

Preparación y caracterización de polvos submicrónicos de composites de circonia cúbica/ Al_2O_3

L. M. NAVARRO, M. T. HERNANDEZ, P. RECIO, P. DURAN

U.E.I. Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Ctra. Madrid-Valencia, Km 24,300. 28500 Arganda del Rey, Madrid

RESUMEN.—Preparación y caracterización de polvos submicrónicos de composites de circonia cúbica/ Al_2O_3 .

Se comparan dos rutas de procesamiento, basadas en el método sol-gel, para la preparación de polvos submicrónicos de composites de circonia estabilizada con itria y un 10% en peso de partículas de Al_2O_3 dispersas: (A) Coprecipitación de los hidróxidos de circonio, itrio y aluminio, (B) mezclado del hidróxido de circonio e itrio y del hidróxido de aluminio precipitados separadamente. Los precursores obtenidos en la ruta (B) se homogeneizaron mediante (B.1) molienda, o (B.2) agitación en turbina y tratamiento de ultrasonidos.

Se estudia la morfología, estado de aglomeración, tamaño de partícula, superficie específica y composición de fases de los polvos coprecipitados y calcinados de Y-FSZ/ Al_2O_3 . Los polvos obtenidos en las diferentes rutas presentan superficies específicas de 200-275 m^2/g , que descienden a 50 m^2/g (BET) con tamaños de partícula de circonia menores de 15 nm (DRX) al calentar a 800°C.

La incorporación de alúmina en forma de hidróxido en la primera fase de la coprecipitación (ruta A) inhibe el crecimiento de partícula de la circonia cúbica dopada con itria.

ABSTRACT.—Preparation and characterization of submicronic powders of cubic zirconia/ Al_2O_3 composites.

Two different routes of processing to obtain fully stabilized zirconia and 10%wt particles of Al_2O_3 powder of submicronic size have been developed: (A) zirconium, yttrium and aluminium hydroxides coprecipitation, (B) zirconium and yttrium hydroxides coprecipitation, and precipitation of aluminium hydroxide. Precursor powders obtained by the route (B) were mixing by milling (B.1) and by stirring and ultrasonic treatment (B.2).

Morphology, agglomeration phenomena, particle size, specific surface area, and phase composition of the precipitated and calcined powders of Y-FSZ/ Al_2O_3 composites have been studied. Powders precipitated by both methods show a specific surface area about 200-275 m^2/g that, after calcining, becomes 50 m^2/g (BET) with particle size of zirconia below 15 nm (DRX).

Aluminium hydroxide addition at the first stages of coprecipitation (Route A) inhibits the growth of yttria-doped cubic zirconia particle size.

1. INTRODUCCION

La incorporación de partículas dispersas de Al_2O_3 a una matriz de circonia dopada convenientemente, presenta una amplia gama de posibilidades de utilización de los materiales compuestos resultantes, tanto en aplicaciones estructurales como electrónicas. Tsukuma y cols. (1) han conseguido un material compuesto Y-TZP/ Al_2O_3 de elevada resistencia mecánica (24 GPa). Igualmente, estudios llevados a cabo con Y-PSZ/ Al_2O_3 muestran un aumento de la conductividad iónica total, medida a 300°C, de dos órdenes de magnitud, respecto a Y-PSZ (2).

No obstante, tanto el incremento de la conductividad iónica, como la mejora de los parámetros mecánicos de estos materiales compuestos, parecen estar fuertemente influenciados no sólo por la concentración de segunda fase dispersa, sino también por el tamaño de partícula y la homogeneidad de la dispersión de la alúmina, que favorece el aumento de la superficie en contacto con las partículas de la matriz de circonia (3).

Estos condicionamientos llevan a la necesidad de utilizar métodos de síntesis «no convencionales» que permitan obtener polvos cerámicos altamente reactivos, de tamaño de partícula controlado y con una estrecha distribución de tamaños de grano. Además debe asegurarse la buena dispersión de partículas de la segunda fase y un estricto control de la composición de circonia dopada.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar algunos de los parámetros que afectan a la obtención de la máxima homogeneidad química y geométrica de polvos cerámicos de Y-FSZ/ Al_2O_3 . Se estudia el efecto del tratamiento de calcinación sobre la cristalización, crecimiento de partícula y transformación de fases.

