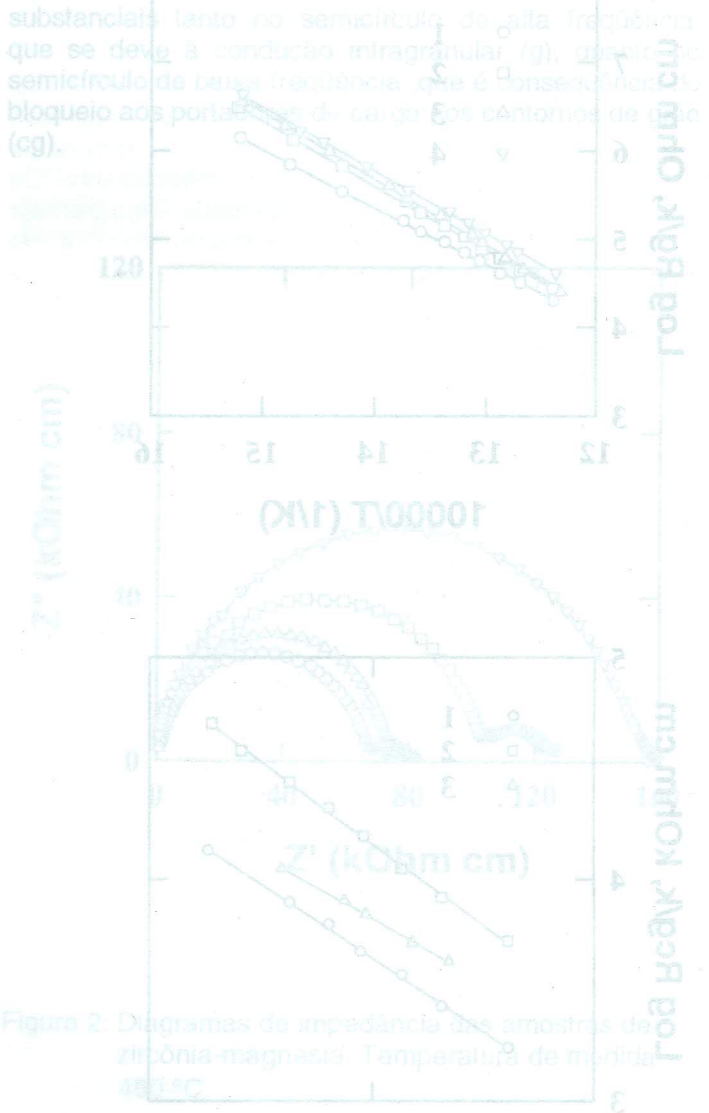


Figura 3. Gráficos de Arrhenius das resistividades das amostras de zircônia-magnésio.

A este trabalho foram encaminhadas 10 amostras de zircônia-magnésio com diferentes concentrações de MgO (4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46, 49, 52, 55, 58, 61, 64, 67, 70, 73, 76, 79, 82, 85, 88, 91, 94, 97, 100%) e os tempos de envelhecimento iguais a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100 horas.