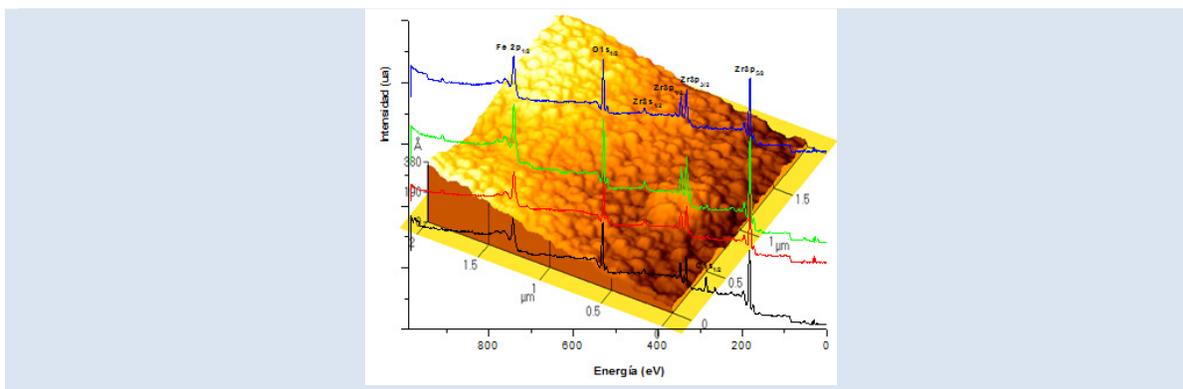


PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CIRCONIO POR ESPRAY PIRÓLISIS

Ivonne Cubillos^{1*}, Jhon Jairo Olaya², Manuel Bethencourt³, Gustavo Cifredo⁴, Jose Francisco Marco⁵

1: Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. 2: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. 3: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas. Cádiz- España. 4: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Cádiz- España. 5: Instituto de Química- Física de Rocasolano, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) Serrano 119 28006 Madrid, España

* e-mail: gcubillos@unal.edu.co



RESUMEN

Se produjeron y caracterizaron películas de óxido de zirconio sobre siete sustratos diferentes: vidrio, silicio (100) y cinco tipos de acero inoxidable AISI 304, 304LS, 316L, 321 y 2205. Los recubrimientos fueron depositados por el método de espray pirólisis ultrasónico y se analizó el efecto de algunas variables de depósito, tales como temperatura del sustrato, relación de flujos de arrastre/dirección y tiempo de depósito. Las fases depositadas se identificaron mediante difracción de rayos X y la morfología por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. El análisis de fases del acero y del recubrimiento se realizó mediante refinamiento Rietveld, y la composición química a partir de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. Los resultados muestran películas homogéneas, con alta reproducibilidad en la estructura cristalina tetragonal y estabilidad en el tiempo. Los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 316L presentaron la mayor orientación en el plano (101), mientras que en los otros sustratos la orientación fue mixta.

Palabras Claves: acero inoxidable, zircona, espray pirólisis, microestructura.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM OXIDE COATINGS BY SPRAY PYROLYSIS

ABSTRACT

On this work were grown and characterized thin films of zirconium oxide on seven different substrates: common glass, silicon (100) and stainless steel AISI 304, 304LS, 316L, 321 y 2205. The coatings were deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique and the effect of some deposit variables was analyzed. Some of the variables were: substrate temperature, the flow ratio of impact and drag, and deposition time. Deposited phases identification was carried out by X-ray diffraction scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The phase analysis of steel and coating was performed by Rietveld refinement and surface chemical analysis performed by X-ray Photoelectron Spectroscopy. The results show homogeneous films, with high reproducibility in the tetragonal crystalline structure and shows stability over time. The coatings deposited on 316L steel showed a higher orientation in the plane (101), while the other substrates show mixed orientation.

Keywords: stainless steel, zircona, spray pyrolysis, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas empleadas para modificar la superficie de los materiales son una excelente alternativa para proteger materiales básicos contra fenómenos de degradación como desgaste, fatiga y corrosión. En la actualidad la síntesis de materiales cerámicos es de especial interés en metalurgia, microelectrónica, fotónica y optoelectrónica, por sus buenas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas [1-2]. Ello se explica porque la relación superficie/volumen de las películas delgadas, genera propiedades substancialmente diferentes a las del material masivo, las cuales se encuentran directamente asociados con la naturaleza del enlace químico de la capa delgada, su microestructura y morfología [3].