Se comparan dos rutas de procesamiento basadas en el método sol-gel ya que únicamente la vía química asegura la obtención de cristallitos de tamaño lo suficientemente pequeño para fabricar materiales compuestos con la homogeneidad química necesaria para la reproducibilidad de las propiedades.

2. MATERIALES Y METODOS

Como reactivos de partida se han utilizado $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Merck de pureza superior al 99,99%.

El polvo de hidróxido de circonio-itrio que constituye la matriz del material compuesto se obtiene goteando una disolución que contiene los cationes Y^{3+} y Zr^{4+} en las proporciones adecuadas sobre $\text{NH}_4\text{OH}/\text{EtOH}$, manteniéndose el pH en el intervalo 9-10. El lavado hasta pH 7 se lleva a cabo con mezclas de etanol/ H_2O , continuándose con EtOH hasta que la adición de AgNO_3 al líquido de lavado no detecta la presencia de aniones cloruro. El lavado con alcohol favorece en cierta manera la desaglomeración «in situ» de las partículas coprecipitadas. En medio acuoso, las partículas ultrafinas tienden a constituir aglomerados débiles enlazados por fuerzas coulombianas y de capilaridad. Posteriormente parte de este agua es evaporada durante el secado y las partículas de hidróxidos pueden redisolverse en este agua. Sin embargo, la parcial o total sustitución de agua por un solvente en que los hidróxidos son menos solubles, elimina parcialmente el efecto de cementación. Consecuentemente la desaglomeración es más fácil para conseguir una estrecha distribución de tamaños de partícula.

La ruta A (fig. 1) recoge el diagrama de flujo seguido para la obtención de polvo de circonia estabilizada con 8 moles % de Y_2O_3 y un 10% en peso de partículas de alúmina. Una solución alcohólica de los cationes Y^{3+} y Zr^{4+} se vierte gota a gota sobre una disolución de la sal de aluminio/EtOH. La precipitación conjunta de los tres cationes implicados en el proceso se realiza en una única etapa adicionando la disolución de Y^{3+} , Zr^{4+} y Al^{3+} en etanol sobre $\text{NH}_4\text{OH}/\text{EtOH}$ al 25%, manteniendo el pH en 9-10.

Los restantes materiales compuestos Y-ZrO₂/ Al_2O_3 estudiados, se obtuvieron mezclando suspensiones alcohólicas de los hidróxidos precipitados según se indica en la ruta B, mediante agitación

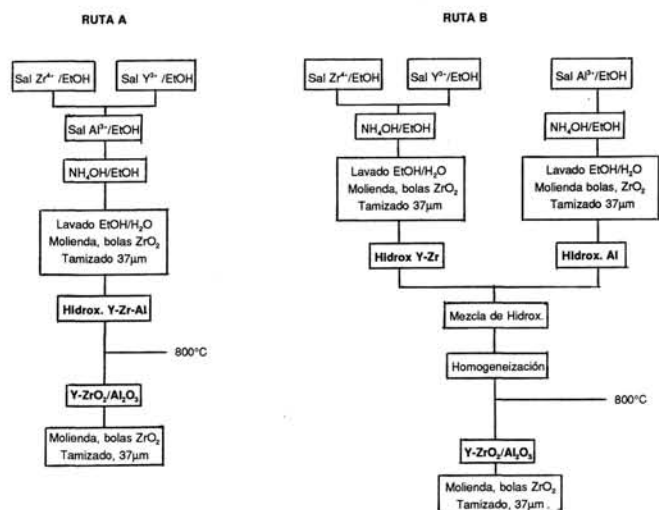


Fig. 1.—Diagrama de flujo de la síntesis de polvos de $\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

en turbina o utilizando el método convencional de mezclado mecánico en molinos de bolas (molienda).

