

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ELECTROLITOS

SOLIDOS CERAMICOS DE $ZrO_2 - Y_2O_3$

R. E. JUÁREZ (*), D.G. LAMAS, G. E. LASCALEA
Y N. E. WALSÖE DE RECA

PRINSO (Programa de Investigaciones en Sólidos)

CITEFA (Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas) - CONICET,

Zufriategui 4380 - Villa Martelli (1603) - Buenos Aires, Argentina

(*) SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo),

Avda. del Libertador G. S. Martín 327 - Vte. López (1638) - Buenos Aires, Argentina

La circonia dopada con itria, preponderantemente en la fase cúbica, ha demostrado ser un material muy interesante tanto desde el punto de vista mecánico (cerámicos tenaces) como del eléctrico, para su empleo como electrolito sólido, por ser un conductor iónico importante a temperaturas elevadas (800-900°C). Para bajas concentraciones de itria es posible, mediante un procesamiento adecuado, estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente. En este caso, se consiguen altos valores de conductividad iónica a temperaturas moderadas (200-400°C).

En este trabajo, se describen procesos de obtención de polvos de circonia dopada con itria (entre 2.8 y 3.2%M) mediante métodos pirolíticos de mezclas de citratos u otros compuestos orgánicos (urea, glicina o etilenglicol. Se exponen asimismo los resultados de la caracterización de las muestras de polvos y cerámicas sinterizadas. El análisis microestructural fué efectuado por microscopía óptica y electrónica de barrido, y por difracción de rayos X.

Yttria dopedirconia, mainly in its cubic phase, has shown to be an interesting material, not only from the mechanical point of view, but from the electrical one: it is an useful solid electrolite, because of its important ionic conductivity at high temperatures (800-900°C). For low proportions of yttria it is possible, with a proper processing, to stabilize the tetragonal phase at room temperature. In this case, high values for the ionic conductivity at moderated temperatures (200-400°C) were reached.

In this work, processes of obtention for yttria dopedirconia (2.8-3.2%M) are described, based on pyrolitic methods which involve the burning of citrate mixtures, or other mixtures which contain different organic compounds (urea, glycine or ethyleneglycol), combustions that yield the expected ceramic powder. The results for the characterization of powder and sintered specimens are shown too. The microstructural analysis were performed by X-ray diffractometry and by optical and scanning electron microscopies.

INTRODUCCION

La preparación de polvos cerámicos por vía húmeda tiene asociada varias ventajas,

como la homogeneidad de las mezclas producidas, y su actividad, la que permite el sinterizado a temperaturas menores que las necesarias para las cerámicas obtenidas a

partir de mezclas mecánicas de óxidos. La alta reactividad de los materiales logrados por estos métodos es consecuencia del tamaño y forma de las partículas. De los diferentes métodos utilizables se descartan inicialmente el de coprecipitación, ya que este proceso presenta problemas en el control de la estequiometría, y el de sol-gel, debido al alto costo de los alcóxidos y a la dificultad de su adquisición en el país. En cambio, el método de pirólisis de soluciones de citratos y sus variantes no presenta tales desventajas.

Siguiendo un método por vía húmeda, se ha obtenido circonia dopada con itria (2-4%M), estabilizada en la fase tetragonal (TZP). Este material resulta un conductor iónico por vacancias de oxígeno a temperaturas mucho menores ($T < 400^{\circ}\text{C}$) que para la fase cúbica (CZP) ($T \sim 750^{\circ}\text{C}$), la cual tiene importantes aplicaciones en sensores de oxígeno de tipo potenciométrico¹.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las materias primas empleadas fueron oxiclورو de circonio, óxido de itrio y ácido cítrico, todos de calidad p/a. El oxiclورو fue disuelto en agua destilada y la itria en solución acuosa de ácido nítrico². Esta solución nítrica fue agregada a la de oxiclورو de circonio junto con el ácido cítrico, en una proporción de entre 1 y 2 moles de citrato por cada átomo gramo de los metales intervinientes.

Posteriormente puede decidirse si se agrega etilenglicol³ o urea. El pH de la solución se llevó a un valor entre 5 y 7 por agregado de amoníaco, y se avaporó por ebullición suave hasta la gelificación. El gel espeso resultante fue calcinado primero a 600°C y posteriormente a 1000°C , obteniéndose un polvo muy finamente dividido y de bajísima densidad aparente, el cual tras una corta molienda, fue prensado en pastillas cilíndricas (10 mm de diámetro y 0.7 mm de altura) a una presión de 100 MPa. El sinterizado se efectuó a 1580°C durante 12 horas en atmósfera de aire. Los resultados de las caracterizaciones de las muestras así obtenidas fueron comparados con los de las muestras sinterizadas a partir de polvos comerciales procedentes de Japón.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Muestras de los polvos obtenidos y de las pastillas sinterizadas -de todos los tipos- fueron analizadas por difracción de rayos X con un difractómetro Philips PW 3710. Se evaluó en las mismas las concentraciones de itrio y de circonio con la microsonda EDAX del microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips 515 para hallar el % molar de Y_2O_3 . El aspecto de los polvos y las pastillas fue observado con el MEB, determinándose el tamaño de partícula en el primer caso y de grano en el segundo caso. La distribución del tamaño de partícula se analizó por

procesamiento de imágenes de un microscopio óptico Leco 300.

