

Estudo de sinterização de cerâmicas de zircônia - ítria por espectroscopia de impedância

D. Z. de Florio e R. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, 05422-970, São Paulo, SP
dzflorio@net.ipen.br e mucchio@usp.br

Resumo

A sinterização de cerâmicas de $ZrO_2:Y_2O_3$ foi estudada por meio de análises de espectroscopia de impedância durante o processo de sinterização. Foram preparadas amostras a partir de pós comerciais e processados por coprecipitação dos hidróxidos. Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas na faixa de frequências de 5 Hz - 13 MHz na temperatura de, aproximadamente, 400 °C durante a sinterização dessas amostras, em temperaturas entre 800 °C e 1350 °C e, nessa temperatura, por diferentes tempos. A evolução dos diagramas de impedância permite correlacionar os resultados de medidas elétricas com os de dilatométrica. Detalhes do processo de sinterização, tais como formação de pescoço entre partículas e modificação de tamanho médio de grãos em função do tempo de sinterização, são observados por espectroscopia de impedância.

Abstract

Sintering of $ZrO_2:Y_2O_3$ ceramics were studied by impedance spectroscopy analysis during sintering process. Samples were prepared from commercial and obtained by coprecipitation technique powders. Impedance spectroscopy measurements were carried out in the 5 Hz - 13 MHz frequency range at, approximately, 400 °C during samples sintering, at temperatures between 800 °C and 1350 °C and, at this temperature, for different times. Impedance diagrams evolution allow to correlate the dilatometry and electrical measurements results. Sintering process details, like neck formation between particles and grains mean size modifications with sintering time are observed by impedance spectroscopy.

1. Introdução

Cerâmicas à base de zircônia são utilizadas em dispositivos sensores de espécies químicas. Altas densidades e reprodutibilidade de suas propriedades elétricas são alguns dos requisitos para o uso dessas cerâmicas nesses dispositivos. Por isso o processo de sinterização deve ser bem controlado na produção dessas cerâmicas. Pode-se descrever a sinterização como a eliminação de poros associada ao crescimento de grãos e a formação de contornos de grão bem definidos [1]. Basicamente o que ocorre é a conversão de muitas partículas pequenas em partículas maiores, em menor número, ou seja, crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido, por interfaces sólido-sólido de menor energia. Na produção de cerâmicas à base de zircônia o processo de sinterização mais importante é, sem dúvida, a sinterização no estado sólido. Este método é preferível na produção de cerâmicas com boas propriedades mecânicas, elétricas ou ópticas. Nesse processo de sinterização, todos os constituintes do pó compactado permanecem sólidos durante o processo de sinterização [2, 3].

Cerâmicas à base de zircônia apresentam resistência elétrica maior do que monocristais de zircônia devido a existência dos contornos de grão. Medidas de espectroscopia de impedância possibilitam separar essas diferentes contribuições individuais dos constituintes do material por causa das diferentes respostas destes em um determinado domínio de frequências [4].

Apesar de muitos materiais serem desenvolvidos com finalidades de utilização em dispositivos elétricos, pouco se sabe sobre as mudanças de suas propriedades elétricas durante a sinterização, e além disso, medidas elétricas são muito pouco utilizadas para se estudar os processos de sinterização destes mesmos materiais. Medidas elétricas são excelentes indicadores das mudanças ocorridas durante a sinterização de materiais, chegando mesmo a apresentar um grau de precisão maior do que as técnicas convencionais [5].

2. Experimental

Amostras cerâmicas de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ foram preparadas a partir de pós comerciais e pós processados por coprecipitação dos hidróxidos no IPEN, utilizando-se Y_2O_3 de pureza superior a 99,9% e ZrO_2 produzida na Usina Piloto de Zircônio do IPEN. Os pós obtidos por coprecipitação dos hidróxidos foram calcinados em forno resistivo tubular a 900 °C por 2 h, ao ar, com taxa de aquecimento de 5 °/min e taxa de resfriamento de 10 °/min. Os pós foram compactados em amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, aproximadamente, por compactação uniaxial a 100 MPa, seguida de compactação isostática a 200 MPa.

