

Zircônia tetragonal policristalina. Parte II: Microestrutura e resistividade elétrica

(Tetragonal zirconia polycrystals. Part II: Microstructure and electrical resistivity)

S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
CCTM - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C. P. 11049, Pinheiros, 05422-970, S. Paulo, SP
sktadok@net.ipen.br; enavarro@usp.br

Resumo

Nesta segunda parte são mostrados os resultados obtidos em cerâmicas densas de ZrO_2 : 3% mol Y_2O_3 (Y-TZP) e 12% mol CeO_2 (Ce-TZP), analisadas por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, e por espectroscopia de impedância. Os resultados mostram que, para ambos tipos de amostras, é possível obter cerâmicas densas ($> 95\%$ da densidade teórica) para temperaturas de sinterização inferiores a $0,45 T_F$ (T_F = temperatura de fusão). A taxa de crescimento de grãos é dependente do cátion estabilizante, sendo maior para a Ce-TZP do que para a Y-TZP. Os espectros Raman de cerâmicas sinterizadas mostram as bandas típicas associadas aos modos ativos da fase cristalográfica tetragonal. Os resultados de espectroscopia de impedância são similares aos obtidos por outros pesquisadores tanto para cerâmicas convencionais quanto nanofásicas no caso da Y-TZP. Para a Ce-TZP foi observada uma redução na condutividade extrínseca em consequência da maior pureza do precursor cristalizado.

Palavras-chave: Y-TZP, Ce-TZP, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, espectroscopia de impedância.

Abstract

Results on dense ZrO_2 : 3 mol% Y_2O_3 (Y-TZP) and 12 mol% CeO_2 (Ce-TZP) ceramics are shown in this second part. Sintered specimens were analyzed by Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. The main results show that both types of solid solutions may attain a high densification ($> 95\%$ of the theoretical density) for sintering temperatures lower than $0.45 T_F$ (T_F = melting temperature). The rate of grain growth is governed by the stabilizing cation and is faster for Ce-TZP than for Y-TZP. Raman spectra exhibit the six characteristic bands of the tetragonal phase for both specimens. Impedance spectroscopy results for Y-TZP do not differ from those obtained for nanophase ceramics. A reduction in the extrinsic conductivity due to the high purity of the crystallized precursor was observed for Ce-TZP specimens.

Keywords: Y-TZP, Ce-TZP, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, impedance spectroscopy

INTRODUÇÃO

Desde a publicação do trabalho de Garvie, Hannink e Pascoe [1], que mostrou as excelentes propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia dopada, inúmeros estudos foram realizados visando o entendimento das relações entre as fases cristalinas, a microestrutura associada a estas fases e suas propriedades [2].

O diagrama de fases da zircônia-ítria [3] exibe uma ampla faixa de composições para a fase tetragonal e para o campo de fases misto tetragonal mais cúbico. Comparativamente a outras soluções sólidas à base de zircônia, os principais fatores que auxiliam a estabilização da fase tetragonal na zircônia-ítria são a baixa temperatura eutectóide e o elevado limite de solubilidade. Para a estabilização da fase tetragonal é importante que a cerâmica apresente alta densidade, resultando uma compressão entre os grãos [4]. A microestrutura é um dos principais fatores que controlam a retenção da fase tetragonal à temperatura ambiente e, portanto, existe um tamanho de grão crítico abaixo do qual a transformação de fase tetragonal para monoclinica, $t \rightarrow m$, não acontece espontaneamente. Foi mostrado que para que a fase tetragonal seja retida à temperatura ambiente, em composições contendo 2% a 3% em mol de Y_2O_3 , (Y-TZP), o tamanho médio de grãos crítico é $\sim 0,2 \mu m$. Cerâmicas sinterizadas densas de Y-TZP podem ser obtidas a partir de pós comerciais com microestrutura homogênea e tamanho médio de grãos submicrométricos ($\geq 250 \text{ nm}$ até $\sim 1 \mu m$).

A resistividade elétrica, ρ , das cerâmicas à base de zircônia tem como característica peculiar, diminuir com o aumento da concentração do cátion estabilizante atingindo um valor mínimo, normalmente localizado próximo ao contorno de fases tetragonal-cúbico ou tetragonal mais cúbico e cúbico, e aumentando para concentrações maiores. A diminuição da resistividade com a composição é explicada pelo aumento na concentração de vacâncias de oxigênio (portadores de carga), como resultado da substituição do Zr^{4+} por cátions de menor valência. A formação de fases ordenadas, para altas concentrações do cátion estabilizante, é uma das causas da diminuição na concentração de portadores de carga móveis e no conseqüente aumento da resistividade elétrica da cerâmica. Este comportamento foi observado para soluções sólidas formadas com diversos tipos de cátions estabilizantes na zircônia [5].

A condutividade elétrica da zircônia-ítria é predominantemente iônica em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio. Para a composição contendo 3% em mol do cátion estabilizante, a condutividade iônica apresenta aspectos interessantes. Na região de temperaturas entre $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a solução sólida possui condutividade da mesma ordem de grandeza que a da zircônia contendo 10% em mol ítria (totalmente estabilizada na fase cúbica). Os gráficos de Arrhenius da resistividade (ou condutividade) iônica de monocristais mostram que na região de baixas temperaturas o monocristal tetragonal apresenta menor resistividade do que o monocristal cúbico. A $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ suas resistividades são iguais e, para temperaturas mais elevadas, a fase cúbica é a que apresenta menor resistividade [6]. Resultados similares foram obtidos para a resistividade intragranular de cerâmicas policristalinas contendo 3% e 8% em mol Y_2O_3 [7]. Apesar disto, a Y-TZP apresenta uma condutividade iônica total bem menor que a zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica por causa do componente intergranular, que é dependente da densidade de contornos de grão. Outro problema associado com cerâmicas de Y-TZP é a deterioração de suas propriedades, que ocorre quando a cerâmica é submetida a tratamentos térmicos a temperaturas não muito elevadas. Em temperaturas entre $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ microtrincas e macrotrincas são formadas como conseqüência da desestabilização da fase tetragonal que se decompõe termicamente originando a fase monoclinica [8, 9]. Entretanto, já foi demonstrado que esta degradação é também função do tamanho dos grãos, e que não ocorre para cerâmicas com tamanho médio de grãos $\leq 250 \text{ nm}$.

Inicialmente a zircônia-céria foi vista como uma alternativa para substituir a zircônia-ítria para fins estruturais. Apresentando maior resistência à transformação de fases $t \rightarrow m$, a zircônia-

céria passou a ser bastante pesquisada. As relações de fase da zircônia-céria foram estudadas por vários pesquisadores [10-15] mas ainda existem algumas divergências entre os diagramas sugeridos, principalmente em temperaturas inferiores a 1400 °C. De forma geral, o diagrama de fases apresenta uma ampla faixa de composições para a fase tetragonal, permitindo a preparação de cerâmicas puramente tetragonais entre 12% e 18% em mol de CeO₂ (Ce-TZP). Esta faixa de composições é bem maior do que a da zircônia-ítria. Para composições superiores a 18% em mol de céria há formação da fase cúbica e, na região do diagrama de fases rica em céria, a estrutura cúbica é predominante.

Apesar da Ce-TZP apresentar elevada resistência ao choque térmico e à transformação de fases tetragonal para monoclinica, sua resistência mecânica é inferior à da Y-TZP ([Tabela I](#)). Uma das causas apontadas para isto é o tamanho de grãos, que nesta cerâmica, varia entre 0,5 µm e 3 µm, independente dos procedimentos experimentais empregados no processamento.

Tabela I - Valores de parâmetros associados a propriedades mecânicas de cerâmicas de Y-TZP e Ce-TZP.

[Table I - Values of selected mechanical parameters of Y-TZP and Ce-TZP ceramics.]

PARÂMETRO (unidade)	Y-TZP	Ce-TZP
Resistência à flexão (MPa)	800-1300	500-800
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	6-15	6-30
Dureza Vickers (GPa)	10-12	7-10

A resistividade elétrica da Ce-TZP é muito elevada comparativamente à da Y-TZP. A principal causa disto é o fato da dopagem com o Ce⁴⁺ não introduzir vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina. A condutividade iônica intrínseca do óxido de zircônio, ZrO₂, é muito baixa, por isso a zircônia só se torna um condutor predominantemente iônico quando cátions aliovalentes são introduzidos na estrutura cristalina.