RESULTADOS

El análisis por difracción de rayos X permitió verificar que los polvos calcinados resultantes de los métodos de citratos muestran preponderantemente la fase tetragonal junto con una menor contribución de la fase monoclinica. En este sentido, su espectro es muy similar al que se obtiene de los polvos comerciales. Las pastillas también muestran preponderantemente la fase tetragonal, pero con diversas concentraciones de la fase cúbica (figura 1).

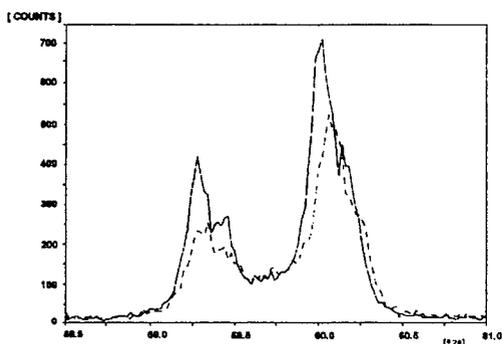


Figura 1: Desdoblamiento del pico de 60° de la circonia indicando la presencia de la fase tetragonal para el material sinterizado vía citratos (línea punteada) y polvo comercial Tosoh (línea llena).

Los diversos métodos de preparación ensayados condujeron a distintas morfologías del polvo. Las mezclas procedentes de citratos

sin agregados producen partículas de aspecto foliado, fuertemente aglomerados y desperejas (figura 2). Las realizadas por citratos+etilenglicol dan partículas de aspecto prismático que se mantiene aún en el material sinterizado (figura 3). El polvo procedente de mezclas citratos+urea tiene aspecto redondeado y los granos del material mantienen dicha forma. En todos los casos, el tamaño medio de los cristales es menor que $1 \mu\text{m}$ (figura 4).

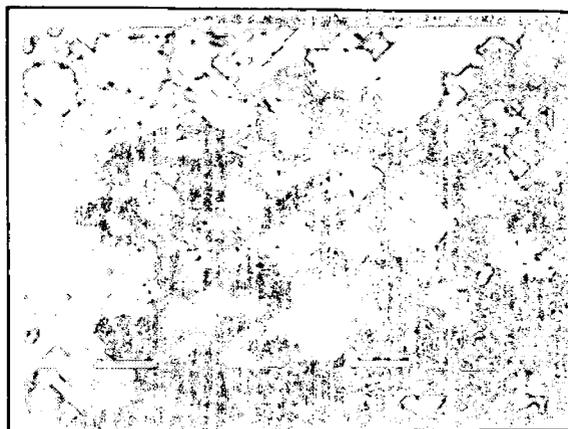


Figura 2: Polvo generado por el método de citratos sin agregados mostrando su aspecto foliado, desperejo y fuertemente aglomerado.

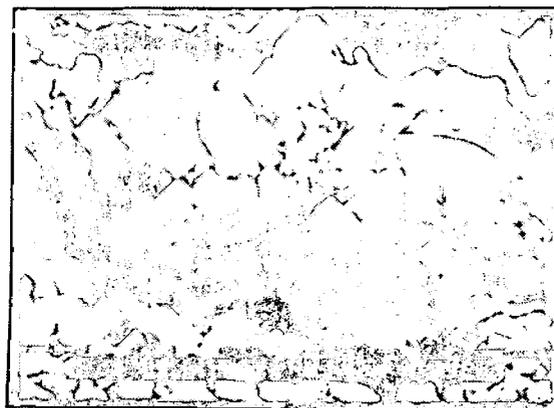


Figura 3: Polvo presinterizado producido a partir de citratos con etilenglicol, con acentuado aspecto prismático de los cristales.

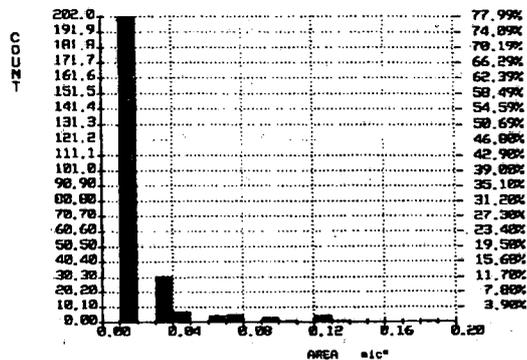


Figura 4: Distribución de áreas (en micrones cuadrados) de las partículas producidas por el método de citratos lograda por microscopía óptica.

CONCLUSIONES

Como la aparición de la fase metaestable tetragonal está ligada al tamaño de los cristales del material, se ensayaron variantes del método de preparación a base de citratos. Con todas ellas se logra obtener la fase tetragonal buscada tanto en los polvos como en el material sinterizado. Las morfologías de los polvos presentan aspectos diferentes, pero se aseguran tamaño de cristales menores de 1 μm promedio. En particular, se ha probado que el agregado de urea a los citratos constituye un método válido de preparación de polvos de TZP que conducen a una microestructura de granos más homogénea que la que se obtiene por las otras variantes. Estos métodos, asimismo, tienen la ventaja de partir de

materias primas relativamente comunes y no muy costosas.

REFERENCIAS

- [1] C.Moure, J.R.Jurado y P.Durán, Publicación Anual de Instituto de Cerámica y Vidrio 1985, Pag. 205, Madrid-España.
- [2] D.H.A.Blank, H.Kruidhof y J.Floskstra, J. Phys.D 21 (1988) 226.
- [3] M.P.Pechini - U.S.Patent No. 3.330.697 (Julio 11, 1967).