

Recubrimientos de circonia depositados por electroforesis sobre acero 316L

I. Espitia-Cabrera

*Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo,
Edificio D, C.U.,
58060 Morelia, Mich., México*

M.E. Contreras-García

*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas,
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo,
Edificio U, C.U., 58060
Morelia, Mich., México*

P. Bartolo-Pérez* y J.L. Peña

*Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y
de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,
Apartado Postal 73 Cordemex. 97310
Mérida, Yuc., México*

*e-mail: pascual@mda.cinvestav.mx

J. Reyes-Gasga

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ciudad Universitaria, D.F., México*

L. Martínez

*Centro de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México,
Av. Universidad, Ampliación Chamilpa S/N, Cuernavaca, Mor., México*

Recibido el 14 de febrero de 2005; aceptado el 14 de abril de 2005

Se depositaron por electroforesis recubrimientos de circonia sobre placas de acero 316L, vía hidrólisis partiendo de una solución acuosa de $ZrOCl_2$. Inicialmente se obtuvo un recubrimiento de circonia, el cual se sometió a un tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para su consolidación. Posteriormente se deposita un segundo recubrimiento de circonia con la finalidad de homogeneizarlo y cubrir totalmente la placa de acero 316L. Los análisis XPS muestran que sobre la primera capa de circonia se encuentran los elementos Fe, Cr, O y Zr. En esta primera capa se forman principalmente los compuestos Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y ZrO_2 . Mientras que en el segundo recubrimiento sólo se observan O y Zr, de manera que la superficie está formada de ZrO_2 .

Descriptor: Circonia; deposición electroforética; recubrimientos; XPS.

The present research involved zirconia coatings prepared using electrophoretic deposition (EPD) on 316L stainless steel, via hydrolysis of $ZrOCl_2$ aqueous solution. Initially, a first zirconia thin film was obtained and treated at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for consolidation. Then a second zirconia film was deposited to obtain a homogeneous and fully covered 316L stainless steel plate. The XPS analyses show that on the first zirconia film, the elements Fe, Cr, O and Zr are present. In this first film the compounds Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and ZrO_2 are formed. While in the second film only the Zr and O are observed so that the surface is formed by ZrO_2 .

Keywords: Zirconia; electrophoretic deposition; coatings; XPS.

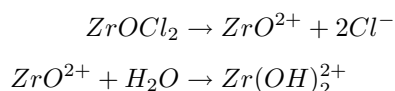
PACS: 68.37.Lp; 68.47.Gh; 82.45.Qr; 82.80.Pv

1. Introducción

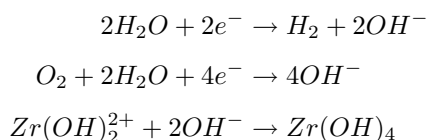
La circonia (ZrO_2) es un material cerámico de gran importancia ya que tiene una amplia gama de aplicaciones, tales como cerámico estructural, electrolito sólido, sensor de oxígeno [1], catalizadores y soportes catalíticos [2]. Es usada cuando se requiere de un material con una excelente durabilidad y estabilidad térmica, en recubrimientos por su resistencia a la corrosión [3] y a la oxidación, así como barrera térmica protectora por su alta resistencia al desgaste [4].

La electrosíntesis de recubrimientos cerámicos sobre sustratos es una técnica con muchas ventajas [5], ya que es versátil, económica, reproducible y rápida. El proceso consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de una celda que contiene una solución de una sal, cuyo hidróxido metálico se quiere depositar, y en la cual se encuentran sumergidos los dos electrodos, ánodo y cátodo. Si se eligen las condiciones de operación apropiadas, para que transcurran primeramente reacciones químicas en las inmediaciones de los electrodos de la celda, en donde se producen iones OH^- ,