El mezclado de las suspensiones se llevó a cabo vertiendo gota a gota una suspensión del hidróxido de aluminio/ EtOH sobre una suspensión alcohólica del polvo de hidróxido de Y-Zr . La suspensión resultante se sometió a diversos tratamientos con ultrasonidos y de desaglomeración en turbina a 6.000 rpm, eliminándose el exceso de alcohol en rotavapor. El polvo resultante fue molido en molino de bolas de circonia por espacio de 2 h, eliminándose nuevamente el etanol en rotavapor. La calcinación se efectuó a 800°C (10 min).

En el método de homogeneización por molienda los polvos calcinados de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y Al_2O_3 , se molieron durante 2 h en molino de bolas de circonia, eliminándose el exceso de alcohol etílico en rotavapor y tamizándose el polvo seco por $37\ \mu\text{m}$.

Un procedimiento similar se utilizó para homogeneizar las mezclas del polvo coprecipitado de Zr-Y con el hidróxido de aluminio o con Al_2O_3 , así como de Y-ZrO_2 con el hidróxido de aluminio. Todos estos polvos fueron sometidos a un tratamiento de calcinación posterior a 800°C .

La morfología, estado de aglomeración, presencia de impurezas y tamaño de partícula de los diferentes polvos coprecipitados y calcinados se estudió por M.E.T. Las medidas de superficie específica se realizaron según el método BET. La identificación de las fases presentes en los diferentes polvos estudiados se llevó a cabo por DRX, determinándose el tamaño de partícula a partir de la ecuación de Scherrer.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio por ATD muestra que la descomposición del hidróxido de circonio tiene lugar alrededor de 280°C , para dar partículas ultrafinas de circonia cúbica (4). A esta temperatura sin embargo, la mayor parte de las partículas que constituyen el material son débilmente cristalinas cuando se observa por MET y amorfas por DRX. Tras la calcinación a 600°C , el efecto de difracción correspondiente a la reflexión (111) indica un tamaño de partícula inferior a 12 nm para la fase cúbica. Mayores temperaturas de tratamiento originan un ligero incremento en la dimensión de partícula determinado por DRX. Así a 700°C (1h) se ha calculado un tamaño de 13,4 nm que aumenta ligeramente cuando se calina durante 10 min a 800°C . Resultados similares se confirmaron por MET, donde además se observa un aumento del número de partículas cristalinas con el incremento de la temperatura de calcinación. A 800°C , el polvo obtenido tiene una superficie específica de $52\ \text{m}^2/\text{g}$ frente a $275\ \text{m}^2/\text{g}$ del polvo coprecipitado. La figura 2-A muestra di-

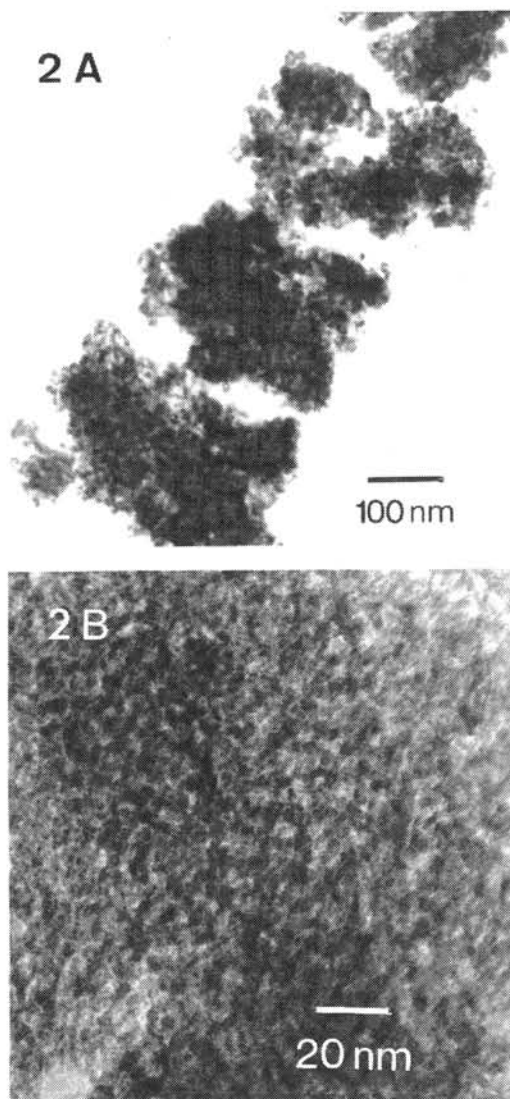


Fig. 2.—Microfotografías de MET de los materiales de partida: A) Aglomerados de partículas de Y-ZrO_2 (750°C). B) Aglomerados de partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (600°C).

versos aglomerados de partículas de Y-ZrO_2 tratadas a 750°C 30 min.