Nas faces paralelas das amostras foram pintados eletrodos de platina coloidal, tratados termicamente em forno resistivo tubular a 800 °C. As medidas de espectroscopia de impedância foram feitas entre 5 Hz e 13 MHz na temperatura de aproximadamente 400 °C utilizando-se analisador de impedância HP4192A LF conectado a um controlador HP362 para coleta, armazenamento e processamento dos dados. A temperatura das amostras foi monitorada por um termopar tipo S conectado a um multímetro digital.

O ciclo de sinterização seguiu o roteiro: a câmara era aquecida a 10 °/min até a temperatura de medida (400 °C), a qual era mantida por 12 min, para a execução das medidas de impedância; então, a câmara era novamente aquecida, com a

mesma taxa, até uma temperatura entre 800 e 1350 °C; a seguir, era resfriada, até a temperatura ambiente, quando o ciclo era reiniciado. O mesmo procedimento foi adotado variando-se o tempo na temperatura de 1350 °C. O intervalo de tempo estudado foi até 3,7 h.

3. Resultados e discussão

Na figura 1 são apresentados os resultados das medidas de dilatometria para as amostras. Esses resultados foram utilizados na escolha das temperaturas de sinterização.

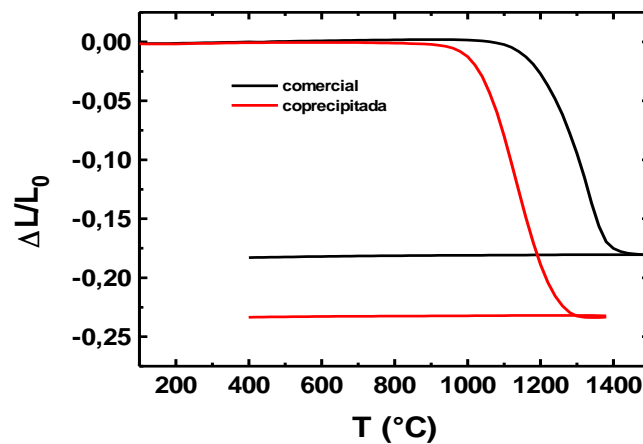


Figura 1: Retração linear por dilatometria de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$.

Nas figuras 2 e 3 são apresentados os diagramas de impedância, obtidos a aproximadamente 400 °C, em função da temperatura de sinterização para as amostras. Essa seqüência de figuras mostra a evolução do comportamento elétrico, determinado pelos diagramas de impedância, com a temperatura de sinterização.

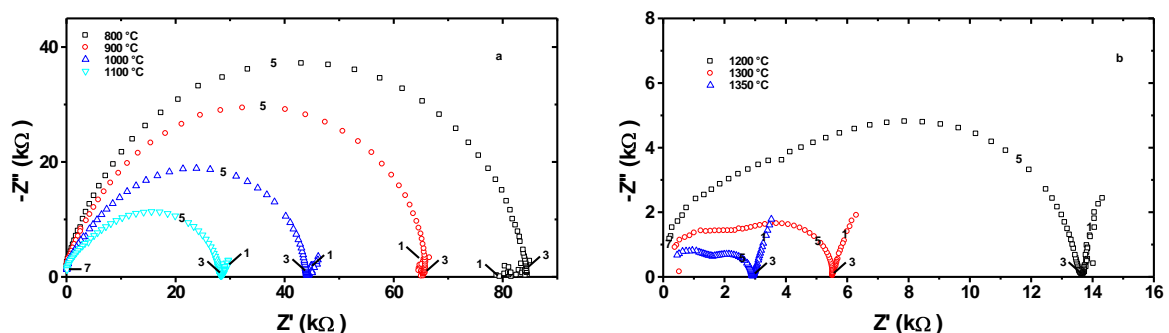


Figura 2: Diagramas de impedância, obtidos a aproximadamente 400 °C, de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, comercializada nas temperaturas: 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C (a); 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C (b). Os números indicam o logaritmo da frequência do sinal de medida.