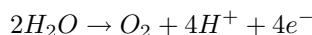
éstos pueden desplazar los equilibrios hidrolíticos del Zr(IV), propiciando la hidrólisis-condensación de especies hidroxiladas (acu-iones, hidróxido u oxihidróxidos), formando embriones de crecimiento y posteriormente evolucionando, hasta micelas coloidales (geles) cuyas partículas adquieren determinada carga eléctrica superficial, en función de las especies iónicas reaccionantes presentes en el medio de reacción. La electroforesis es un fenómeno electrocinético asociado al movimiento de partículas que tiene lugar al aplicar un campo eléctrico sobre una suspensión coloidal estable, las partículas coloidales suspendidas se desplazan hacia el electrodo depositándose sobre su superficie [6]. Las reacciones que ocurren dentro de la celda electroforética para la obtención de la circonia se presentan a continuación:



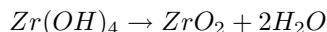
Los iones (OH^-) son producidos por la hidrólisis del agua y reducción del O_2 (cátodo)



La reacción anódica que ocurre es



Una vez depositada la película es sometida a un tratamiento térmico, para obtener el óxido de zirconio como se muestra en la siguiente reacción:



Debido a su bajo costo, la técnica de depósito por EPD presenta grandes ventajas comparada con los métodos de depósito térmico y por Sol-Gel (inmersión). Las partículas depositadas por EPD incrementan la sinterabilidad a temperaturas menores ya que son partículas muy pequeñas. Esta técnica se ha usado para la formación de películas de los óxidos individuales, tales como Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 y PbO , así como los compuestos complejos (BaTiO_3 y PZT), superconductores de alta temperatura ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) [7], biomateriales como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ [7] y celdas de combustibles con electrolitos sólidos ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$) [8].

En este trabajo se usan las técnicas SEM, EDAX y XPS para estudiar las propiedades morfológicas y químicas de los recubrimientos de zirconia depositada por electroforesis sobre sustratos de acero 316L.

2. Parte experimental

Se partió de una solución acuosa de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.05M, esta solución se transfiere a la celda electroforética, y se

aplicó una densidad de corriente de 30 mA/cm^2 para electro-sintetizar las partículas coloidales que migran hacia el electrodo (cátodo), donde se depositó el hidrogel precursor de el óxido de zirconio sobre una placa de acero 316L. Una vez recubierta la placa de acero 316L, se sometió a un tratamiento térmico con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto hasta alcanzar la temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Después se depositó una segunda capa y se consolidó a una temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los análisis SEM y EDAX se realizaron en un equipo Philips XL30 ESEM a una presión de 10^{-5} Torr. Las imágenes SEM y los espectros EDAX se obtuvieron bombardeando con una energía de 25 kV. Los análisis XPS se realizaron en un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso, con una presión base de 1×10^{-9} Torr. Para eliminar las impurezas de la superficie por contacto con el ambiente, antes de los análisis las muestras se limpiaron, durante 10 min en una región de $5 \times 5 \text{ mm}$, por erosión con iones de Argón con energía de 4 keV y corriente de $0.36 \mu \text{ A/cm}^2$. Para el análisis se excitó con rayos x de AlK_α con energía de 1486.6 eV. Los espectros XPS fueron obtenidos en dos condiciones diferentes, primero se obtiene un espectro general en una región de 1000-0 eV, con este tipo de análisis se detectan todos los picos de los elementos que están presentes en la superficie del recubrimiento; posteriormente se obtiene un espectro sobre una región de energía pequeña de cada uno de los picos principales, para determinar los estados de oxidación de los elementos presentes. El espectrómetro fue calibrado usando los picos de $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.4 eV) y $\text{Cu } 3p_{3/2}$ (74.9 eV). Para corregir la energía de enlace de los picos principales, debido a efectos de carga electrostática sobre la superficie, se toma como referencia el pico de C 1s en 284.6 eV.