El hidróxido de aluminio utilizado como material de partida (con una superficie específica de $41,5\ \text{m}^2/\text{g}$) se descompone a baja temperatura, dando a 150°C (1h) diversos compuestos de aluminio entre los que se puede identificar por DRX bohemia y gibbsite. Cuando se calina a 600°C (1h) se presenta en agregados muy finos, frecuentemente con formas prismáticas, constituidos por pequeñísimas partículas de contornos débilmente definidos (figura 2-B), que por DRX se asocian con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pobremente cristalizada.

La dispersión en turbina de las soluciones alcohólicas de los hidróxidos de aluminio y de circonio e itrio da lugar a la formación de grandes aglomerados de partículas de alumina, finas y esféricas, que engloban pequeños grupos de partículas de Y-ZrO_2 , de mayor tamaño y más oscuras (fig. 3-A). La morfología de estos aglomerados «mixtos» es similar a la observada por Fegley y cols. (5) al hidrolizar una dispersión de un alcóxido de circonio sobre α -alumina comercial y calinar posteriormente para obtener ZTA y por Murase y cols. (6) en mezclas de $\text{ZrO}_2/24\%$ en peso de Al_2O_3 , en que las partículas de circonia son recubiertas por grandes aglomerados de partículas ultrafinas de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sin embargo, a diferencia de estos autores, que encuentran un único tipo de aglomerado, el material compuesto circonia-alumina obtenido mediante homogeneización en turbina está fundamentalmente consti-

