

# RESUMO DE TESE DE DOUTORADO

## ABSTRACT OF DOCTORATE THESIS

---

Candidata: Adelina Pinheiro Santos\* (*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais*)  
Comissão Examinadora: Dra. Rosana Z. Domingues (DQ-UFGM), Dr. Wander Luiz Vasconcelos (UFGM), Dra. Ana Cândida M. Rodrigues (DEMa-UFSCar), Dr. R. Muccillo (IPEN-USP), Dr. Jean Michel Pernaut (UFGM).

Data: 06/04/98

Título: “Caracterização elétrica e microestrutural de soluções sólidas de zircônia por espectroscopia de impedância”.

Title: “*Electrical and microstructural characterization of zirconia solid solutions by impedance spectroscopy*”.

### RESUMO

A espectroscopia de impedância foi empregada na caracterização das propriedades elétricas de cerâmicas à base de zircônia possuindo diferentes microestruturas. A contribuição intergranular, responsável pela diminuição de condutividade iônica em eletrólitos cerâmicos policristalinos, foi descrita pelo modelo de íons sendo bloqueados em interfaces menos condutoras (modelo em paralelo), do qual foram extraídos parâmetros elétricos que em trabalhos anteriores têm se mostrado sensíveis à evolução microestrutural. Três estudos foram conduzidos: i) efeito de bloqueio de contornos de grãos na zircônia tetragonal estabilizada por ítria de elevada pureza; ii) estudo da condutividade iônica e da evolução do efeito de bloqueio em função da composição em soluções sólidas de zircônia-ítria e zircônias estabilizadas por uma mistura de terras-raras de origem brasileira; iii) caracterização elétrica do fenômeno de degradação à baixa temperatura da zircônia tetragonal. No que se refere a resultados de interesse tecnológico, foi demonstrado: 1) a zircônia tetragonal (2,8 mol%  $Y_2O_3$ ) apresenta maior condutividade intrínseca (intragranular) do que a zircônia cúbica (8mol%  $Y_2O_3$ ) apenas a temperaturas abaixo de 390 °C, contradizendo afirmações freqüentes na literatura que reportam melhor condutividade da zircônia tetragonal abaixo de 700 °C; 2) os sistemas zircônia-ítria e zircônia-terras-raras apresentam um comportamento muito próximo em função da composição na faixa de concentração estudada (entre 5,4 e 9 mol%), tanto em termos microestruturais quanto elétricos. A substituição do óxido de ítrio puro pela mistura natural de terras-raras leva, entretanto, a perdas nas condutividades iônicas intragranular e total, as quais variaram entre 13 e 28% na gama de teores explorados; 3) transformações superficiais decorrentes de fenômeno de degradação da zircônia tetragonal provocam o aparecimento de uma relaxação extra nos espectros de impedância, indicando a potencialidade da técnica para caracterizar o fenômeno. Do ponto de vista fundamental: 1) novas correlações foram verificadas entre parâmetros elétricos que descrevem o fenômeno de bloqueio e a microestrutura; 2) a representação dos resultados em termos do parâmetro  $\alpha_r$  (de caráter resistivo) e  $\alpha_c$  (de caráter capacitivo) permitiu identificar o tipo de interface responsável pelo efeito de bloqueio e inferir sobre o estado de densificação dos materiais; 3) foi constatado que, para materiais de elevada pureza, a variação do fator de bloqueio com a temperatura é mais importante em sistemas constituídos de pequenos grãos, resultado que traz novo argumento a favor do modelo de bloqueio, cujo fundamento básico é a alteração das linhas de corrente em torno das regiões bloqueadoras.

### ABSTRACT

*Impedance spectroscopy was used to characterize electrical properties of zirconia-based ceramics with different microstructures. One intergranular contribution, responsible for the decrease of ionic conductivity on ceramic polycrystalline solid electrolytes, was described using an ion-blocked model in less conductive interfaces (parallel model). Their extracted electrical parameters are sensitive to microstructural evolution, as demonstrated in previous works. Three studies were performed: i) the effect of grain boundary on yttria tetragonal stabilized zirconia of high purity level; ii) the study of ionic conductivity and the evolution of the blocking effect as a function of composition in solid solutions of zirconia-yttria and zirconia stabilized with Brazilian rare-earth mixtures; iii) electrical characterization of degradation phenomenon at low temperatures in tetragonal zirconia. Concerning the results of technological interest, it has been demonstrated that: 1) tetragonal zirconia (2.8 mol%  $Y_2O_3$ ) presents an intragranular conductivity greater than cubic zirconia (8 mol%  $Y_2O_3$ ) only to temperatures below 390 °C, contrary to previous statements in literature that report better tetragonal zirconia conductivity below 700 °C; 2) the zirconia-yttria and zirconia-rare earth systems present similar electrical and microstructural behaviors as a function of composition for the range of concentration studied (5.4 - 9 mol%). However, substitution of yttria for the rare-earth mixture leads to losses in intragranular and total ionic conductivities, from 13 to 28%; 3) surface transformations resulting from the degradation phenomenon on tetragonal zirconia lead to the appearance of an extra relaxation in the impedance spectra, suggesting the potential of this technique to characterize this kind of phenomenon. From the viewpoint of basic science, it was verified: 1) the existence of new correlations between electrical parameters and microstructure of the blocking phenomenon; 2) that the representation of results in terms of parameters  $\alpha_r$  (blocking factor) and  $\alpha_c$  (capacitive factor) allowed for identify the type interface responsible for the blocking effect and to infer on one densification stage of the materials; 3) that the variation of the blocking factor with temperature is more important in small grain materials, suggests, as expected, a new argument in favor of the blocking model, whose basic principle is the alteration of current lines around the blocking regions.*