3. Resultados y discusión

La morfología de los recubrimientos se muestra en la Fig. 1 para una y dos capas de circonia. Se observa que para el caso de una capa (Fig. 1a) el recubrimiento cubre toda la superficie del sustrato, las fracturas superficiales presentes se deben al diferente coeficiente de expansión térmica del sustrato y de la circonia.

Con el objeto de disminuir los defectos superficiales en la primera capa de circonia se optó por depositar una segunda capa. En la imagen correspondiente a la doble capa de circonia (Fig. 1b) se observa una morfología de granos finos de $1\text{-}3 \mu\text{m}$ de diámetro, y están bien empacados y de forma redondeada, característica de la circonia.

En la Fig. 2 se presentan los espectros EDAX de los recubrimientos con una y dos capas de circonia. En el caso de un recubrimiento con una sola capa, mostrado en la Fig. 2, se tienen picos de C, Ni, Cr y Fe correspondientes al sustrato de acero 316L; también se tienen los picos de la circonia. En este caso también se detectan picos pequeños de los elementos contaminantes Na (1.06 keV) y Cl (2.64 keV). Para el recu-

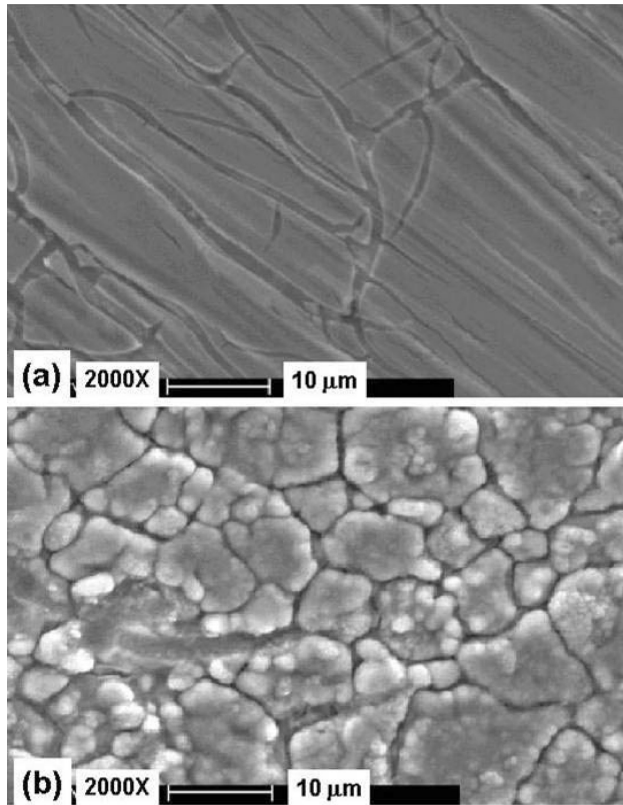


FIGURA 1. Imágenes SEM de (a) una capa y (b) dos capas de recubrimiento de circonia.