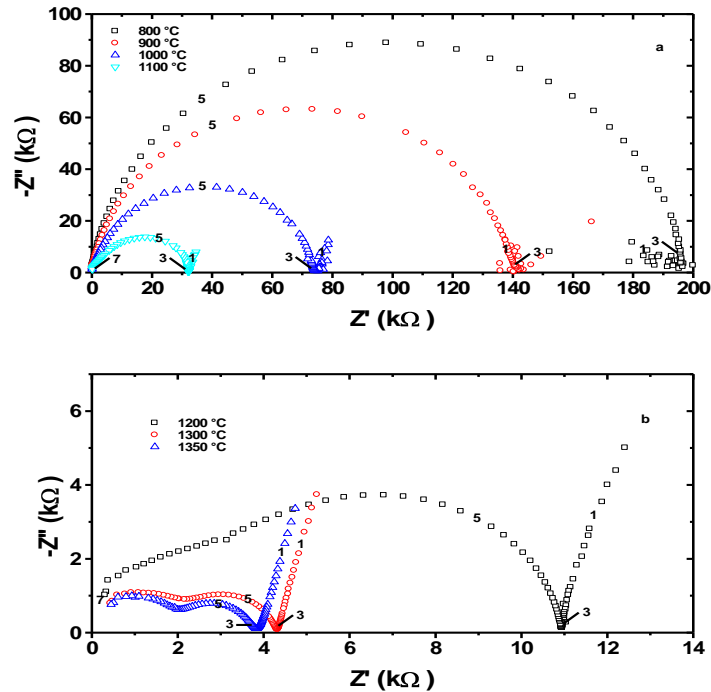


Figura 3: Diagramas de impedância, obtidos a aproximadamente 400 °C, de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, coprecipitada, sinterizada nas temperaturas: 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C (a); 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C (b). Os números indicam o logaritmo da frequência do sinal de medida.

Como já reportado [6]; a sinterização da $ZrO_2:Y_2O_3$ começa em temperaturas tão baixas quanto 1200 °C, temperatura na qual se dá o início da formação de pescoço entre as partículas; nenhuma evidência clara dessa formação foi observada em temperaturas inferiores a 1200 °C. Nesse trabalho são apresentados resultados de espectroscopia de impedância para amostras sinterizadas nessa temperatura (figuras 2b e 3b), nos quais se observa claramente o início da separação entre os arcos de semicírculo dos grãos e dos contornos de grão.

Na figura 4 são apresentadas as variações das condutâncias totais, das amostras comercial e coprecipitada calculadas a partir das medidas de espectroscopia de impedância, em função da temperatura de sinterização. Utilizando uma normalização conveniente, podemos notar que o comportamento da condutância do material apresenta uma dependência com a temperatura de sinterização semelhante à da retração linear relativa.

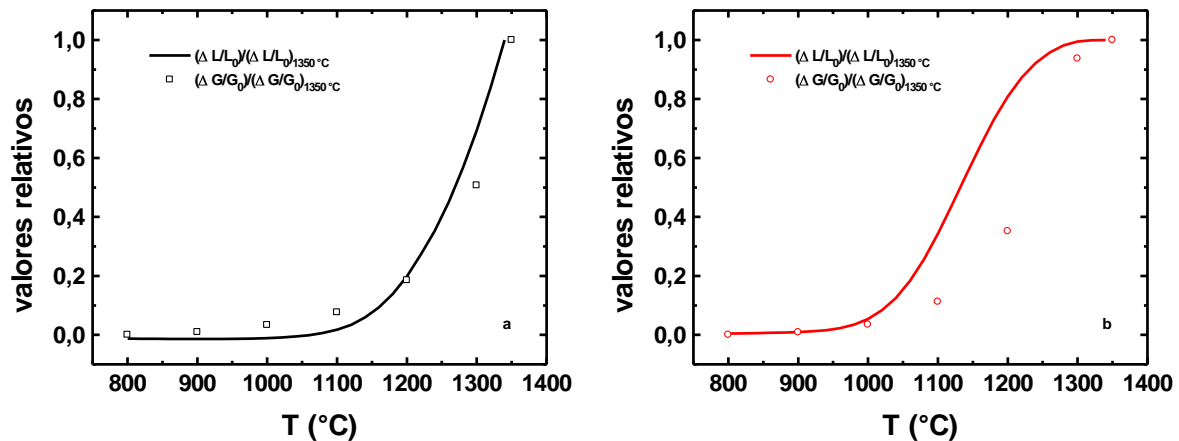


Figura 4: Variação da condutância total e da retração linear de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, comercial (a) e coprecipitada (b), com a temperatura de sinterização.