A grande maioria dos trabalhos publicados envolvendo propriedades elétricas destas zircônias foi realizada em cerâmicas sinterizadas contendo grãos de tamanhos micro ou submicrométricos. Com o advento das chamadas cerâmicas nanofásicas, onde o tamanho médio de grãos, G, é inferior a 150 nm (é comum entre os autores considerar uma cerâmica como nanofásica quando o tamanho médio de grãos é inferior a 100 nm ou 150 nm), diversas outras possibilidades de aplicação surgiram, uma vez que estas cerâmicas apresentam propriedades especiais como superplasticidade, efeitos magneto-caloríficos gigantes, magneto-resistência colossal, transparência óptica e outras.

Com relação às propriedades elétricas de cerâmicas nanofásicas, é esperado que tanto as características intragranulares quanto intergranulares apresentem diferenças substanciais àquelas de cerâmicas microcristalinas ou policristalinas. Essas diferenças podem ter origem na alta densidade de contornos de grão, na elevada fração de átomos nessas interfaces (estima-se que até 50% dos átomos podem estar presentes nas interfaces quando o tamanho médio de grãos atinge valores da ordem de 10 nm), na porosidade, alta pureza e homogeneidade química destas cerâmicas nanofásicas.

Apesar de cerâmicas nanofásicas serem preparadas e estudadas há duas décadas, existem poucos trabalhos publicados relatando seu comportamento elétrico. Um dos primeiros estudos da influência do tamanho de grãos, na faixa nanométrica, na resistividade elétrica foi realizado em cerâmicas de Y-TPZ preparadas por IGC ("Inert Gas Condensation") [16] e sinterizadas entre 1000 °C e 1150 °C por tempos de 1 h a 3 h. As cerâmicas resultantes apresentavam densidades aparentes entre 82% e 93% da densidade teórica, e tamanho médio de grãos entre 33 nm e 49 nm. A resistividade elétrica foi analisada pela técnica de espectroscopia de impedância e mostrou que as energias de ativação para o processo de condução intragranular e intergranular,

e o valor absoluto da resistividade a uma dada temperatura coincidem com aqueles de cerâmicas convencionais (não nanofásicas). A ausência de efeitos significativos na resistividade foi atribuída ao tamanho dos grãos, não considerados suficientemente pequenos. Resultados similares foram obtidos [17] em cerâmicas de Y-TZP preparadas pela técnica da combustão, onde foi utilizada a técnica de sinterização rápida para evitar o crescimento dos grãos. As cerâmicas sinterizadas apresentaram tamanho médio de grãos de 200 nm e densidade relativa de 95%. Em trabalho mais recente [18], e utilizando amostras de Y-TZP mais densas (93% a 96% da densidade teórica), preparadas por IGC, foram obtidos valores para a energia de ativação dos componentes intragranular e intergranular da resistividade elétrica que, segundo os autores, podem ser considerados inferiores aos reportados na literatura para amostras microcristalinas. Estes resultados e os de outros pesquisadores são mostrados na [Tabela II](#), para fins comparativos. Para o componente intragranular, a diminuição no valor da energia de ativação foi atribuída à estabilização total da fase tetragonal. De acordo com os autores, isto foi possível em decorrência da elevada homogeneidade química da cerâmica nanofásica. O menor valor para a energia de ativação do processo de condução do componente intergranular foi atribuído ao baixo teor de Si (< 100 ppm) das amostras nanocristalinas.

Tabela II - Valores de densidade relativa (% DT), tamanho médio de grãos (G) e energias de ativação intragranular (E_g) e intergranular (E_{cg}) de cerâmicas de Y-TZP.

[Table II - Values of relative density (% DT), average grain size (G), and intra- (E_g) and intergranular (E_{cg}) activation energy values of Y-TZP ceramics.]

REFERÊNCIA	DENSIDADE SINTERIZADA (% DT)	G (nm)	E_g (eV)	E_{cg} (eV)
16	93	33-49	0,79-0,84	1,00-1,07
18	93-96	25-41	0,84	1,00-1,04
19	-	400	0,92	1,17
20	-	625	0,92	1,07
07	> 98	1300	0,84	0,68

Estas considerações precisam ser mais bem fundamentadas pois, como mostrado nas duas últimas linhas da [Tabela II](#), valores essencialmente iguais para a energia de ativação do processo de condução foram obtidos para amostras contendo grãos comparativamente maiores e, portanto, fora da faixa considerada nanométrica.

Dentre as técnicas de medida da condutividade (ou resistividade) elétrica, a espectroscopia de impedância é muito útil para este tipo de estudo, pois além de possibilitar a determinação da resistividade total do eletrólito sólido pode, em muitos casos, permitir separar as contribuições dos vários processos elétricos atuantes. A espectroscopia de impedância tem sido muito utilizada para o estudo de processos cinéticos na eletroquímica de sistemas aquosos desde 1947 [21], quando foi sugerido que os processos eletroquímicos que ocorrem em uma célula galvânica podem ser representados por um circuito elétrico equivalente, consistindo de elementos resistivos, capacitivos e indutivos. O mesmo tipo de representação só foi aplicado a células contendo eletrólito sólido a partir de 1969 [22]. Nesse trabalho, comparando os espectros de impedância de amostras mono e policristalinas de zircônia totalmente estabilizadas com ítria, foi demonstrado que o componente de mais alta frequência da impedância está associado com a resistividade reticular (monocristal) ou intragranular (cerâmica policristalina). O componente de menor frequência foi associado às reações que ocorrem na interface eletrólito/eletrodo, genericamente denominadas polarização dos eletrodos. O componente localizado na região

intermediária em frequência nas amostras policristalinas foi atribuído à resistividade intergranular ou dos contornos de grão. Posteriormente, foi mostrado que trincas, poros, fases secundárias pouco condutoras ou isolantes, e outros [23-26] podem dar origem a uma relaxação, também na região intermediária de frequência e, muitas vezes, a superposição entre estas dificulta a deconvolução dos espectros obtidos.

Na primeira parte deste trabalho [27] foram descritas as técnicas de síntese e processamento utilizadas na preparação de soluções sólidas de zircônia-ítria e zircônia-céria, com a finalidade de obter pós com elevadas homogeneidade química e sinterabilidade. Foram também mostrados os principais resultados obtidos na caracterização dos pós e compactos. Nesta segunda parte do trabalho serão mostrados os resultados obtidos em cerâmicas densas de ZrO_2 : 3% mol Y_2O_3 e 12% mol CeO_2 analisadas por espectroscopia Raman para a determinação das fases, por microscopia eletrônica de varredura para a observação de alguns aspectos da microestrutura e determinação do tamanho médio de grãos, e por espectroscopia de impedância para o estudo da resistividade elétrica.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Soluções sólidas de zircônia contendo 3% em mol ítria e 12% em mol céria foram preparadas e caracterizadas pelos métodos descritos na parte I [27]. Foram elaborados corpos de prova cilíndricos por compactação uniaxial e isostática à frio. Durante o processamento não foram utilizados quaisquer aditivos. Da mesma forma, não foram utilizados procedimentos de moagem, seleção granulométrica, granulação etc. A sinterização dos compactos foi feita ao ar com razões de aquecimento e de resfriamento iguais a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As temperaturas de patamar foram selecionadas a partir dos resultados de retração linear mostrados na parte I.

Medidas de densidade aparente foram feitas usando o princípio de Arquimedes. Na literatura existem muitos trabalhos onde são encontrados diversos valores para a densidade teórica da zircônia contendo 3% mol de ítria ($6,04\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [28] a $6,12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [29]). Para os cálculos da densidade relativa (em % DT, DT = densidade teórica) assumiu-se o maior valor encontrado, ou seja, $6,12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Analogamente, para a zircônia contendo 12% mol de céria foi selecionado como densidade teórica o valor de $6,29\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [30].