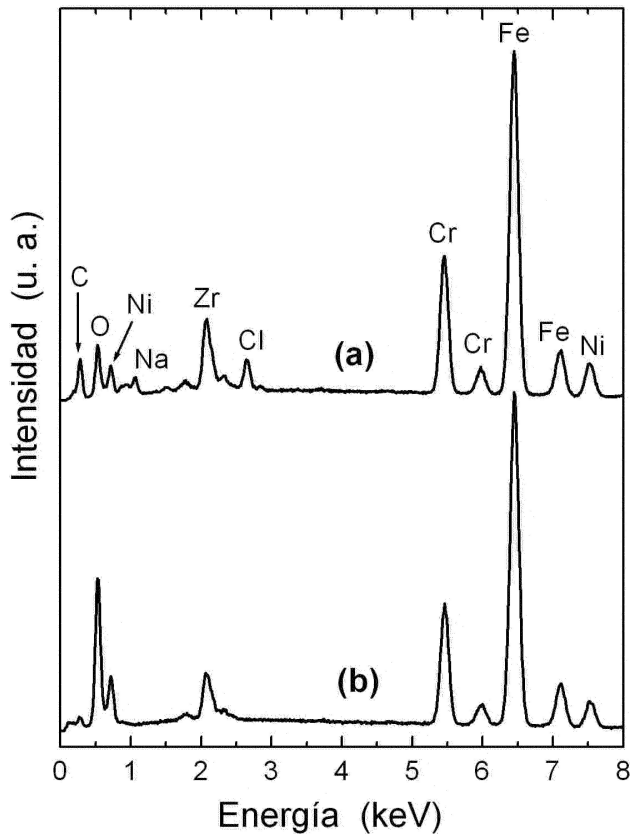


FIGURA 2. Espectros EDAX de (a) una capa y (b) de dos capas de recubrimiento de circonia.

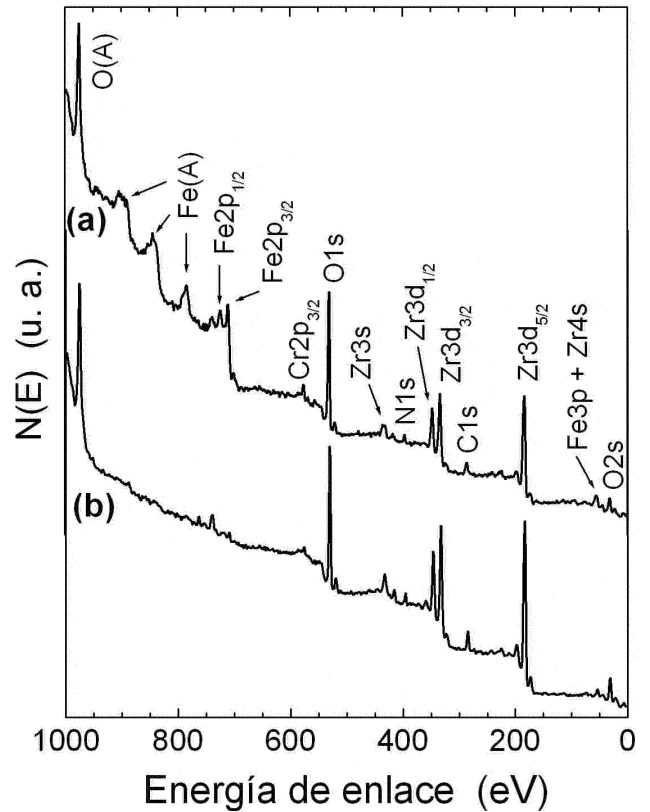


FIGURA 3. Espectros XPS de los recubrimientos de (a) una capas y (b) de dos capas de circonia.

brimiento con dos capas de circonia (Fig. 2b) el C ha disminuido considerablemente, y los contaminantes Na y Cl han desaparecido. Para este caso, se observan picos de los elementos que forman parte de la circonia, así como picos del Fe, Ni y Cr que forman parte del sustrato. Todos estos elementos del sustrato y del recubrimiento, se observan debido a que el análisis por EDAX es una técnica que proporciona información del volumen. Es importante señalar que en toda la superficie aparece la señal del Zr. Con la finalidad de obtener información solo de cada una de las capas del recubrimiento se usa la técnica de análisis XPS, cuya información proviene de una profundidad menor de 5 mono-capas atómicas.

En la Fig. 3 se presentan los análisis XPS de los recubrimientos con una y dos capas de circonia sobre la placa de acero 316L. Para el caso del recubrimiento con una capa (Fig. 3a) se observan los picos XPS principales de Fe2p_{3/2} (710 eV), Cr2p_{3/2} (576 eV), O1s (530 eV), N1s (396 eV), C1s (285 eV) y Zr3d_{5/2} (183 eV). Las señales de Fe y Cr aparecen en esta primera capa, debido a que la solución de ZrOCl₂·8H₂O (pH 2.4), con la cual se preparan los recubrimientos de circonia, disuelve al Fe y al Cr del acero 316L. Las cantidades de N y C normalmente aparecen como contaminantes comunes en este tipo de recubrimientos. También se observan los picos Auger de O (975 eV) y Fe (893, 844 y 723 eV); así como picos XPS secundarios de Fe2p_{1/2} (723 eV), Zr3s (435 eV), Zr3d_{1/2} (347 eV), Zr3d_{3/2} (333 eV), Fe3p+Zr4s (55 eV) y O2s (31 eV). Este resultado muestra que el recubrimiento