Esses resultados mostram a possibilidade do uso de parâmetros, obtidos por meio de medidas elétricas, como indicadores das mudanças que ocorrem durante a sinterização. Na figura 5, valores de densidade aparente são apresentados em função da resistência elétrica da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ nas temperaturas de sinterização indicadas: 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C.

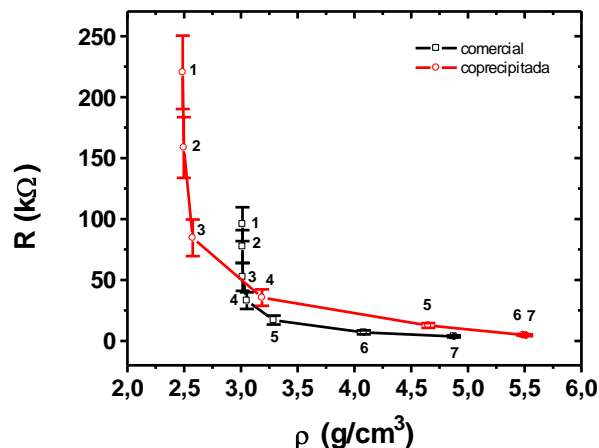


Figura 5: Variação da resistência com a densidade de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$; os números indicam a temperatura de sinterização, como segue: 1→T=800 °C, 2→T=900 °C, 3→T=1000 °C, 4→T=1100 °C, 5→T=1200 °C, 6→T=1300 °C e 7→T=1350 °C.

Já se sabe que amostras de alta resistência inicial atingem os estágios finais de sinterização mais rapidamente que amostras “análogas” mas com baixa resistência inicial [5]. Podemos notar que, principalmente no início da sinterização, a variação de densidade é praticamente nula, enquanto que a variação da resistência é grande, além da resistência apresentar uma rápida variação em função da temperatura de sinterização. Podemos interpretar esta rápida e precisa resposta da

resistência do material em função da temperatura de sinterização, como uma medida das variações das resistências de cada componente da microestrutura do material. Dessa forma temos, no início da sinterização, principalmente, a eliminação de gases (ar), e a mudança na forma dos poros sem que ocorra mudança no volume desses mesmos poros. Medidas elétricas, determinando basicamente a resposta elétrica do material à aplicação de um estímulo elétrico, usam o deslocamento de portadores de carga como pontas de prova no volume do material. Como cada componente microestrutural responde diferentemente a esse estímulo, pode-se afirmar que a medida de resistência elétrica é “sensível” a mudanças microestruturais enquanto que as medidas de densidade não, nesse estágio da sinterização.

A maioria dos trabalhos publicados envolvendo o estudo da sinterização da $ZrO_2:Y_2O_3$ utilizando espectroscopia de impedância foi feita em função da temperatura de sinterização [7-11]. Geralmente os estudos sobre teorias de sinterização, principalmente nos estágios finais deste processo, se fazem com sinterizações isotérmicas em variados intervalos de tempo. As sinterizações isotérmicas favorecem a eliminação dos poros do material, um requisito importante para a maioria das aplicações desses materiais em dispositivos elétricos [1].

Os resultados das medidas de espectroscopia de impedância durante a sinterização da $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, obtidos a aproximadamente 400°C , em função do tempo de sinterização na temperatura de 1350°C são apresentados nas figuras 6 e 7. Pelo menos dois arcos de semicírculo são evidentes em todas essas figuras: o arco de semicírculo na região de altas freqüências, devido à resistência elétrica dos grãos e o arco de semicírculo de freqüências intermediárias devido à resistência elétrica dos contornos de grão. O segmento de reta ou início de desenvolvimento de um arco de semicírculo a freqüências mais baixas se deve à polarização dos eletrodos.