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Renishaw Raman Microscope System 3000 acoplado a um microscópio Olympus BH-2 e a um detetor CCD. Foi utilizada a radiação excitante com energia de 514,5 nm de um laser de Ar^+ (Omnichrome, modelo 170).

A forma e o tamanho de grãos nas cerâmicas sinterizadas foram observados num microscópio eletrônico de varredura (LEO 440I, Oxford). Para a determinação do tamanho médio de grãos, superfícies polidas foram termicamente atacadas em temperaturas 10% inferiores às temperaturas de sinterização. A medida da distribuição do tamanho de grãos foi feita numa amostragem de aproximadamente 1000 grãos utilizando um programa computacional [31] que se baseia no método de Saltikov.

Para as medidas da resistividade elétrica, as superfícies maiores das amostras de Y-TZP foram preparadas e prata (A200, Degussa) foi aplicada por pintura seguida de cura da resina a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Para as amostras de Ce-TZP foi utilizada como material de eletrodo a platina (A308, Demetron) aplicada por pintura e cura a $800\text{ }^\circ\text{C}$. As medidas elétricas foram feitas num analisador de impedância Hewlett Packard 4192A conectado, via HPIB, a um controlador HP da série 900. As medidas foram realizadas ao ar entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $550\text{ }^\circ\text{C}$, numa faixa de frequência entre 5 Hz e 13 MHz. As medidas realizadas nesta faixa de temperatura foram repetidas, uma ou duas vezes, com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos resultados apresentados. A amplitude do sinal alternado utilizado foi de apenas 0,05 V para assegurar a linearidade entre o estímulo e a resposta elétrica. As medidas da impedância foram feitas a intervalos de temperaturas crescentes de $10\text{ }^\circ\text{C}$ - $15\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h após cada temperatura programada ter sido atingida, para garantir o equilíbrio térmico. Os diagramas obtidos foram analisados em modo de impedância, usando um aplicativo desenvolvido pelo Dr. Michel Kleitz (LIES-Grenoble, França) para a Hydro Quebec Research Center, que permite determinar a resistência, a frequência de relaxação, o ângulo de descentralização e a capacitância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densidade e Microestrutura

Uma característica importante das cerâmicas nanofásicas é seu comportamento durante a sinterização convencional. De forma geral, os materiais cerâmicos usuais atingem elevada densificação ($\geq 95\%$ DT) para temperaturas de sinterização entre $0,5 T_F$ e $0,8 T_F$ (T_F = temperatura de fusão). As cerâmicas nanofásicas, por outro lado, são sinterizadas a temperaturas de patamar $< 0,5 T_F$. Baseado nisto e nas curvas de retração linear obtidas para os compactos de Y-TZP e Ce-TZP, optou-se por realizar a sinterização das amostras a temperaturas inferiores a $1340\text{ }^\circ\text{C}$.

Para cerâmicas de Y-TZP a densidade aparente foi calculada para amostras submetidas a tratamentos de sinterização em temperaturas entre $1170\text{ }^\circ\text{C}$ e $1200\text{ }^\circ\text{C}$, por tempos de 5 h. Os valores de densidade a verde e relativa são apresentados na [Tabela III](#).

Tabela III - Valores de densidade a verde (d_v), densidade relativa (% DT) e tamanho médio de grãos (G), em cerâmicas de Y-TZP sinterizadas por 5 h a diferentes temperaturas (T_s), e Ce-TZP sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos (t_s).

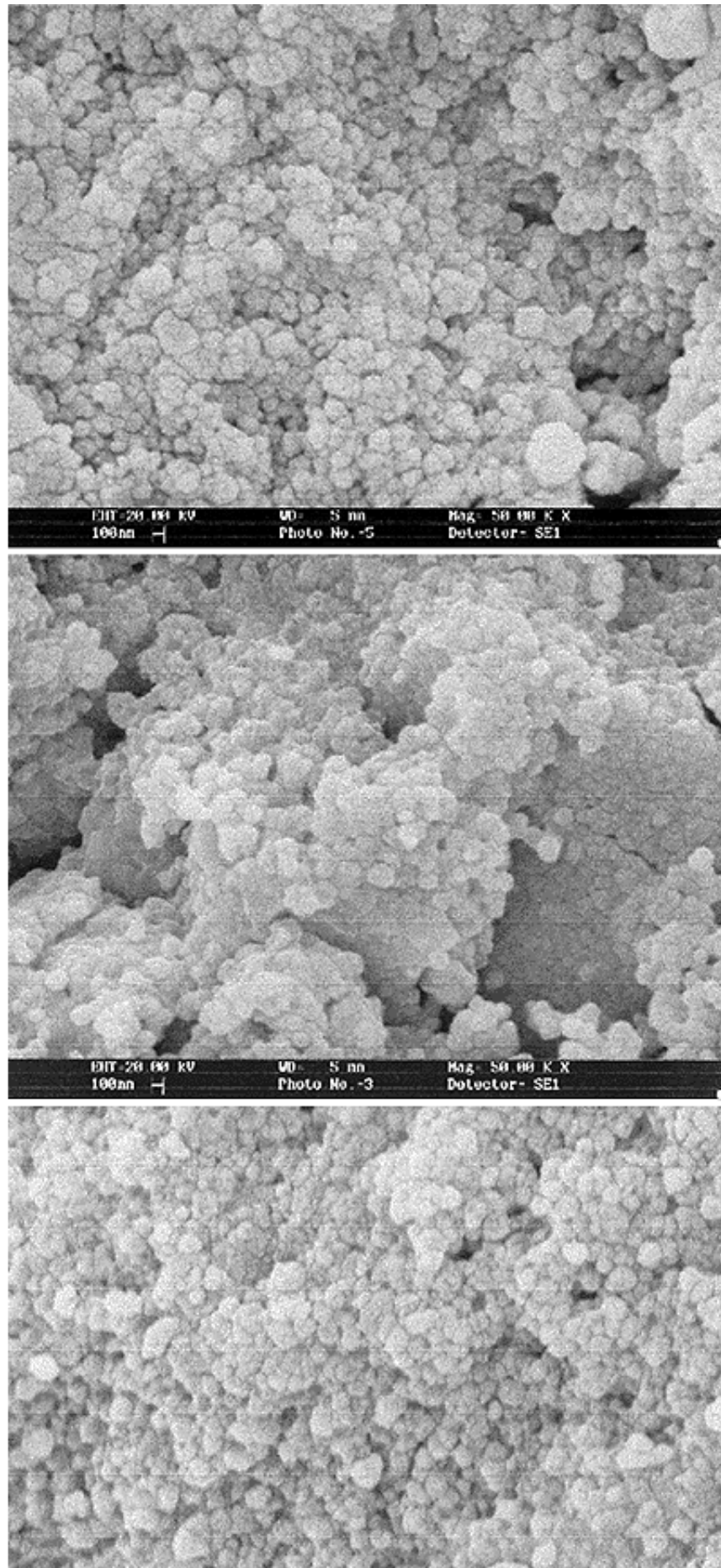
[Table III - Values of green density (d_v), relative density (% DT), and average grain sizes (G) of Y-TZP ceramics sintered for 5 h at different temperatures (T_s), and Ce-TZP ceramics sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for different times (t_s).]

Y-TZP				Ce-TZP			
T_s ($^\circ\text{C}$)	d_v ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	%DT	G (nm)	t_s (h)	d_v ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	%DT	G (nm)
1170	2,29	95	150	1	-	95	230
1185	2,29	98,5	150	5	2,15	98	280
1200	2,28	99	130	8	2,22	96	400

Como pode ser visto, aumentando a temperatura de sinterização de $1170\text{ }^\circ\text{C}$ para $1185\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 15\text{ }^\circ\text{C}$), o valor da densidade aparente aumenta aproximadamente 3%. Entretanto, um novo aumento de $15\text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura de sinterização não apresenta uma melhoria significativa na densificação. Com relação ao tempo de patamar, os resultados mostraram que 1 h de sinterização a $1185\text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente para obter uma densidade relativa de 98%.