está compuesto de elementos que forman la placa de acero 316L, la circonia y un poco de contaminación por contacto con el ambiente. En la Fig. 3b correspondiente al recubrimiento con dos capas, se observa que los elementos que forman el sustrato de acero 316L han disminuido considerablemente, debido a que el primer recubrimiento de circonia actúa como una barrera protectora e impide la disolución del Fe y Cr, mostrando en el espectro XPS prácticamente solo Zr y O, así como una cantidad muy pequeña de los contaminantes comunes N y C.

Con la finalidad de determinar los tipos de compuestos que se forman en los recubrimientos con una y dos capas de circonia, se obtuvieron espectros XPS con alta resolución de los picos principales de Fe, Zr y O. En la Fig. 4 se presentan los espectros XPS de los picos de Fe $2p_{3/2}$, Zr $3d_{5/2}$ y O1s para un recubrimiento con una capa de circonia. Se utilizan estos picos porque son los más intensos y existe mucha información reportada para estos. La posición del pico de Fe $2p_{3/2}$ (Fig. 4a) está en 710.6 eV, además tomando en cuenta la forma de este pico se concluye que se forma el compuesto Fe $_2$ O $_3$ [9, 10]. Los resultados del análisis con XPS indican que no hay ninguna evidencia de la existencia de Fe metálico. Para el caso del pico de Zr $3d_{5/2}$ mostrado en la Fig. 4b, la forma y posición (183 eV) indica que se forma el compuesto ZrO $_2$ [9, 11]. Finalmente, para el pico de O1s se observa que el máximo se encuentra en 530.6 eV, el cual corresponde al Fe $_2$ O $_3$ y ZrO $_2$ [12]; mientras que el hombro pequeño que se observa en aproximadamente 533.3 eV corresponde a la presencia de una cantidad pequeña de FeOOH [10]. Para el caso del Cr, observamos que la posición (576 eV obtenida) del espectro XPS general de la Fig. 3a del pico de Cr $2p_{3/2}$ corresponde a la formación del compuesto Cr $_2$ O $_3$ [9]. En la Fig. 5 se presentan los espectros XPS de los picos de Zr $3d_{5/2}$ y O1s para un recubrimiento con dos capas de circonia. Para el caso del recubrimiento con la doble capa, la forma y posición de los picos de Zr $3d_{5/2}$ y O1s indica que se forma principalmente en compuesto ZrO $_2$.

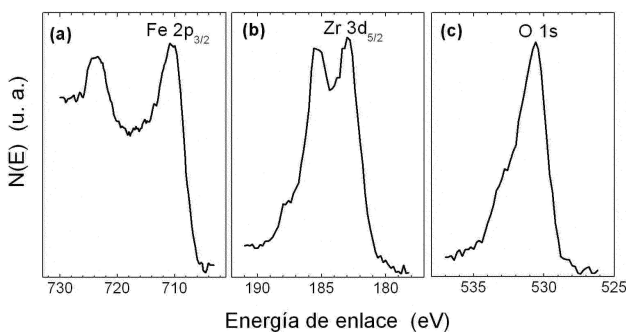


FIGURA 4. Espectros XPS de (a) Fe $2p_{3/2}$, (b) Zr $3d_{5/2}$ y (c) O1s para un recubrimiento con una capa de circonia.

