

ANÁLISE DE CERÂMICAS DE Y-TZP POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

H. Basani¹, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, E. N. S. Muccillo e R. Muccillo

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

RESUMO

Cerâmicas de ZrO_2 : 2% mol Y_2O_3 foram analisadas por meio de espectroscopia de impedância na faixa de frequência 5 Hz - 13 MHz entre 240 °C e 500 °C. As amostras foram preparadas por compactação uniaxial a 200 MPa, seguida de sinterização a 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C durante 1 h. A caracterização microestrutural foi feita por meio de difratometria de raios X para análise do teor de fases e microscopia eletrônica de varredura para determinação do tamanho médio de grão. As amostras atingiram > 98% da densidade teórica, 100% de fase tetragonal e tamanhos médios de grão de 0,25 μm , 0,30 μm e 0,41 μm após sinterizações a 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C, respectivamente. Foram determinadas as energias de ativação térmica para condutividades via grão ($E_g = 0,87 \leftrightarrow 0,89$ eV) e via contorno de grão ($E_{cg} = 1,05 \leftrightarrow 1,08$ eV). A condutividade intragrão σ_g independe do tamanho médio de grão enquanto que a intergrão, σ_{cg} , aumenta com o aumento do tamanho médio de grão, com correspondente diminuição do valor da frequência de relaxação característica f_{cg} . Uma trinca, em uma das amostras, foi detetada por meio da observação do efeito elétrico resultante do bloqueio de portadores de carga nessa superfície interna.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY ANALYSIS OF Y-TZP CERAMICS

ABSTRACT

Y(2 mol%) -TZP ceramics have been analysed by impedance spectroscopy in the 5 Hz - 13 MHz frequency range in the 240 °C - 500 °C temperature range. The specimens have been prepared by uniaxially pressing at 200 MPa and sintering at 1400 °C, 1450 °C and 1500 °C for one hour. Microstructural characterization have been performed by X-ray Diffractometry for phase content analysis and Scanning Electron Microscopy for average grain size determination. Specimens sintered at 1450 °C, 1450 °C and 1500 °C for one hour have 98% TD, are fully tetragonal and have 0.25 μm , 0.30 μm and 0.41 μm average grain sizes, respectively. The thermal activation energy for the bulk conductivity and for the grain boundary conductivity have been determined as 0.87-0.89 eV and 1.05-1.08 eV, respectively. The intragrain conductivity does not depend on the average grain size while the intergrain conductivity increases for increasing average grain size and, consequently a decrease in the characteristic relaxation frequency is observed. Moreover, a crack has been detected in one of the specimens by means of a modification in the low frequency domain of the intragrain electrical response in the $-Z'' \times Z'$ diagram.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas de zircônia tetragonal contendo 2 - 3 % mol de ítria (Y-TZP) apresentam altas resistência mecânica (> 1 GPa) e tenacidade à fratura ($> 4 - 6$ MPa $m^{1/2}$) [1-4]. Estas propriedades mecânicas otimizadas resultam da transformação de fase induzida por tensão da fase tetragonal metaestável.

A resistividade elétrica de cerâmicas de Y-TZP é inferior à da zircônia totalmente estabilizada com ítria (YSZ), em temperaturas não muito elevadas [5, 6]. Além disso, a fase tetragonal apresenta maior condutividade iônica que a fase cúbica, e inferior energia de ativação para a condução iônica. Entretanto, a contribuição da resistividade dos contornos de grão é muito elevada em Y-TZP devido à alta densidade de contornos de grão. Como conseqüência, a condutividade total de Y-TZP é menor que a da zircônia totalmente estabilizada. Para minimizar a resistividade do contorno de grão é necessário modificar a sua natureza de forma a torná-lo mais permeável aos íons oxigênio.

Este trabalho tem como principal objetivo verificar o efeito produzido pela variação do tamanho médio de grão na resistividade elétrica de cerâmicas de Y-TZP, por meio medidas de espectroscopia de impedância.

PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizado pó atomizado de zircônia com composição nominal de 2% mol Y_2O_3 , contendo 1% peso de aglomerante orgânico (Zirconia da Toyo Soda Manufacturing Co., Japão).

Análises realizadas no pó compreenderam a determinação de impurezas por espectrografia de emissão e ativação com nêutrons, e área de superfície específica por adsorção gasosa.

Corpos de prova cilíndricos foram obtidos por compactação uniaxial a 200 MPa, seguido de sinterização ao ar, com patamares de 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C por 1 h.

A densidade aparente foi determinada pelo método hidrostático, e a porcentagem de fase tetragonal por difratometria de raios X. Análises em microscópio eletrônico de varredura permitiram a determinação do tamanho médio de grão a partir de micrografias de superfícies polidas e termicamente atacadas.