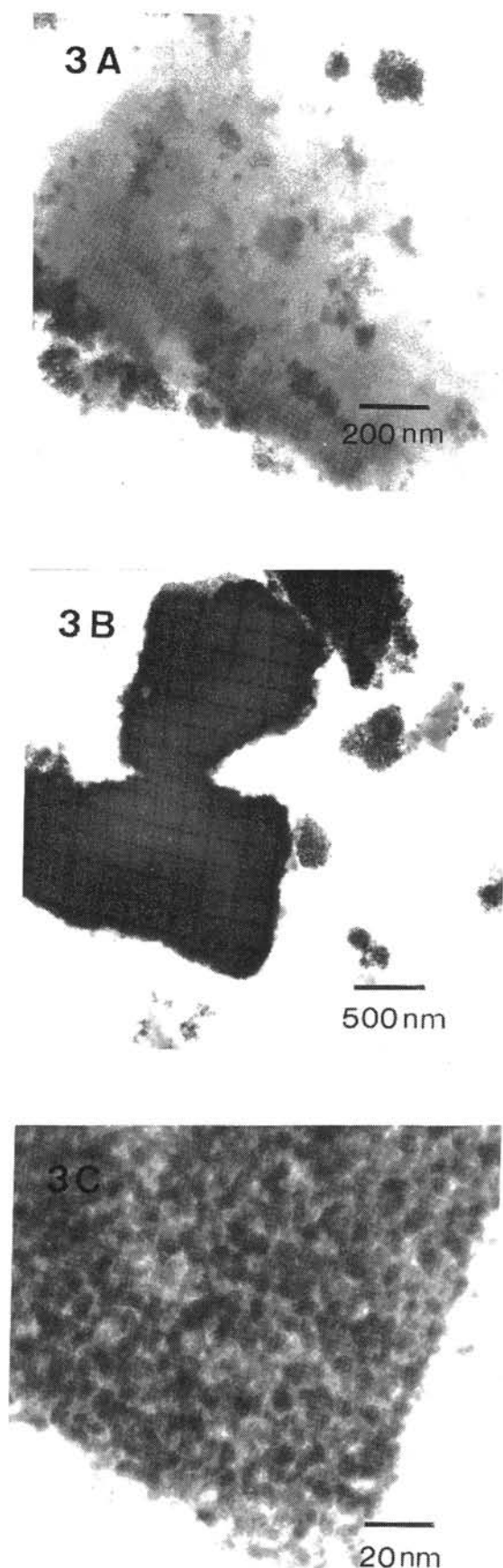


Fig. 3.—Microfotografías de MET de materiales compuestos $\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 800°C : A) Polvo obtenido mediante homogeneización en turbina de hidróxido de Y-Zr e hidróxido de Al. B) Mezclado mecánico de hidróxido de Y-Zr e hidróxido de Al. C) Por coprecipitación.

tuido por aglomerados de partículas de Y-ZrO_2 , similares a los observados en el material de partida, en los que resulta difícil distinguir la existencia de partículas de alúmina.

El microanálisis mediante MET revela que la proporción de átomos de cloro en los agregados mixtos es superior a la deducida de la relación Zr/Cl de los agregados constituidos únicamente por partículas de hidróxidos de circonio e itrio. Odier y cols. (7) afirman que los aniones cloruro no acomplejan con los de circonio ya que en las soluciones de oxiclورو de circonio los iones Zr^{4+} se rodean de grupos hidroxilo y moléculas de agua sin que los iones cloruro entren en la esfera de coordinación. Cabe esperar, por tanto, que en los diferentes polvos de circonia preparados utilizando oxicluros como precursores este anión sea más fuertemente retenido entre las partículas de hidróxido de aluminio que entre las de los restantes cationes. La presencia de iones cloruro, a pesar de las repetidas etapas de lavado en medio alcohólico al que han sido sometidos los diversos polvos, afectará negativamente al comportamiento a la sinterización del material compuesto (8), favoreciendo el exagerado crecimiento de grano de la circonia (9).

Cuando el material compuesto $\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es el resultado de la adición de hidróxido de aluminio sobre la suspensión alcohólica de Y-ZrO_2 , coexisten igualmente ambos tipos de aglomerados. No obstante, se observa un claro predominio de los constituidos exclusivamente por partículas de Y-ZrO_2 , por lo que cabe esperar un peor comportamiento mecánico y eléctrico del material compuesto debido a la menor homogeneidad química y morfológica del polvo obtenido.

Debe señalarse que, independientemente del método de homogeneización seguido, en ninguno de los materiales estudiados se ha detectado por DRX la presencia de γ -alúmina. Este hecho se atribuye al pequeño tamaño de partícula del óxido de aluminio obtenido por sol-gel y a la temperatura de calcinación de los polvos compuestos. Tan sólo en composites sinterizados (1.400 - 1.700°C), cuyo estudio no se recoge en este trabajo, se han observado efectos de difracción correspondientes a α - Al_2O_3 .

La microfotografía de la figura 3-B corresponde a polvo de $\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido en la ruta B, homogeneizando en molino de bolas. Se observan aglomerados densos, de gran tamaño ($1,5\mu\text{m} \times 1,0\mu\text{m}$) de partículas de Y-ZrO_2 pero a diferencia de los polvos compuestos homogeneizados por agitación en turbina de suspensiones de los hidróxidos, se aprecian escasos contactos físicos continuos con los aglomerados, mucho más pequeños, de partículas de alúmina ($0,025\mu\text{m} \times 0,1\mu\text{m}$).