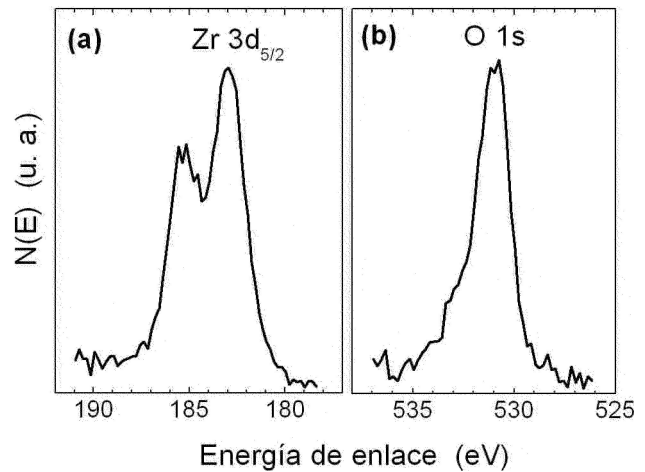


FIGURA 5. Espectros XPS de (a) Zr $3d_{5/2}$, (b) O1s para un recubrimiento con dos capas de circonia.

4. Conclusiones

1. Se encontró que en recubrimientos de circonia depositados mediante electroforesis se obtienen una estructura de grano fino y homogéneo.
2. Aunque el tratamiento térmico permite consolidar la estructura de la primera capa del recubrimiento, la generación de esfuerzos térmicos durante las etapas de calentamiento y de enfriamiento ocasiona la aparición de zonas más delgadas, manteniéndose la superficie con un recubrimiento fino aún en estas zonas. Con la segunda capa del recubrimiento, se logra una mejor distribución de la película en toda la superficie, obteniéndose un mayor grosor del recubrimiento, el cual es evidente por la estructura de morfología densa mostrado en la imagen SEM. El microanálisis puntual y promedio por EDAX nos permitió confirmar la distribución homogénea del elemento zirconio en toda la superficie.
3. El análisis por XPS nos confirma la existencia de las especies oxidadas del acero, mezcladas en la primera capa con el recubrimiento de circonia. Mientras que, en la segunda capa, solo se observan las señales del zirconio y del oxígeno; ambos elementos se encuentran enlazados en forma de óxido, la segunda capa está constituida solamente por circonia. No se encuentran los óxidos de Cr y de Fe, ya que la primera capa forma una barrera e impide la formación de estos óxidos.

Agradecimientos

A la Coordinación de la Investigación Científica de la UMSNH, al Ing. Francisco Solorio, Wilian Cauch y O. Ceh por su soporte técnico. Este trabajo fue apoyado por CONACYT mediante el proyecto 38667-E.

-
1. R. Stevens, *An introduction to zirconia and zirconia materials* (Magnesium Elektron Ltd: London 1986).
 2. K. Tanake y T. Yamaguchi, *Catal. Today* **20** (1994) 185.
 3. R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi y P. Scardi, *Surf. Coat. Technol.* **89** (1997) 292.
 4. Jaeyun Moon, Hanshin Choi, Hyungjun Kim y Changhee Lee, *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002) 1.
 5. B. Ferrari y R. Moreno, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **37** (1998) 369.
 6. De Debnath y P.S. Nicholson, *J. Am. Cera. Soc.* **82** (1999) 3031.
 7. P. Sarkary P.S. Nicholson, *J. Am. Cera. Soc.* **79** (1996) 1997.
 8. I. Zhitomirsky y A. Petric, *J. Euro. Ceramic Soc.* **20** (2000) 2055.
 9. C.D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulden y G.E. Muilenberg (editor), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minesota, USA 1979).
 10. Shigeru Suzuki, Katsuyuki Yanagihara y Kichinosuke Hirokawa, *Surf. Interface Anal.* **30** (2000) 372.
 11. Byeong-Ok Cho, Sandy Lao, Lin Sha y Jane P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001) 2751.
 12. www.lasurface.com/Data_base/Neighbour/Aw_voisin.htm