Para a Ce-TZP, a maior parte dos resultados se refere a cerâmicas preparadas com o oxiclreto de zircônio cristalizado. O precursor comercial foi utilizado apenas para fins comparativos. Sendo a taxa de crescimento de grãos na Ce-TZP maior do que na Y-TZP [32] decidiu-se fixar a temperatura de patamar de sinterização a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Como pode ser visto na [Tabela III](#), aumentando o tempo de patamar de 1 h para 5 h, a densidade relativa também aumenta. Entretanto, para 8 h de patamar a densidade relativa diminui. Este resultado pode estar associado com a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} e com a conseqüente perda de oxigênio, que já foi observada para temperaturas tão baixas quanto $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [33]. Para a Ce-TZP preparada com o precursor comercial e sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h a densidade relativa é igual a 96% e, portanto, similar àquela obtida para a cerâmica preparada com o precursor cristalizado. Estes resultados de densidade aparente mostraram ser possível densificar as soluções sólidas a temperaturas de patamar $< 0,45 T_F$.

Outra característica importante de cerâmicas nanofásicas é o tamanho médio de grãos muito menor que o de cerâmicas convencionais. A [Fig. 1](#) mostra micrografias da superfície de fratura das cerâmicas de Y-TZP sinterizadas a 1170 °C (superior), 1185 °C (centro) e 1200 °C (inferior) por 5 h.



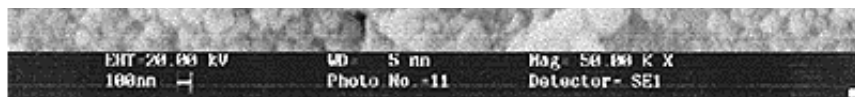


Figura 1: Micrografias MEV de superfícies de fratura de amostras de Y-TZP sinterizadas a 1170 °C (superior), 1185 °C (centro) e 1200 °C (inferior) por 5 h.
 [Figure 1: Scanning electron microscopy micrographs of fracture surfaces of Y-TZP specimens sintered for 5 h at 1170 °C (top), 1185 °C (middle), and 1200 °C (bottom).]

Os principais aspectos que podem ser observados são pouca porosidade e tamanho e formato de grãos uniformes. O mecanismo predominante de fratura é intergranular. Os valores determinados para o tamanho médio de grãos destas cerâmicas são também mostrados na [Tabela III](#). Para a amostra sinterizada a 1200 °C por 5 h o valor determinado é apenas aparentemente menor do que para as demais amostras, pois está dentro do erro experimental (± 50 nm). O aspecto mais importante destes resultados é que não há uma variação significativa do tamanho médio de grãos nesta faixa de temperaturas de sinterização.

Na [Fig. 2](#) é mostrada uma micrografia de uma região mais plana da amostra sinterizada a 1185 °C por 5 h. O aumento utilizado permitiu observar a existência de nanotrincas (uma destas é destacada por uma seta). As nanotrincas, presentes em todas as amostras de Y-TZP observadas, têm origem nas regiões dos contornos de grão ou nas junções triplas e estendem-se para o interior dos grãos. O excesso de pressão necessária para fraturar estas amostras é uma das causas prováveis para o surgimento destas nanotrincas. Entretanto, não há elementos suficientes que permitam determinar a natureza exata do processo responsável por sua formação.

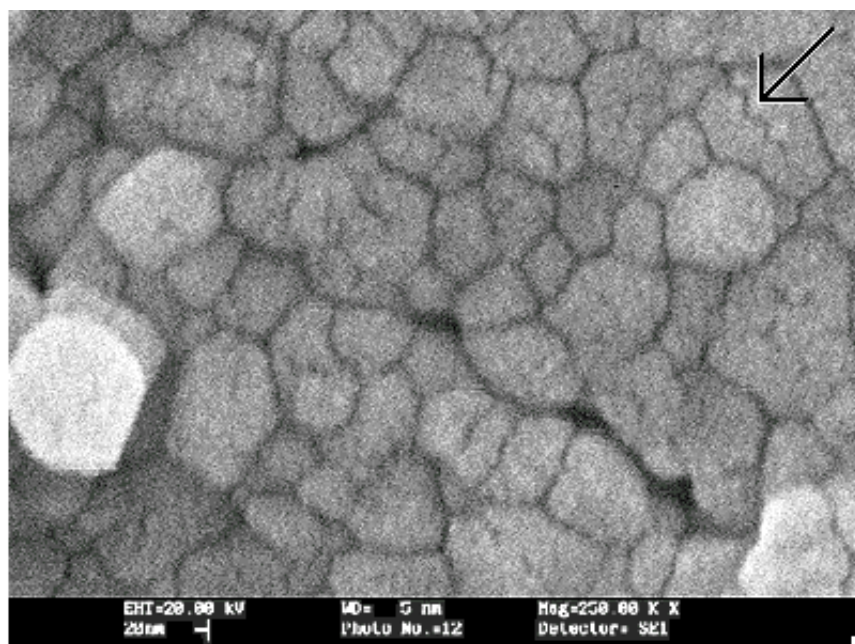


Figura 2: Micrografia MEV obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de uma cerâmica de Y-TZP sinterizada a 1185 °C/5 h.
 [Figure 2: Scanning electron microscopy micrograph of a fracture surface of a sintered (1185 °C/5 h) Y-TZP ceramic specimen.]

A [Fig. 3](#) mostra micrografias de superfícies de fratura obtidas para a Ce-TZP sinterizadas a 1200 °C por tempos de 1 h (superior), 5 h (centro) e 8 h (inferior).



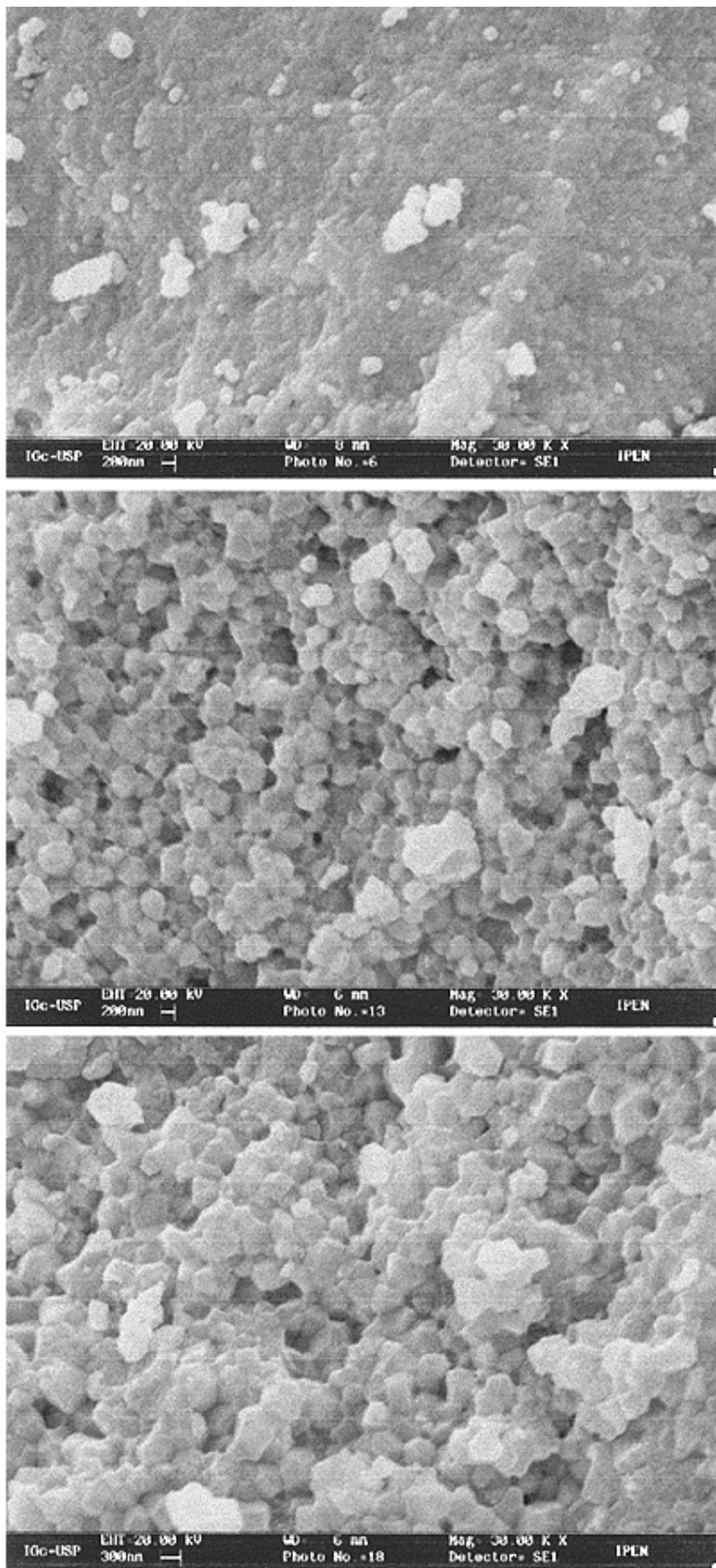


Figura 3: Micrografias MEV de superfícies de fratura de amostras de Ce-TZP sinterizadas a 1200 °C por 1 h (superior), 5 h (centro) e 8 h (inferior).