Dependiendo de las condiciones de síntesis y de la temperatura a la que se realice el proceso, la circona se puede presentar en tres formas polimórficas: monoclinica a temperatura ambiente, tetragonal a temperaturas superiores a 1170 °C y cúbica por encima de 2370 °C [4]. La fase tetragonal puede ser estabilizada a temperatura ambiente reemplazando los iones Zr^{4+} por cationes de menor valencia tales como Y^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} y Zn^{2+} [2], que al integrarse a la estructura cristalina de la circona, generan vacantes de oxígeno dentro de la misma, favoreciendo la formación de una solución sólida estable termodinámicamente. Se ha demostrado que la transformación de fase tetragonal a monoclinica también puede ser controlada cuando el tamaño de partícula es inferior a 1.0 μm [5].

El óxido de zirconio es un candidato prometedor como material funcional. Su estructura cristalina le confiere propiedades deseables como resistencia mecánica, capacidad refractaria y alta estabilidad química, lo que hace de él un material con amplia gama de aplicaciones tanto estructurales, como funcionales. Se emplea en la industria de rodamientos y herramientas de corte por su alta resistencia a la abrasión [6]. En la elaboración de sensores de oxígeno, pilas de combustible y piezo-eléctricos, es de especial interés cuando se generan vacantes de oxígeno dentro de la estructura cristalina al intercambiar iones Zr^{4+} por cationes de valencia inferior [7]; ello incrementa el coeficiente de difusión de anión óxido, aumentando la conductividad iónica y es esta una de las razones por las que la circona, ha llegado a ser considerada como sustituto de la sílice en microelectrónica por

sus valores de banda de energía [8-10].

En la industria nuclear por su resistencia a altas temperaturas, la circona es usada como barrera térmica en la elaboración de recubrimientos sobre metales y por último, su alta inercia química hace de ella un excelente candidato en la industria de los recubrimientos en ambientes en los que los mejores aceros inoxidable pueden fallar, tal es el caso de las aplicaciones biomédicas [11,12], en las que los recubrimientos de zircona depositados sobre acero inoxidable confieren al sustrato propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión muy superiores a las del acero desnudo. Sin embargo, el problema de estabilidad de la fase tetragonal y como consecuencia de ello, el incremento de volumen en su transición a zircona monoclinica, continúa siendo un problema por resolver [13-15]. M. Anglada y colaboradores [14,15] han realizado estudios de degradación hidrotermal de zircona estabilizada con Ytría al 3%M (3Y-TZP), demostrando que incluso durante el proceso de esterilización de implantes a 134°C y una presión de vapor de agua de 2 bar, se genera reducción de las propiedades mecánicas superficiales en tiempos de degradación cortos (5h) y en las propiedades mecánicas de volumen para tiempos largos (60h), generando microgrietas en la superficie. Temperaturas de degradación cercanas a 100°C también han sido reportadas por otros autores [16]. No obstante, sus propiedades deseables tales como su alta capacidad de óseo integración y la fuerte bioactividad de la zircona para aplicación en implantes orales frente a otros materiales, hacen de ella un material en constante investigación [17].

La investigación en la producción de circona depositada sobre diferentes sustratos, es de especial interés por la versatilidad del material de acuerdo a su uso: sobre silicio en aplicaciones electrónicas [8,18,19], sobre vidrio por sus propiedades ópticas [9,10] y sobre metales para mejorar la resistencia a la corrosión [20,21]. Más interesante aún, es el conseguir depositar un material cerámico estable sobre sustratos diferentes, por un método sencillo y económico que pueda ser escalado a nivel industrial. El proceso de rocío pirolítico es una técnica que podría satisfacer estas necesidades.

Mediante rocío pirolítico o espray pirólisis, se descompone térmicamente un soluto disuelto transportado por una corriente de gas que puede ser inerte o reactiva, al tocar un sustrato caliente. La

transformación química se produce cuando el precursor se deposita sobre la superficie del sustrato, o puede realizarse mediante calentamiento posterior al rocío [5]. Una vez que el precursor se difunde sobre la superficie caliente, el solvente se evapora y el producto de la descomposición química interacciona con el sustrato. La formación de la película depende del tamaño de la gota, de la reacción y de la evaporación del disolvente. La condición ideal para la preparación de la película se presenta cuando la gota se aproxima a la superficie del sustrato caliente, justo antes de que el disolvente sea eliminado por completo [22].