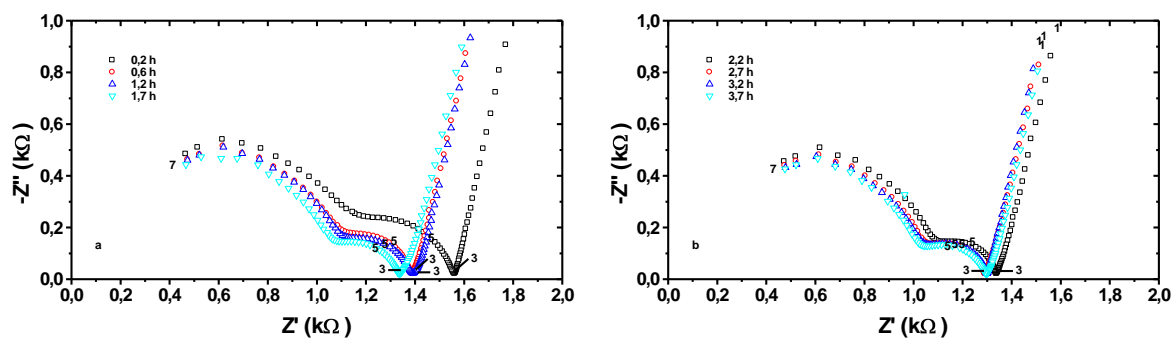


Figura 6: Diagramas de impedância, obtidos a aproximadamente 400°C , de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$, comercial, sinterizada a 1350°C por diferentes tempos: 0,2 h, 0,6 h, 1,2 h e 1,7 h (a); 2,2 h, 2,7 h, 3,2 h e 3,7 h (b). Os números indicam o logaritmo da freqüência do sinal de medida.

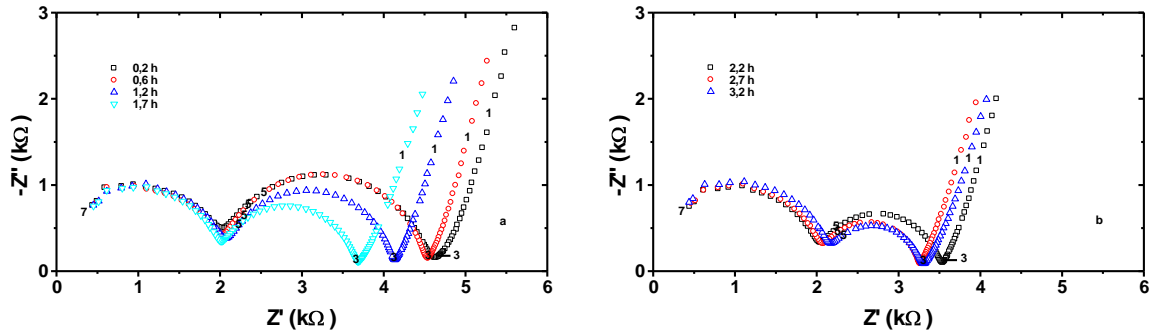


Figura 7: Diagramas de impedância, obtidos a aproximadamente 400 °C, de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 , coprecipitada, sinterizada a 1350 °C por diferentes tempos: 0,2 h, 0,6 h, 1,2 h e 1,7 h (a); 2,2 h, 2,7 h e 3,2 h (b). Os números indicam o logaritmo da frequência do sinal de medida.

Podemos notar nas figuras acima que o arco de semicírculo devido aos grãos do material não apresenta mudanças significativas em função do tempo de sinterização a 1350 °C. Já o arco de semicírculo devido aos contornos de grão apresenta uma diminuição. Isso fica mais claro de se observar nas figuras 8 e 9 onde é mostrada a variação da resistência dos grãos e dos contornos de grão para as amostras comercial e coprecipitada.

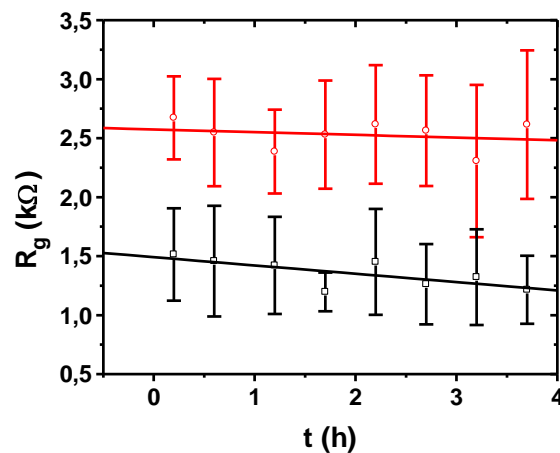


Figura 8: Variação da resistência dos grãos de $\text{ZrO}_2:8\%$ mol Y_2O_3 , comercial (∇) e coprecipitada (λ), com o tempo de sinterização na temperatura de 1350 °C.