[Figure 3: Scanning electron microscopy micrographs of fracture surfaces of Ce-TZP specimens sintered at 1200 °C for 1 h (top), 5 h (middle), and 8 h (bottom).]

Observa-se, como esperado, um aumento gradativo no tamanho dos grãos com o tempo de patamar de sinterização. Os demais aspectos microestruturais são pouca porosidade e uniformidade de tamanho e formato dos grãos, analogamente ao observado nas cerâmicas de Y-TZP. Os valores determinados para o tamanho médio de grãos são mostrados na [Tabela III](#). Comparando os valores determinados para Ce-TZP e Y-TZP sinterizadas sob as mesmas condições (1200 °C por 5 h), fica evidente que a cinética de crescimento de grãos é governada pelo tipo de cátion estabilizante na zircônia.

No caso da Ce-TZP preparada com o precursor comercial e sinterizada a 1200 °C por 1 h, o tamanho médio de grãos determinado é igual a 280 nm. Numa primeira análise a diferença entre este valor e o obtido para a cerâmica preparada com o precursor cristalizado, estaria dentro do erro experimental. Como mostrado na [Fig. 4](#), este não é o caso, uma vez que é nítida a diferença no tamanho dos grãos destas duas cerâmicas. Sendo os dois tipos de amostras processados de forma idêntica, a diferença no tamanho dos grãos é atribuída às diferentes impurezas presentes nos dois precursores.

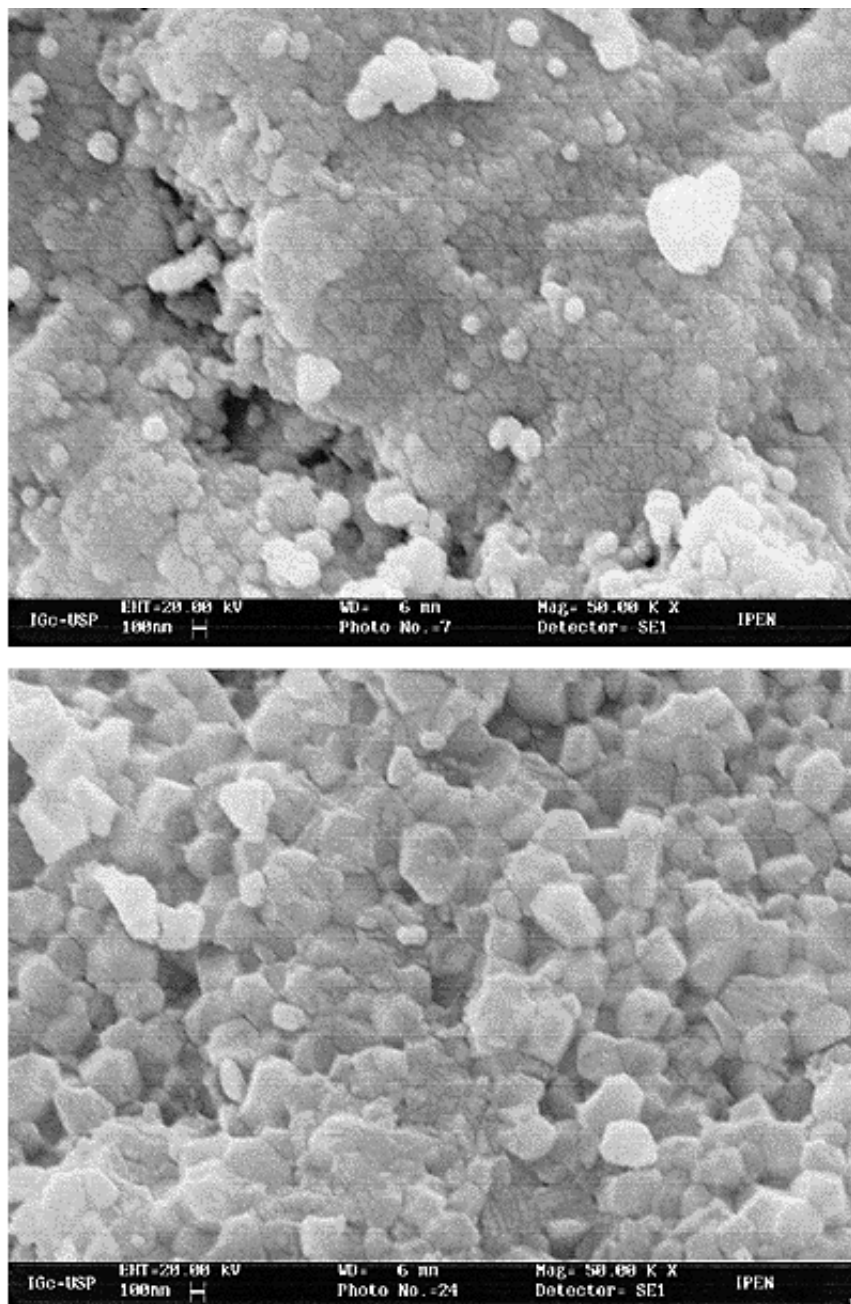


Figura 4: Micrografias MEV de superfícies de fratura de cerâmicas de Ce-TZP sinterizadas a 1200 °C/1 h preparadas com o precursor cristalizado (superior) e comercial (inferior).

[Figure 4 : Scanning electron microscopy micrographs of fracture surfaces of Ce-TZP ceramic specimens sintered at 1200 °C/1 h prepared with crystallized (top) and commercial (bottom) precursors.]

Os espectros Raman obtidos para a Y-TZP e Ce-TZP são mostrados nas [Figs. 5a](#) e [5b](#), respectivamente. Nos dois casos são observadas seis bandas entre 100 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , associadas aos modos ativos da fase cristalográfica tetragonal.

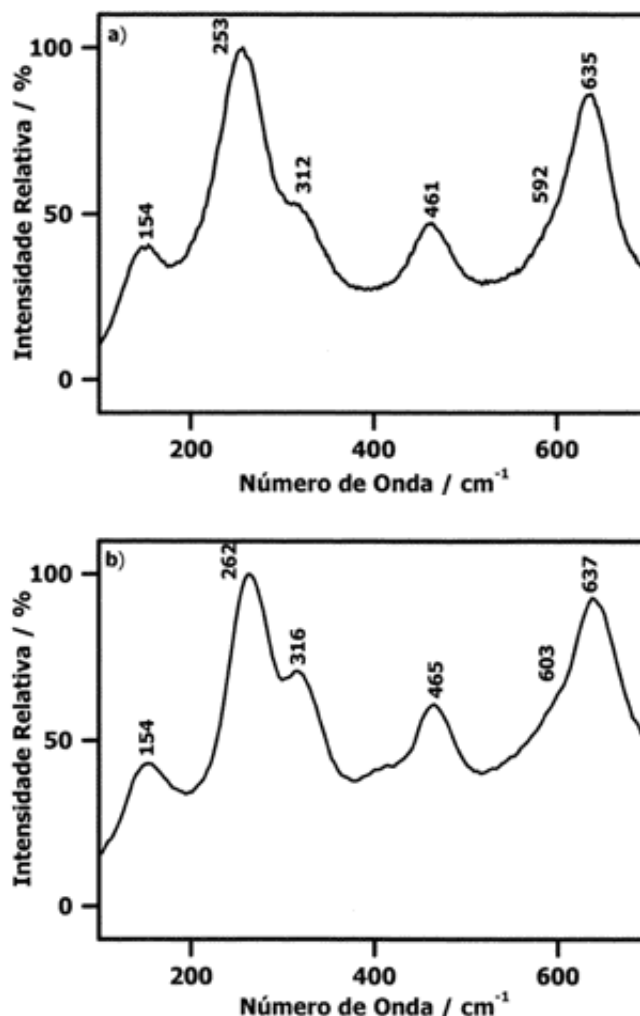


Figura 5: Espectros Raman de cerâmicas sinterizadas de Y-TZP (a) e Ce - TZP (b).
 [Figure 5: Raman spectra of Y-TZP (a) and Ce-TZP (b) sintered specimens.]