Eletrodos de prata foram aplicados por deposição seguida de tratamento térmico a 500 °C. Medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância foram feitas num analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A na faixa de frequências entre 5 Hz e 13 MHz, e em temperaturas entre 250 °C e 570 °C. As medidas foram feitas ao ar e a amplitude máxima do sinal alternativo foi de 50 mV. O porta-amostras utilizado permite a medida, em regime isotérmico, de até três corpos de prova.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são mostrados os teores de impurezas dos espécimens de zircônia-ítria. Os elementos que apresentam valores mais elevados são Ti e Al. O valor obtido para a área de superfície específica foi de $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estes resultados mostram a alta pureza e reatividade da zircônia utilizada.

IMPUREZAS	% PESO
HfO_2	2,22
TiO_2	0,072
SiO_2	0,0088
Fe_2O_3	0,0085
Al_2O_3	0,076

TABELA 1: Resultado de análise de impurezas no pó de zircônia-ítria.

A tabela 2 mostra os resultados obtidos para a densidade aparente dos corpos de prova sinterizados, em % da densidade teórica (d_{th}), e o tamanho médio de grão.

Temperatura de Sinterização (°C)	% d_{th}	Tamanho médio de grão (μm)
1400	> 98	0,25
1450	> 99	0,30
1500	98,5	0,41

TABELA 2: Valores de densidade aparente (em % da densidade teórica) e do tamanho médio de grão (em μm).

Os corpos de prova, independentemente da temperatura de sinterização apresentaram densificação considerável. O tamanho médio de grão resultante é inferior a 0,5 μm para as temperaturas de patamar utilizadas. Apesar disto, o crescimento de grão foi de aproximadamente 60%, para um aumento de temperatura de patamar de apenas 100 °C.

Todos os corpos de prova apresentam 100% de fase tetragonal após a remoção de uma camada superficial de $\approx 30 \mu m$.

Na Figura 1 são mostrados vários diagramas de impedância ($-Z''$ x Z') das cerâmicas de Y-TZP.

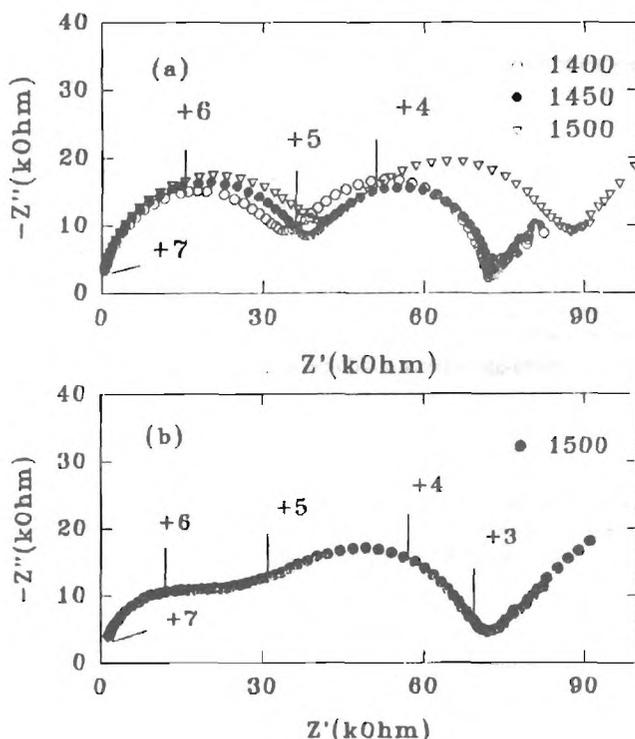


Fig. 1: Diagramas de impedância, medidos a 355 °C, de cerâmicas de Y(2 mol%) - TZP (a) sinterizadas a 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C e (b) sinterizada a 1500 °C, com trinca.