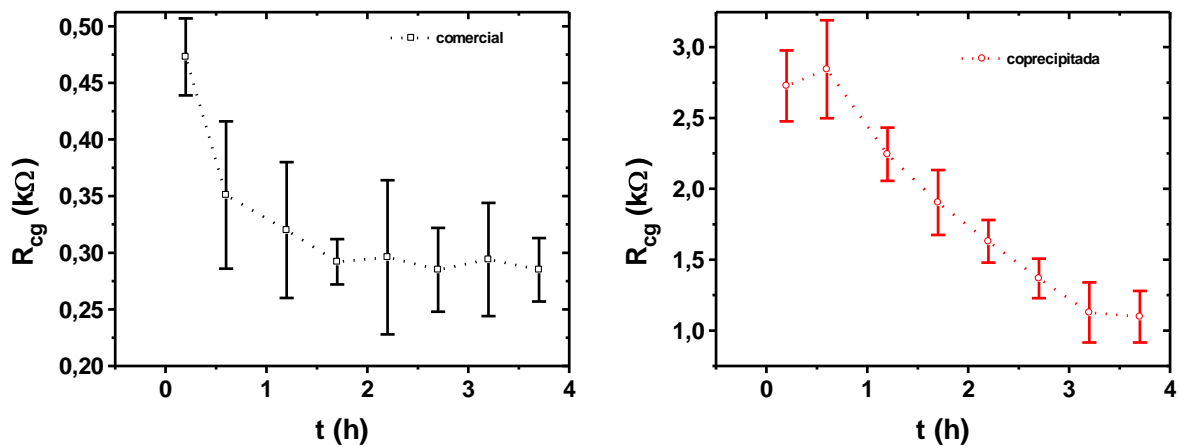


Figura 9: Variação da resistência dos contornos de grão de $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ com o tempo de sinterização na temperatura de 1350 °C.

4. Conclusões

A dependência de R_g e R_{cg} com o tempo de sinterização mostra a possibilidade de se estudar crescimento de grão por espectroscopia de impedância. Quanto maior o tamanho médio de grão, menor a densidade de contornos de grão, e conseqüentemente, menor a sua resistência. A situação limite é a do monocristal, que por não apresentar contornos de grão, tem seu diagrama de impedância composto de um único semicírculo.

Referências

- [1] E. J. L. Schouler, M Mesbahi, G. Vitter, *Solid State Ionics*, **9 - 10** (1983) 989.
- [2] N. J Shaw, *Powder Metallurgy International*, **21** [3] (1989) 16
- [3] R. J. Brook, *Advances In Ceramics*, volume 3, Science and Technology of Zirconia, eds.: A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981) 272.
- [4] J. G. Fletcher, A. R. West, J. T. S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.*, **142** [8] (1995) 2650.
- [5] H. H. Hausner, J. H. Dextrick, *The Physics of Powder Metallurgy*, ed.: W. E. Kingston, McGraw-Hill Book Company, New York (1951) 320.
- [6] S. P. S. Badwal, J. Drennan, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 3231.
- [7] A. I. Ioffe, M. V. Inozemtsev, A. S. Lipilin, M. V. Perfilev, S. V. Karpachov, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **30** (1975) 87.
- [8] M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **6** (1982) 159.
- [9] M. Gödickemeier, B. Michel, A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L. Gauckler, H. Heinrich, P. Schwander, G. Kostorz, H. Hofmann, O. Frei, *J. Mater. Res.*, **9** [5] (1994) 1228.
- [10] M. Aoki, Y. -M. Chiang, I. Kosacki, L. J. -R. Lee, H. Tuller, Y. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [5] (1996) 1169.
- [11] C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **144** [1] (1997) 390.