Os modos ativos no espectro Raman correspondentes a cada sistema cristalino, bem como a razão c/a dos parâmetros de rede da zircônia tetragonal, são apresentados na [Tabela IV](#).

Tabela IV - Modos ativos Raman, grupo espacial e razão dos parâmetros de rede c/a , para os diferentes polimorfos da zircônia.
 [Table IV - Active Raman modes, space group and c/a lattice parameter ratio for the zirconia polymorphs.]

SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL	MODOS ATIVOS RAMAN	c/a
monoclínico m	C_{2h}	$9 A_g + 9 B_g$	-
tetragonal - t'	D_{4h}	$A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$	> 1
tetragonal - t''	D_{4h}	$A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$	$= 1$
cúbico - c	O_h	T_{2g}	$= 1$

De acordo com o mostrado nesta tabela é esperado que a zircônia tetragonal apresente seis bandas características, enquanto que a zircônia cúbica apresenta apenas uma banda no espectro Raman. Além disto, a razão I_4/I_6 , onde I_4 e I_6 são, respectivamente, as intensidades das bandas

Raman em $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$, permite observar a mudança de fases cúbica-tetragonal de acordo com a concentração do cátion dopante. Quanto menor for a razão I_4/I_6 menor será a fração de fase tetragonal na cerâmica sinterizada [34]. Os valores da razão I_4/I_6 para a Y-TZP e Ce-TZP são, respectivamente, iguais a 0,334 e 0,450 indicando a estabilização total da fase tetragonal. Nota-se também, nestes espectros, a ausência das bandas associadas à fase monoclinica.

Resistividade Elétrica

Todas as amostras policristalinas analisadas possuem densidade aparente $\geq 98\%$ DT. Com isto, procurou-se assegurar que os resultados obtidos estão relacionados somente com as propriedades características dos eletrólitos, não sendo necessária qualquer correção para a porosidade.

Para a Y-TZP as medidas elétricas foram comparadas com as de um monocristal (ZrO_2 : 3% mol Y_2O_3 , Ceres Co., USA) de igual composição química. Os diagramas de impedância de uma cerâmica de Y-TZP e do monocristal obtidos a 420 °C e 422 °C, respectivamente, são apresentados na [Fig. 6](#).

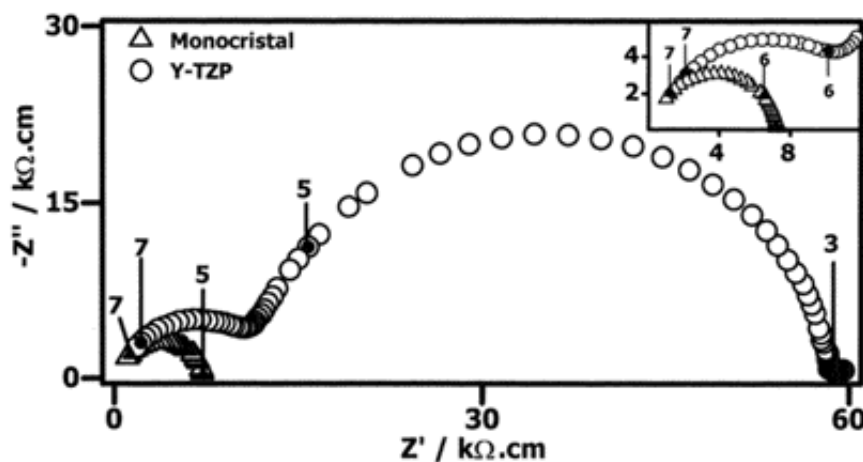


Figura 6: Espectros de impedância da zircônia-3% mol ítria monocristalina e policristalina.

[Figure 6: Impedance spectra of zirconia-3 mol% yttria single- and polycrystalline specimens.]

Nesta figura são observados dois semicírculos para a amostra policristalina, enquanto que um único semicírculo é obtido para o monocristal. Os números localizados nos gráficos representam o logaritmo decimal da frequência, em Hz. Condutores iônicos à base de zircônia têm sido extensivamente estudados desde 1969 [22]; por isso, a interpretação dos fenômenos elétricos associados com os diferentes semicírculos está bem estabelecida. O semicírculo de alta frequência está relacionado com a resistividade intragranular (policristal) ou reticular (monocristal), e o semicírculo de baixa frequência (policristal) está relacionado com o bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão ou resistividade intergranular. O semicírculo relacionado com as reações que ocorrem na interface eletrólito/eletrodo não é observado devido a utilização da prata como eletrodo. O semicírculo do eletrodo, no caso da prata, relaxa em frequências inferiores àquelas da platina, permitindo uma separação mais fácil e precisa dos processos relacionados ao eletrólito.

O diâmetro muito maior do semicírculo relacionado com a resistividade intergranular se deve ao tamanho reduzido dos grãos e, conseqüentemente, à alta densidade de contornos de grão. Na região de altas frequências, mostrada ampliada na parte superior direita da [Fig. 6](#), observa-se uma superposição parcial dos semicírculos. Para evitar que esta superposição se transforme em fonte de incerteza na análise dos espectros em alta frequência, os diagramas obtidos em temperaturas mais elevadas, quando este efeito é mais importante, não foram considerados

para a construção do gráfico de Arrhenius.

O centro dos semicírculos, também como esperado, estão localizados abaixo do eixo real da impedância. Os ângulos de descentralização para os fenômenos intragranular e intergranular são, respectivamente, iguais a 11° e 8° . Para o monocristal o ângulo de descentralização é de $8,2^\circ$. Várias interpretações foram propostas para tentar explicar a descentralização dos semicírculos nos diagramas de impedância de condutores iônicos. Uma das explicações mais aceitas é aquela que considera a descentralização dos semicírculos como o resultado de heterogeneidades das propriedades relevantes do material, e de uma distribuição estatística das frequências de relaxação correspondentes. A identificação dos semicírculos, sua descentralização bem como as reações de interface eletrólito/eletródo são aspectos bastante discutidos em [35].

A resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$) intragranular ou reticular é calculada pela equação:

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

onde R é a resistência (Ω) medida e igual ao diâmetro do semicírculo de alta frequência, S (cm^2) é a área do eletrodo que é assumida ser igual à área seccional da amostra, e l (cm) é a espessura da amostra.

A variação da resistividade elétrica com a temperatura é dada por:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\frac{E}{kT} \right]$$

onde ρ_0 é o fator pré-exponencial, E a energia de ativação térmica do processo, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A energia de ativação está relacionada com a mobilidade dos portadores de carga; assim, quanto menor for a energia de ativação maior será a mobilidade do portador de carga responsável pelo processo de migração. O fator pré-exponencial está associado diretamente com a concentração de portadores de carga, mas também depende da mobilidade dos portadores, dentre outros fatores. Desta forma, o gráfico de $\log \rho$ versus $1/T$ fornece um segmento de reta por meio do qual são calculados os principais parâmetros da resistividade elétrica (E e ρ_0).

A análise dos diagramas para as várias temperaturas de medida resultou no gráfico de Arrhenius mostrado na [Fig. 7](#).