O diagrama de impedância das cerâmicas sinterizadas apresenta dois semicírculos relacionados com a resistividade dos grãos (domínio de alta frequência) e com o bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão (baixa frequência), além de parte da contribuição devida às reações de eletrodo. Na figura 1a são mostrados os diagramas de impedância medidos a 355 °C para cerâmicas sinterizadas a 1400 °C, 1450 °C e 1500°C. Os centros dos semicírculos estão localizados abaixo do eixo real formando ângulos de descentralização iguais a 13° e 9°, para os efeitos intragranular e intergranular, respectivamente. Para a amostra sinterizada a 1500 °C, o ângulo de descentralização para o efeito intergranular é de 13,5°, revelando uma mudança na natureza dos contornos de grão. A constante dielétrica calculada é aproximadamente 60. Este valor concorda com o obtido em cerâmicas de zircônia totalmente estabilizadas. Na figura 1b é mostrado um diagrama de impedância obtido para uma amostra sinterizada a 1500 °C. A temperatura de medida é também 355 °C. Neste espectro, os semicírculos não estão bem definidos, como aqueles da figura 1a. Verificou-se que esta amostra apresenta uma trinca macroscópica, que foi revelada por meio de polimento. Resultados obtidos por outros pesquisadores mostram que a presença de trincas, em cerâmicas de zircônia, introduz um bloqueio adicional aos portadores de carga na superfície interna gerada pela trinca [7]. O resultado mostrado nesta figura confirma que a presença de uma trinca nestas cerâmicas gera um novo semicírculo, localizado no domínio de frequências entre os dos fenômenos intra e intergranular.

Na figura 2 tem-se os gráficos de Arrhenius das resistividades e das frequências de relaxação intra (a, c) e intergranular (b, d). Nestes gráficos k é um fator geométrico que representa a razão entre a espessura da amostra e a área do eletrodo, R é a resistência, e f é a frequência de relaxação no ponto de máximo do semicírculo. A resistividade intragranular para as amostras sinterizadas em três patamares diferentes é a mesma, mostrando que a resistividade de grão independe do tamanho médio de grão, nesta faixa de tamanhos de grão. A pequena dispersão observada nas curvas da figura 2a é devida a imprecisões na determinação do fator geométrico. Isto é comprovado pelas curvas da figura 2c, já que a frequência de relaxação independe do fator geométrico. Na figura 2b observa-se uma dispersão um pouco maior da resistividade intergranular para estas amostras. Neste caso, esta dispersão deve-se a pequenas mudanças ocorridas nos contornos de grão. Isto é comprovado nas curvas da frequência de relaxação (fig. 2d). Como estas amostras apresentam alto grau de homogeneidade microestrutural, e pequena densidade de poros [8], o pequeno aumento observado nas resistividades intergranulares deve estar associado com um acúmulo gradativo de impurezas pouco condutoras nos contornos de grão.

Na tabela 3 são mostrados os valores calculados para as energias de ativação do grão (E_R) e do contorno de grão (E_{CG}), e para a condutividade total interpolada a 300 °C (σ_t).

Temperatura de Sinterização (°C)	E_R (eV)	E_{CG} (eV)	σ_t ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)
1400	0,89	1,05	7,8
1450	0,87	1,08	7,6
1500	0,88	1,06	5,6

TABELA 3: Valores de energias de ativação intra (E_R) e intergranular (E_{CG}) e de condutividade total estimada a 300 °C.

Os valores obtidos para as energias de ativação são praticamente os mesmos indicando que não há qualquer alteração no mecanismo de condução destas cerâmicas. A condutividade total diminui com o aumento da temperatura de patamar de sinterização. Em geral, o aumento no tamanho de grão exerce pouca ou nenhuma influência na condutividade intragranular mas, com a diminuição da densidade de contornos de grão pode produzir uma aumento na condutividade total, devido a uma diminuição no efeito de bloqueio nos contornos de grão. Os resultados obtidos mostram que, nesta faixa de tamanhos de grão, a influência exercida por impurezas segregadas nos contornos de grão é mais importante que a redução da área efetiva de contorno de grão.