Dependiendo de cómo se lleve a cabo la nebulización, el proceso puede ser neumático o ultrasónico. En el primer caso, la disolución antes de ser transportada se mezcla con aire a presión, forzándola a pasar a través de un pequeño agujero que produce un chorro de finas gotas. En el segundo caso, la disolución del precursor se atomiza con un nebulizador ultrasónico, que garantiza un tamaño de gota más uniforme que el clásico sistema de atomización por presión neumática. La energía de excitación sónica es la que determina el tamaño de la gota y por tanto reduce las variables del proceso, aumentando la reproducibilidad de los resultados obtenidos [8].

La técnica de *espray pirólisis* se caracteriza por su eficacia en la obtención de una amplia gama de recubrimientos sobre diferentes sustratos, por ser de fácil operación, escalabilidad a nivel industrial y porque el proceso es de bajo costo en cuanto a infraestructura y reactivos. Adicionalmente, el uso de la atomización nebulizada mediante ultrasonido permite obtener recubrimientos con tamaños de partícula apropiados para estabilizar la fase tetragonal en recubrimientos a base de circoná [9].

Si bien la técnica de *espray pirólisis* requiere poca infraestructura, es fácil de implementar y permite obtener recubrimientos altamente homogéneos y reproducibles, los materiales depositados mediante éste proceso son muy susceptibles a variaciones en el flujo, la temperatura, la concentración del precursor, el tipo de sustrato sobre el que se deposita y el tiempo de depósito. Es por ello que en este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la estandarización de la técnica *espray pirólisis ultrasónico (UPS)* para establecer las mejores condiciones de depósito de películas de circoná estabilizada con Ytria.

Se seleccionaron dos tipos de sustratos diferentes: metálico y cerámico. Como metal se empleó acero inoxidable con cinco composiciones diferentes, con el objetivo de evaluar si variaciones en la composición química del mismo se ven reflejadas en la estructura y morfología del recubrimiento depositado. Como material cerámico, se empleó silicio (100) y vidrio común. El silicio es un sustrato orientado que permite verificar si hay crecimiento epitaxial inducido por el sustrato y un sustrato amorfo como el vidrio, para evaluar cambios en la estructura cristalina inducidos por la superficie del sustrato.

Se controlaron diferentes variables de depósito: concentración del precursor, flujo de dirección (F_d), flujo de arrastre (F_a), tiempo de depósito y temperatura del sustrato y se evaluó la influencia de cada una de ellas en la estructura cristalina del recubrimiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Condiciones de depósito

2.1.1 Preparación de los sustratos

Se emplearon siete sustratos: vidrio como sustrato amorfo, obleas de silicio (100) como sustrato orientado y cinco tipos de probetas de acero inoxidable AISI 304, 304LS, 316L, 321 y 2205. La composición de los aceros se determinó por espectrometría de chispa (Tabla 1). Los aceros de 2,0 x 2,0 cm de área, se pulieron con paños de SiC de 80, 120, 240, 400, 600 y 1500 grit y se dio acabado especular con alúmina de 2,0 μm en suspensión acuosa al 50%. Para retirar las impurezas orgánicas previo al depósito, las muestras se lavaron con ultrasonidos por 3 min, en tres solventes con diferente polaridad: dicloroetano, acetona e isopropanol.

Las piezas de vidrio de 1,5 x 2,0 cm se lavaron con una disolución de jabón líquido durante 2 h empleando un equipo de ultrasonidos. Posteriormente se lavaron con agua corriente repetidas veces hasta retirar los residuos de jabón, y con agua destilada durante una hora, realizando cambios de agua cada 10 minutos. Se dejaron en reposo en mezcla sulfocrómica durante dos días con el fin de retirar residuos orgánicos y posteriormente se realizaron varios lavados con agua. Por último cada vidrio se lavó con agua des-ionizada, se secó con aire y se lavó con isopropanol previo al

depósito de circona, empleando un baño de ultrasonidos.