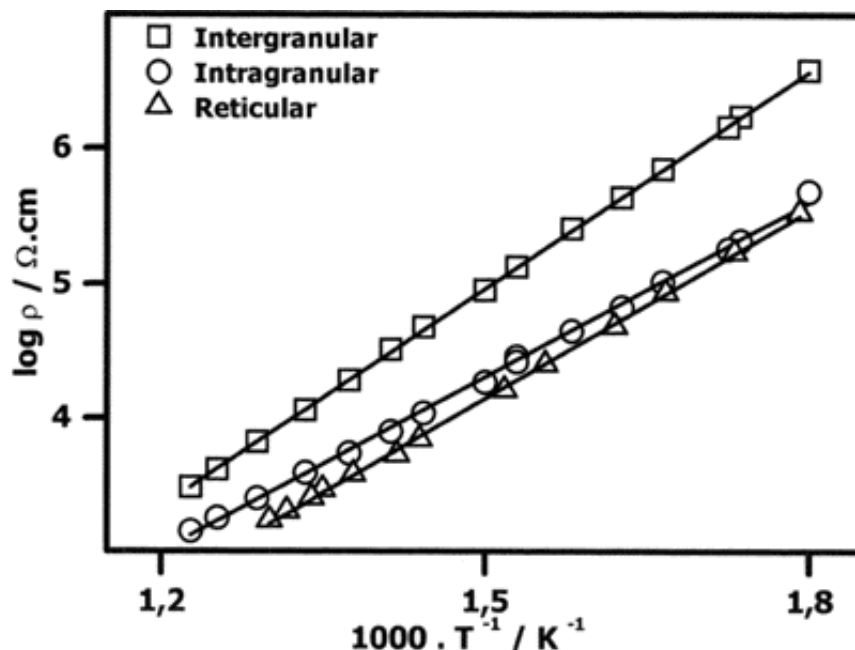


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica da zircônia-3% mol ítria monocristalina e policristalina.

[Figure 7: Arrhenius plots of the electrical resistivity of single crystal and polycrystalline zirconia-3 mol% yttria specimens.]

Os gráficos da resistividade iônica em função da temperatura são lineares na faixa de temperaturas de medida, mostrando que nesta não há qualquer alteração do mecanismo de condução. Os valores obtidos para os principais parâmetros da resistividade são apresentados na [Tabela V](#). O valor para a energia de ativação do processo intragranular da cerâmica de Y-TZP é similar ao obtido por outros pesquisadores para a condução iônica da fase tetragonal. A energia de ativação, no caso do monocristal, é um pouco mais elevada. Isto faz supor que apesar da composição química ser a mesma, o monocristal pode conter uma pequena fração de fase cúbica (para a qual a energia de ativação é mais elevada), uma vez que a velocidade de resfriamento utilizada no processo de crescimento do cristal é desconhecida.

Tabela V - Valores de energias de ativação intragranular (E_g) e intergranular (E_{cg}), e do fator pré-exponencial (ρ_0) das amostras analisadas.

[Table V - Values of intra- (E_g) and intergranular (E_{cg}), and pre-exponential factor (ρ_0) of selected specimens.]

MATERIAL	E_g (eV)	E_{cg} (eV)	ρ_0 ($\Omega.cm$)
Y-TZP	0,86	1,07	$6,8 \cdot 10^{-3}$
monocristal	0,92	-	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Ce-TZP			
cristalizado	1,01	1,45	$8,3 \cdot 10^{-3}$
comercial	0,90	1,38	$1,3 \cdot 10^{-3}$

A resistividade intergranular foi também calculada por uma equação similar à da resistividade intragranular, utilizando para a resistência o valor do diâmetro do semicírculo do fenômeno intergranular. A resistividade intergranular calculada por esta expressão não é real, pois o bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão depende da geometria e composição

química destes nas regiões onde os contatos intergranulares são estabelecidos. Esta aproximação, no entanto, é utilizada correntemente para fins comparativos e porque permite obter a energia de ativação do processo. O gráfico resultante é também mostrado na [Fig. 7](#) e o valor da energia de ativação é apresentado na [Tabela V](#). De forma geral, os valores obtidos são similares aos de Mondal e colaboradores [18] para amostras nanofásicas preparadas por IGC. A maior diferença observada para a energia de ativação intergranular (0,03 eV) está dentro do erro experimental calculado por aqueles autores.

Na [Fig. 8](#) são mostrados os espectros de impedância a 507 °C obtidos para as amostras de Ce-TZP.

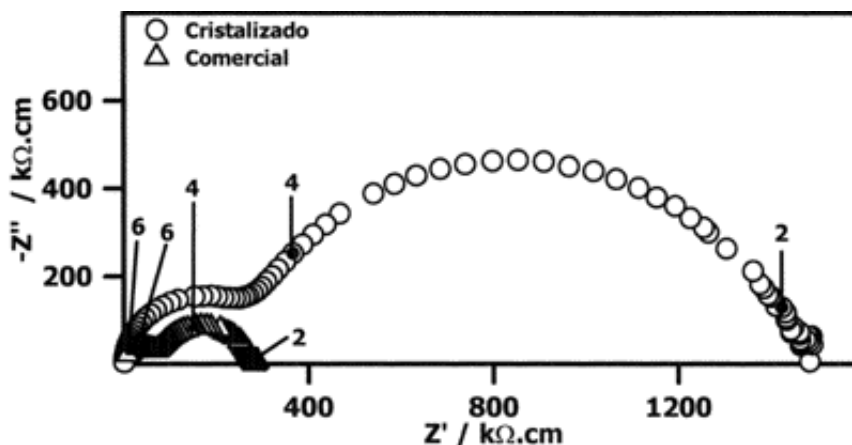


Figura 8: Espectros de impedância de cerâmicas de Ce-TZP preparadas com os precursores cristalizado e comercial.

[Figure 8: Impedance spectra of Ce-TZP ceramics prepared with the crystallized and commercial precursors.]

Observa-se, nos diagramas, os semicírculos relacionados com a resistividade do eletrólito (intragranular e intergranular). A ausência do semicírculo das reações de interface eletrólito/eletrodo, neste caso em que foi propositalmente utilizada a platina como eletrodo, sugere que a condução eletrônica não é desprezível nas temperaturas de medida. Outro aspecto de interesse é a resistência total, muito maior, da cerâmica preparada com o precursor cristalizado. Esta diferença nas resistências intra e intergranular das duas cerâmicas não pode ser justificada pelas densidades de contornos de grão, pois estes são da mesma ordem de grandeza. A maior resistividade da cerâmica preparada com o precursor cristalizado pode estar relacionada com a pureza deste.

Em cerâmicas nanofásicas de CeO₂ com tamanho médio de grãos de 10 nm e densidade sinterizada igual a 95% DT foi observado um aumento na condução eletrônica comparativamente a uma amostra policristalina ($G = 5\mu\text{m}$), que apresentou condutividade extrínseca na mesma faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio [36]. Este resultado foi atribuído a um menor calor de redução da cerâmica nanofásica, possibilitando a redução do CeO₂ nos contornos de grão. Este efeito não foi atribuído exatamente ao fato da cerâmica ser nanofásica mas à técnica de preparação (IGC) da mesma, possibilitando obter um material de alta pureza.

Os resultados obtidos neste trabalho, apesar de não serem definitivos, mostram que a pureza do precursor cristalizado pode causar um efeito similar ao observado na céria nanofásica.

Os ângulos de descentralização são iguais a 3,3° e 15° para os semicírculos relacionados aos processos intragranular e intergranular, respectivamente. A análise dos espectros de impedância nas várias temperaturas de medida resultou nos gráficos de Arrhenius mostrados na [Fig. 9](#) para a cerâmica preparada com o precursor cristalizado.