A diferencia de los materiales compuestos obtenidos homogeneización, el polvo resultante de la precipitación simultánea de los hidróxidos de circonio, itrio y aluminio, está constituido casi exclusivamente por aglomerados en los que no es posible diferenciar las partículas de los diferentes hidróxidos. La elevada homogeneidad química de los aglomerados, indica que la coprecipitación directa (adición de la disolución que contiene los cationes Al^{3+} , Y^{3+} y Zr^{4+} a la solución amoniacal) ofrece buenos resultados cuando se trata de obtener materiales compuestos circonia/alúmina. Este método asegura el mantenimiento de un pH constante (9-10) durante todo el proceso de coprecipitación de los distintos cationes en forma de hidróxidos, principalmente $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (metaestable) e $\text{Y}(\text{OH})_3$. En el método inverso (adición del amoníaco a la disolución Y-Zr-Al), el incremento del pH desde ácido a neutro y básico permite la formación de cationes del tipo AlO^+ , que determina la orientación de la cristalización durante la precipitación y origina una distribución bimodal de los granos, contrariamente a los requerimientos de homogeneidad química y tamaño de grano del material compuesto resultante (20). En la figura 3C se observa la elevada homogeneidad de los aglomerados.

El estudio del tiempo y temperatura más adecuado para la calcinación del polvo coprecipitado indica que la incorporación del aluminio en la primera fase del procesamiento retarda la cristalización de las partículas de fase cúbica, precisándose temperaturas más elevadas (750°C , 30 min) para obtener un volumen de fase cúbica detectable por DRX (fig 4), similar al encontrado al tratar el polvo de Y-ZrO_2 libre de alúmina a 600°C (1h). Sin embargo, el fuerte

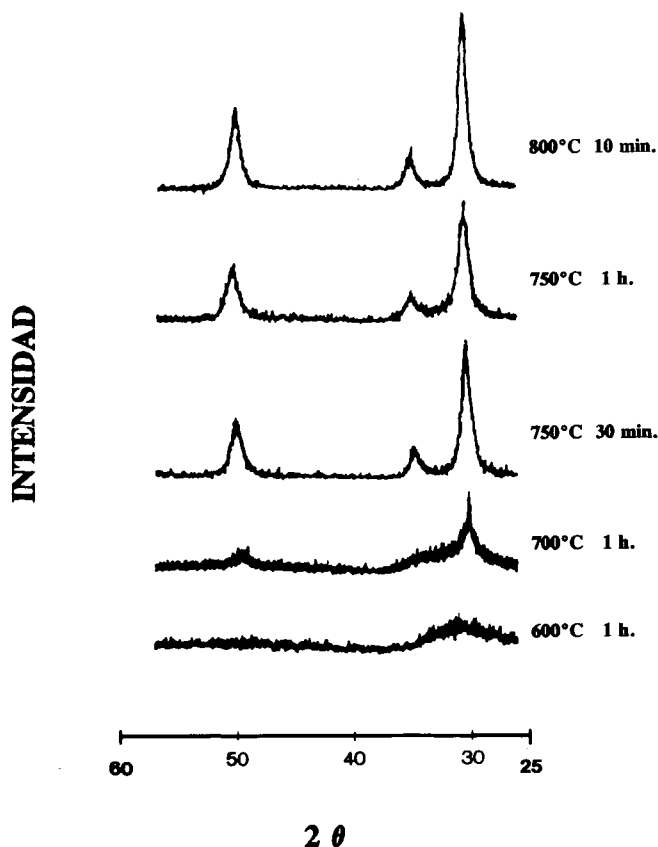


Fig. 4.—Evolución de la formación de circonia cúbica con la temperatura de calcinación, en $\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido por coprecipitación.

incremento del volumen de partículas de circonia cristalinas originado por la utilización de temperaturas más elevadas, combinado con tiempos más cortos de calcinación permite mantener el tamaño de las mismas por debajo de 10 nm.

Finalmente, la coprecipitación de los hidróxidos de Zr^{4+} , Y^{3+} y Al^{3+} inhibe el crecimiento cristalino de las partículas de circonia cúbica que desciende de 14,7 nm (homogeneización de los hidróxidos de partida por molienda) y 13,7 nm (homogeneización por agitación en turbina y tratamientos de ultrasonidos) a 9,10 nm (coprecipitación), para tratamientos de 800°C.

4. CONCLUSIONES

En los procesos sol-gel la utilización de oxiclорuros como reactivos para la obtención de materiales compuestos dentro del sistema $\text{Y-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da lugar a polvos altamente reactivos, de partículas submicrónicas, pero en los que pequeñas cantidades de iones cloruro quedan retenidos fundamentalmente entre las partículas de hidróxido de aluminio.