Los sustratos de silicio, se lavaron por 3 minutos

para retirar las impurezas orgánicas, con los tres solventes orgánicos ya comentados en la limpieza de las probetas de acero.

Tabla 1. Composición nominal (%) de los aceros inoxidables 304, 304LS, 2205, 321 y 316L.

AISI	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	% Mo	% Cu	% Co	% Ti	% Fe	% N
	X10 ⁻¹	X10 ⁻¹	X10 ⁻¹	X10 ⁻⁰	X10 ⁻⁰	X10 ⁻¹	X10 ⁻¹	X10 ⁻¹	X10 ⁻²	X10	X10 ⁻¹
304	0,47	3,94	17,80	18,82	8,38	3,07	2,34	1,10	0,44	6,96	0,42
304LS	0,22	3,13	2,22	18,90	8,31	3,07	0,67	3,10	0,44	7,12	1,03
2205	0,24	4,45	13,70	23,02	5,70	31,00	0,36	0,36	1,40	6,59	1,36
321	0,25	6,10	16,30	17,71	9,45	2,81	3,03	1,68	32,10	6,92	2,3
316L	0,18	4,29	17,40	17,33	10,97	25,70	2,74	1,17	2,50	6,62	0,41

Tabla 2. Condiciones de depósito de circona por espray pirolisis.

Temperatura K	573	623	673	698	733	773	873
	Fd= 0,70 L/min		Fa= 3,00 L/min			Zr(IV) 0,025M	
Flujo de arrastre (Fa) L/min	4,00	2,00	3,00	2,50	3,00	3,00	
Flujo de dirección (Fd) L/min	0,60	0,70	0,70	0,80	0,80	0,90	
	Temperatura 733K				Zr(IV) 0,025M		

Tiempo de depósito= 30 minutos

2.1.2 Preparación de las disoluciones

Las disoluciones del precursor se prepararon a partir de acetyl acetato de zirconio (IV) - nitrato de Ytrio (III): Zr(C₅H₇O₂)₄ - Y(NO₃)₃·6H₂O de Sigma-Aldrich Chemicals sólido, en las siguientes concentraciones de zirconio (IV): (1) 0,15M, (2) 0,10M (3) 0,01M, (4) 0,015M, (5) 0,025M y (6) 0,050M; nitrato de ytrio [Y(NO₃)₃·6H₂O] en una concentración de 7,0 x 10⁻³ M Y, se empleó como disolvente metanol del 99,9% de pureza.

El aerosol se generó mediante un nebulizador operado a 256 MHz y el transporte se realizó con aire comprimido que pasó previamente por una unidad de limpieza de partículas y humedad. Las condiciones de depósito se estandarizaron variando la concentración de la disolución, la relación de flujos de arrastre/ dirección, el tiempo de depósito y la temperatura del sustrato (Tabla 2).

Se trabajaron siete temperaturas de depósito, manteniendo constante la concentración de la solución (Zr) 0,025M/(Y)7,0X10⁻³ M, un tiempo de depósito de 30 min, flujo de arrastre 3,0 L/min y flujo de dirección 0,7 L/min. Estos valores de flujos están seleccionados de acuerdo a la investigación previa de García y colaboradores [23-24]. En la estandarización de los flujos (Fa y Fd) se empleó la

misma concentración de solución y temperatura de depósito.

2.2 Caracterización de las películas

El análisis cristalográfico de los recubrimientos se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo X-pert Pro Panalytical en el modo Bragg-Brentano, K_α del cobre λ=1.540998 Å°, intensidad de corriente de 49 mA y una diferencia de potencial de 45 KV. La morfología del recubrimiento se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM), en un FEI Quanta 200 operando a 30 KV y en un microscopio de fuerza atómica (AFM) Autoprobe CP Park Scientific Instrumens en un área de 2,0 μm² a una velocidad de 1,0 Hz, usando el modo de no contacto. El espesor se determinó en un perfilómetro tipo DEKTAK II.