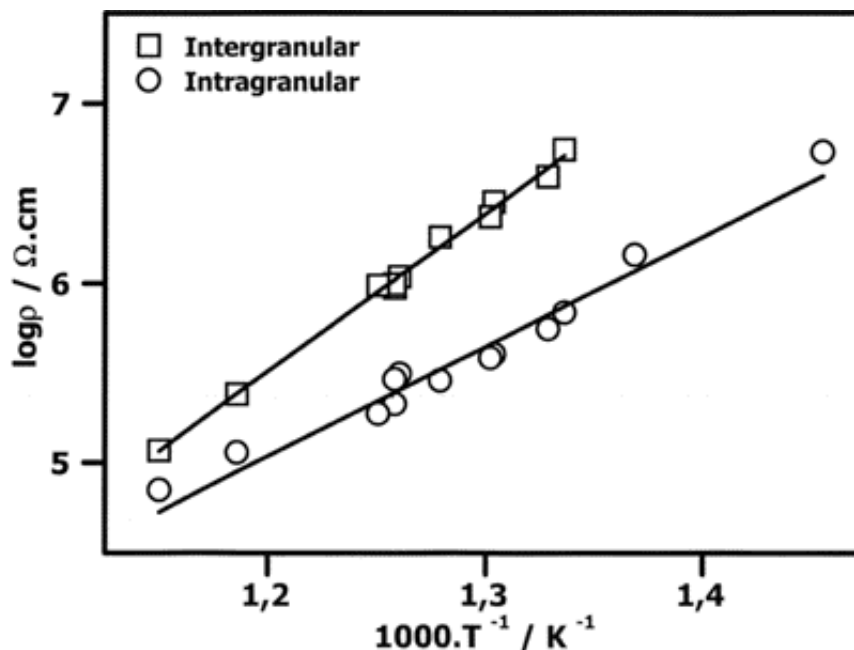


Figura 9: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica da Ce-TZP preparada com o precursor cristalizado.

[Figure 9: Arrhenius plot of the electrical resistivity of Ce-TZP specimen prepared with the crystallized precursor.]

Observa-se que também para a Ce-TZP nesta faixa de temperaturas de medida a resistividade não apresenta mudança de comportamento. A cerâmica preparada com o precursor comercial apresentou um comportamento similar. Os parâmetros da resistividade elétrica são apresentados na [Tabela V](#). Os valores das energias de ativação são coerentes com aqueles normalmente observados para os condutores de íons oxigênio (~ 1 eV) e obtidos por outros pesquisadores, apesar da cerâmica preparada com o precursor comercial apresentar valores tanto para a energia de ativação quanto para o fator pré-exponencial comparativamente inferiores ao da cerâmica preparada com o precursor cristalizado.

CONCLUSÕES

Cerâmicas densas ($> 98\%$ DT) de Y-TZP e Ce-TZP foram preparadas por sinterização convencional a temperaturas ($< 0,45 T_F$) inferiores àquelas normalmente utilizadas. A microestrutura resultante é constituída por grãos de tamanho e formato uniformes. O tamanho médio de grãos é muito menor em cerâmicas de Y-TZP do que na Ce-TZP, sinterizadas sob as mesmas condições, mostrando que a cinética de crescimento de grãos depende do tipo de cátion estabilizante na zircônia. Para as condições de sinterização empregadas, ambos tipos de amostras exibem fase puramente tetragonal. Para a Y-TZP, a resistividade iônica é similar em vários aspectos tanto no caso de cerâmicas microcristalinas quanto nanofásicas. Em cerâmicas de Ce-TZP, o componente eletrônico da resistividade não é desprezível indicando estar relacionado com a pureza dos materiais precursores e com as técnicas de processamento.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. M. Kleitz por permitir a utilização do aplicativo de coleta de dados e análise dos espectros de impedância. A Ceres Co. por ter gentilmente cedido o monocristal de zircônia-ítria. Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP pelas análises por espectroscopia Raman. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da USP pela observação no MEV. A FAPESP (92/02962-6, 94/05929-5, 95/05635-4 e 99/10798-0) pelo financiamento responsável pela implantação de diversos laboratórios de análises utilizados neste trabalho. Ao CNPq, FINEP/PRONEX e CNEN. S. K. Tadokoro agradece a FAPESP pela bolsa

de Mestrado (98/09976-9).

REFERÊNCIAS

- [1] R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, *Nature* **258** (1975) 703. [[Links](#)]
- [2] Ver, por exemplo, *Advances in Ceramics V. 3, 12 e 24, Science and Technology of Zirconia I, II e II*, Am. Ceram. Soc., OH, 1981, 1984, 1986. [[Links](#)]
- [3] H. G. Scott, *J. Mat. Sci.* **10** (1975) 1527. [[Links](#)]
- [4] F. F. Lange, *J. Mat. Sci.* **17** (1982) 240. [[Links](#)]
- [5] *Solid Electrolytes, general principles, characterization, materials, applications*, ed. P. Hagemuller, W. van Gool, Academic Press, New York, 1978, pp. 291. [[Links](#)]
- [6] E. N. S. Muccillo, Tese de Doutorado, USP, S. Paulo, SP, Brasil, 1993. [[Links](#)]
- [7] A. P. Santos, R. Z. Domingues, M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1571. [[Links](#)]
- [8] M. Yoshimura, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67** (1988) 1950. [[Links](#)]
- [9] F. F. Lange, G. L. Dunlop, B. I. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 237. [[Links](#)]
- [10] P. Duwes, F. Odell, *J. Am. Ceram. Soc.* **33** (1950) 274. [[Links](#)]
- [11] A. Rouanet, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **266** (1968) 908. [[Links](#)]
- [12] V. Longo, S. Roitti, *Ceramurgia Int.* **1** (1971) 4. [[Links](#)]
- [13] M. Yoshimura, H. K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** (1977) 301. [[Links](#)]
- [14] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 506. [[Links](#)]
- [15] P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado, C. A. Pascual, *J. Mat. Sci.* **25** (1990) 5001. [[Links](#)]
- [16] P. Mondal, H. Hanh, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **101** (1997) 1765. [[Links](#)]
- [17] S. Jiang, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2374. [[Links](#)]
- [18] P. Mondal, A. Klein, W. Jaegermann, H. Hanh, *Solid State Ionics* **118** (1999) 331. [[Links](#)]
- [19] M. Weller, H. Schubert, D. D. Upadhyaya, in *Electroceramics IV, Vol. II*, ed. R. Waser, S. Hofmann, D. Bonneberg, C. Hofmann, Verlag der Augustinus Buchhandlung, Aachen, 1994, pp. 853. [[Links](#)]
- [20] F. T. Ciacchi, K. M. Crane, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* **73** (1994) 49. [[Links](#)]
- [21] J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.* **1** (1947) 11. [[Links](#)]
- [22] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Sol.* **30** (1969) 2657. [[Links](#)]
- [23] C. Leach, *J. Mat. Sci. Let.* **11** (1992) 306. [[Links](#)]
- [24] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Appl. Phys.* **A57** (1993) 57. [[Links](#)]
- [25] M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, *Solid State Ionics* **75** (1995) 107. [[Links](#)]
- [26] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 453. [[Links](#)]
- [27] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* **46** (2000) 230. [[Links](#)]

- [28] H. Qiu, L. Gao, C. Feng, J. Guo, D. Yan, J. Mat. Sci. **30** (1995) 5508. [[Links](#)]
- [29] L. Montanaro, L. Ferroni, S. Pagliolico, M. Swain, T. J. Bell, J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 1034. [[Links](#)]
- [30] E. N. S. Muccillo, D. M. Ávila, Cer. Int. **25** (1999) 345 . [[Links](#)]
- [31] L. C. M. Pinto, Tese de Doutorado, USP, S. Paulo, SP, Brasil, 1996. [[Links](#)]
- [32] T. Sato, M. Shimada, Am. Ceram. Soc. Bull. **64** (1985) 1382. [[Links](#)]
- [33] G. S. A. M. Theunissen, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf, J. Eur. Ceram. Soc. **9** (1992) 251. [[Links](#)]
- [34] M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, J. Appl. Phys. **74** (1993) 7063. [[Links](#)]
- [35] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, in Advances in Ceramics V. 3, Science and Technology of Zirconia I, ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981, pp. 310. [[Links](#)]
- [36] Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, J. Y. Ying, J. Electroceramics **1** (1997) 7. [[Links](#)]

(Rec. 21/02/2001, Ac. 28/04/2001)