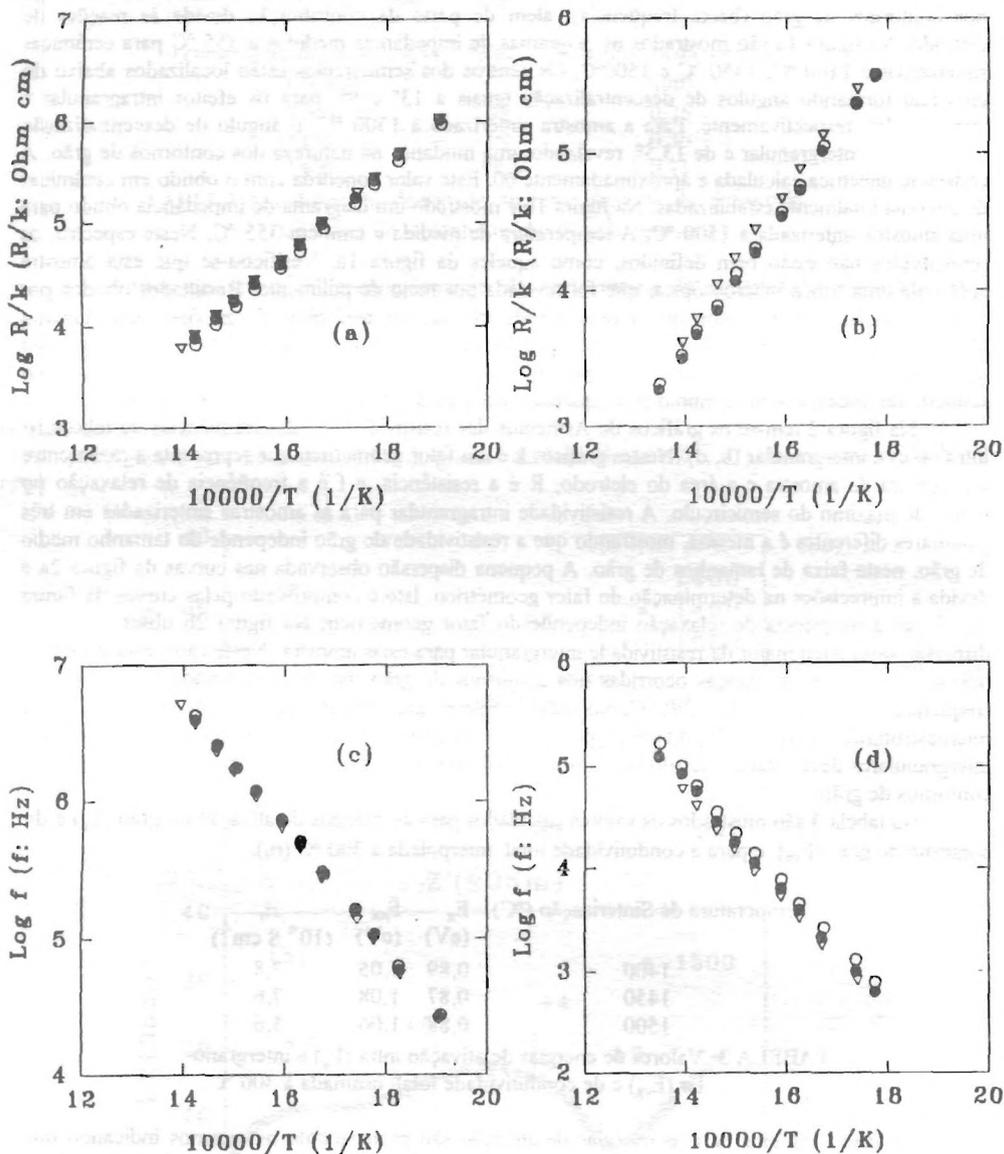


Fig. 2: Gráficos de Arrhenius das resistividades e das frequências de relaxação intragranular (2a, 2c) e intergranular (2b, 2d) de cerâmicas sinterizadas de Y(2 mol%) - TZP. Os símbolos correspondem aos da Fig. 1a.

CONCLUSÕES

Cerâmicas de Y-TZP contendo 2% mol de Y_2O_3 apresentam alta densificação a temperaturas relativamente baixas (1400 °C) para cerâmicas à base de zircônia. A microestrutura é bastante homogênea e apresentam somente a fase tetragonal. O aumento do tamanho de grão não exerce influência nas resistividades intra e intergranular. A diminuição na condutividade elétrica total deve-se provavelmente a segregação de impurezas nos contornos de grão.

Homenagem: Este trabalho é dedicado ao colega Homero Basani, prematuramente falecido no ano de 1993.

REFERÊNCIAS

- [1] T. K. Gupta, F. F. Lange e J. H. Bechtold, *J. Mat. Sci.* **13** (1978) 1464.
- [2] K. Kobayashi, H. Kawajima e T. Masaki, *Solid State Ionics* **3/4** (1981) 489.
- [3] K. Tsukuma, Y. Kubota e T. Tsukidate, in *Advances in Ceramics*, vol. 12, eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer (Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984) pp. 382-390.
- [4] M. Matsui, T. Soma e I. Oda, in *Advances in Ceramics*, vol. 12, eds. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer (Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984) pp. 371-381.
- [5] T. K. Gupta, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 921.
- [6] N. Bonanos, R. K. Slotwinski, B. C. H. Steele e E. P. Butler, *J. Mat. Sci. Lett.* **3** (1984) 245.
- [7] M. Kleitz, C. Pescher e L. Dessemond, in *Zirconia V, Science and Technology of Zirconia*, eds. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister e R. H. J. Hannink (Technomic Publ. Co., Lancaster, U. K., 1993) pp. 593-608.
- [8] H. Basani, *Dissertação de Mestrado*, IPEN-USP, 1992.