La determinación de la composición se realizó mediante espectroscopía de dispersión de rayos X y el análisis químico de la superficie mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10. Los espectros se registraron bajo un vacío inferior a 1·10⁻⁸ mbar, empleando radiación Mg K_α (hν=1253.6 eV) y una energía de paso constante (PE, Pass Energy) de 50 eV. La escala de energías de ligadura se calibró tomando como referencia el

pico C 1s a 284.6 eV de la capa de contaminación adventicia. El error en la determinación de las energías de enlace es de +/- 0,2 eV. Las concentraciones atómicas relativas se calcularon usando factores de sensibilidad atómica tabulados [25]. La determinación de las fases presentes tanto en el sustrato como en la película se realizó con el programa EVA de Socabim, usando la base de datos ICDD PDF-2 y se confirmó mediante refinamiento Rietveld con el programa Fullprof [26]. El análisis de los patrones de difracción de rayos X mediante este método permitió superar el inconveniente que supone el solapamiento de picos de difracción que presentan los distintos compuestos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Acero inoxidable

Para estandarizar las condiciones óptimas de depósito de circona sobre acero inoxidable, inicialmente se determinó la concentración más apropiada de precursor partiendo de condiciones de temperatura y flujo previamente reportadas en literatura [23,24]. Una vez establecida la concentración de precursor y manteniendo constantes las condiciones de flujo, se depositó circona en un rango de temperatura de 350° a 600°C, seleccionado de acuerdo a la temperatura de transformación del acetyl acetato de zirconio a circona. Establecida la temperatura óptima de cristalización, la temperatura y la concentración de precursor, se determinó la relación de flujos de arrastre y dirección.

En la determinación de la concentración óptima de precursor, se empleó una relación de flujos arrastre/dirección (Fa/Fd) 3,0/0,7 L/min, previamente empleados por García y colaboradores [23,24]. Se encontró que para valores de concentración inferiores a 0,025M (Zr)/7,0X10⁻³ M (Y), el recubrimiento depositado se caracterizó por ser poroso y con un espesor inferior a 100 nm. Concentraciones superiores, no favorecen la adherencia de la circona sobre el sustrato, formándose circona amorfa en polvo, que es arrastrada por la corriente de aire antes de fijarse sobre la superficie. La baja adherencia de la circona para concentraciones mayores de soluto, estaría relacionada con la solubilidad del soluto, que al encontrarse cerca de su concentración de saturación precipita de la disolución antes de difundir sobre la superficie del sustrato [18]. La concentración más

apropiada para producir el recubrimiento fue (Zr) 0,025M/(Y)7,0X10⁻³ M, con una relación inicial de flujos de arrastre/dirección (Fa/Fd) 3,0/0,7 L/min, que se ajustan bien a los resultados obtenidos por García y colaboradores [23,24].

La optimización de la temperatura para la síntesis de recubrimientos de circona se realizó sobre AISI 316L variando la temperatura en un rango de 300° a 600 °C. Los valores se seleccionaron de acuerdo a la temperatura de descomposición del acetyl acetato de zirconio, que como se puede apreciar en el análisis termogravimétrico de la Figura 1 se inicia a 205°C. En la misma figura, se observan dos zonas claramente diferenciadas, la primera entre 176° y 246°C, corresponde a una rápida pérdida de peso de aproximadamente el 50% la cual está acompañada de un fuerte pico exotérmico a 205°C, que puede ser atribuido a la descomposición del acetyl acetato de zirconio en óxido. Esta descomposición finaliza a 500°C en donde aparece un segundo pico exotérmico de menor intensidad que correspondería a la descomposición de los hidratos del óxido.

En condiciones de flujo y concentración de solución constante, se encontró que las películas depositadas entre 300° y 400 °C, presentan baja adherencia sobre el sustrato. A 400°C la energía del sustrato no es suficiente para favorecer el crecimiento de un material cristalino y se deposita circona amorfa, lo que coincide con los resultados reportados previamente por Peshev y colaboradores [27]. En el rango de 425° a 600 °C, el incremento de temperatura favorece el desarrollo de estructura cristalina, y la energía de los átomos adsorbidos es óptima para que se lleve a cabo la interacción circona-sustrato mejorando la adherencia y favoreciendo la formación de un recubrimiento compacto en éste rango de temperatura.