La coprecipitación directa de los hidróxidos de todos los cationes implicados en el proceso (Zr^{4+} , Y^{3+} , Al^{3+}) permite la obtención de aglomerados químicamente homogéneos de partículas nanométricas de Y-ZrO_2 , de tendencia hexagonal (<10 nm) y

Al_2O_3 , más finas y esféricas. El mezclado de polvos coprecipitados de hidróxido de Y-Zr y de hidróxido de Al, en molino de bolas da lugar a dos tipos de aglomerados independientes de partículas monofásicas. La homogeneización de las suspensiones alcohólicas de estos mismos polvos, con fuerte agitación mecánica en turbina y ultrasonidos determina la coexistencia de aglomerados de partículas de Y-ZrO_2 (>15 nm) con un tipo de aglomerado «mixto» en que películas de circonia cúbica recubren las partículas de alúmina.

La precipitación del hidróxido de Al^{3+} , conjuntamente con los de Zr^{4+} , Y^{3+} inhibe el crecimiento de las partículas de circonia cúbica pero se requiere el incremento de la temperatura de calcinación para la obtención de la fase cristalina mayoritaria.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la CE la financiación de este trabajo a través del European Program JOUE-0044-C.

BIBLIOGRAFIA

1. TSUKUMA, K., UEDA, K. y SHIMADA, M.: Strength and fracture toughness of isotopically hot-pressed composites of Y_2O_3 -partially-stabilized ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1965), C4-C5.
2. HERNÁNDEZ, M. T., RECIO, P., JURADO, J. R. y DURÁN, P.: Characterization and electrical properties of PSZ- Al_2O_3 based composites, en *Euro-Ceramics*, vol. 2, pp. 2256-2260. (Ed. G. de With y cols.). Elsevier Applied Science, London, 1989.
3. REDDY, S. N., CHARY, A. S., SHAHI, K. y CHIRANJIRI, T.: Complex impedance analysis of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: γ - Al_2O_3 dispersed solid electrolyte systems. *J. Mat. Sci. Electronics*, 1 (1990), 153-158.
4. KONG, P. C., WALLEENHORST, W., MCHENRY, K. y KOEPKE, B.: Synthesis of pure and yttria fully stabilized zirconia powders by hydrolysis of tetra n. butil zirconate, pp. 196-203 en *Ceramic Transactions*, vol. 1. (Ed. G. L. Messing y cols.). The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
5. FEGLEY JR., B., WHITE, P. y BOWEN, K.: Preparation of zirconia-alumina powders by zirconium alkoxide hydrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985), C60-C-62.
6. MURASE, Y., KATO, E. y DAIMON, K.: Stability of ZrO_2 in phases in ultrafine ZrO_2 - Al_2O_3 mixtures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986), 83-87.
7. ODIER, P., DUBOIS, B., CLINARD, H., STROUMBOS, H. y MONOD, PH.: Processing of ceramics powders by the spray pyrolysis method; influence of the precursors. Examples of zirconia and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, pp. 75-89 en *Ceramic Transactions*, vol. 12. (Ed. G. L. Messing et al.) The American Ceramic Society, Inc. Westerville, OH, 1990.
8. SCOTT, C. E. y REED, J. S.: Effect of laundering and Milling on the sintering behaviour of stabilized ZrO_2 powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1979), 587-590.
9. READY, M. J. y READY, D. W.: Sintering of ZrO_2 in HCl atmospheres. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986), 580-581.
10. REHSRINGER, J. L., DICK, S. y DAIRE, M.: Chemical preparation of alumina-zirconia powders for low temperature sintering and particulate composite, pp. 127-134 en *Science of Sintering* (Ed., D P. Uskokovic et al.) Plenum Press, New York, 1989.
11. RAJENDRAN, S.: ROSSELL, H. J. y SANDERS, J. V.: Preparation and characterization of precursors powders for yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) and Y-TZP- Al_2O_3 composites. *J. Mat. Sci.*, 24 (1989), 1195-1202.