Los espectros DRX de los recubrimientos de circona sobre AISI 316L en función de la temperatura de depósito, se presentan en la Figura 2. De 425° a 600°C se observa el crecimiento predominante de circona policristalina con estructura tetragonal (ZrO₂(t)). A 600 °C el incremento de temperatura desestabiliza la fase tetragonal y aparece simultáneamente circona monoclinica (ZrO₂(m)). Se observa también que a 460°C la relación de área de los picos (101) y (110) de la fase ZrO₂(t) es el triple que a temperaturas superiores, tal como se evidencia en la Tabla 3 a partir de la relación de áreas relativas de los planos (101) y (110) de circona

tetragonal a cada temperatura. Esta tabla se construyó normalizando el área bajo la curva de cada uno de los planos de circonita con respecto al plano (311) de la fase $\text{FeCr}_{0.29}\text{Ni}_{0.16}\text{C}_{0.06}$ de la austenita, que no presenta cambios apreciables en el rango de temperatura estudiado. En los espectros de

$\text{ZrO}_2(\text{t})$ masivo la relación entre los mismos planos es aproximadamente de 1,7 a 2,5 (JPDS 00-014-0534 y 00-002-0733), siendo este último valor próximo a nuestros valores tabulados a 500 y 600 C. Cabe inferir entonces algún tipo de orientación preferente en la muestra de 460 C.

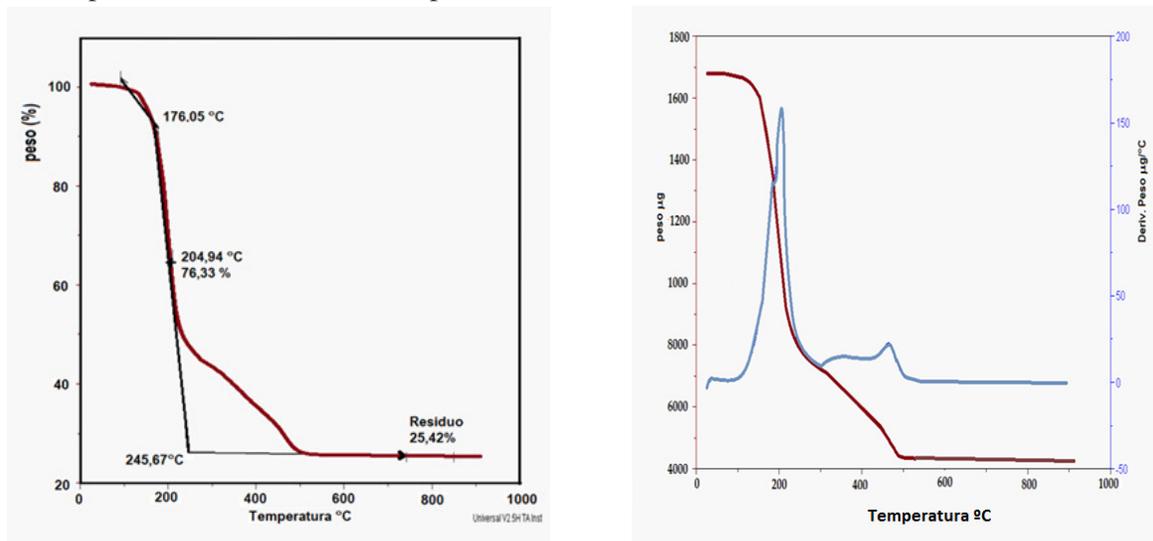


Figura 1. Análisis termogravimétrico acetilacetato de zirconio en aire, 5°C/min.

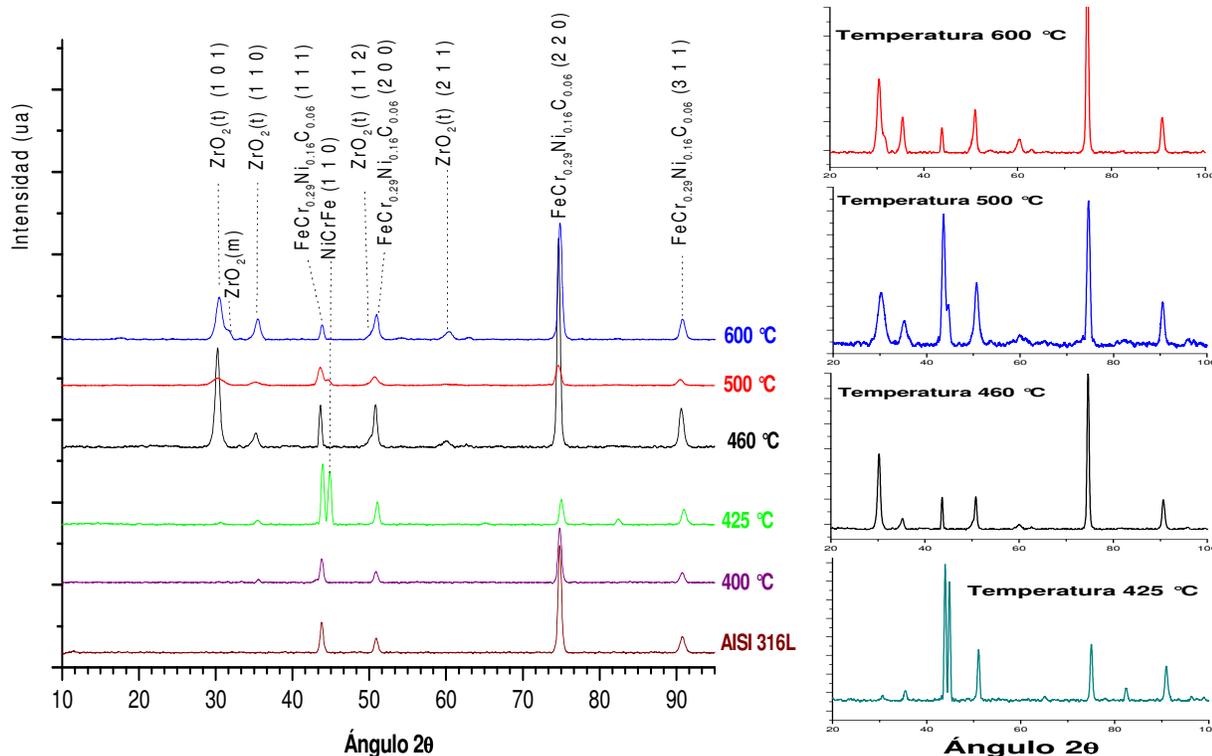


Figura 2. Espectro de difracción de rayos X de películas de ZrO_2 sobre acero inoxidable AISI 316L a diferente temperatura de depósito.

Tabla 3. Determinación de la orientación preferente circona tetragonal depositada por espray pirolisis.

Temperatura °C	Área relativa (AR)		Relación AR(101)/AR(110)
	Plano (101)	Plano (110)	
425	121,1	241,5	0,5
460	5376,3	502,1	10,7
500	1022,3	316,2	3,2
600	3037,4	1003,9	3,0

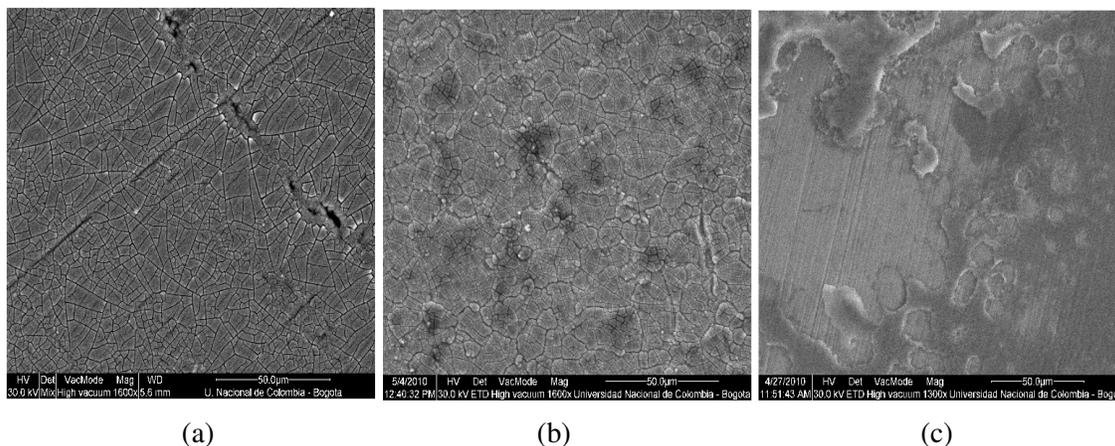


Figura 3. Microscopía electrónica de barrido de ZrO_{2t} depositada sobre acero inoxidable (a) 425 °C (b) 460 °C (c) 600 °C. Tiempo de depósito 30 min, Fa/Fd 4.2.

Es de anotar que por encima de 400°C el calentamiento y la presencia de oxígeno en la corriente de arrastre favorecen la oxidación del sustrato, como se puede apreciar por la presencia de magnetita a $2\theta = 46$.

A partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la Figura 3, se observan diferencias en la morfología de los recubrimientos a las temperaturas de mayor cristalización de la zircona. A 425 °C (Figura 3a), la superficie del recubrimiento presenta poros y microgrietas. El incremento de temperatura a 460°C, favorece la formación de un recubrimiento más compacto y menos poroso (3b). Y por último, a 600 °C (3c), se observan zonas sin recubrimiento, debido posiblemente a que la gran diferencia de temperatura entre el solución nebulizada y el sustrato, incrementa la velocidad de evaporación del solvente y favorece la formación de burbujas que al romperse dejan sitios de sustrato desnudo [23].

En la Figura 4, se presentan los difractogramas de RX para circona depositada a diferentes tiempos

sobre AISI 316L. Se observa que para tiempos inferiores a 40 min no aparecen cambios significativos en la estructura cristalina. Sin embargo, si el tiempo de depósito es superior a 50 min, aparecen regiones en la película donde la circona se deposita en forma de polvo amorfo, lo que puede estar directamente relacionado con el incremento de los esfuerzos residuales que reducen las fuerzas de unión responsables de la adherencia sustrato-recubrimiento [27].

Una vez establecida la concentración óptima de solución, la temperatura de 460 °C y un tiempo de depósito de 30 min, se estudió la influencia de la relación de flujos más apropiada para el depósito de circona. El termino flujo de arrastre se refiere a la velocidad con la que una corriente de aire transporta la solución precursora de acetil acetato de zirconio desde la zona donde es nebulizado el precursor, hasta la campana en donde una segunda corriente de aire lo direcciona para que impacte a mayor velocidad sobre el sustrato caliente. Un esquema del montaje se puede apreciar en la Figura 5.

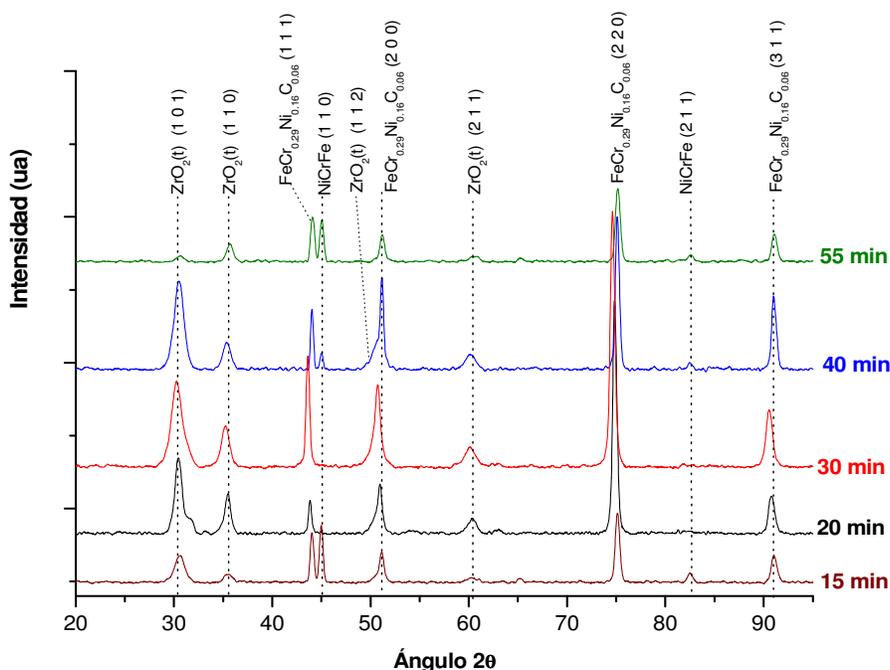


Figura 4. Espectros de difracción de rayos X de $ZrO_2(t)$ depositada a diferentes tiempos de depósito sobre AISI 316L a $460\text{ }^\circ\text{C}$. Fa/Fd 4.2.

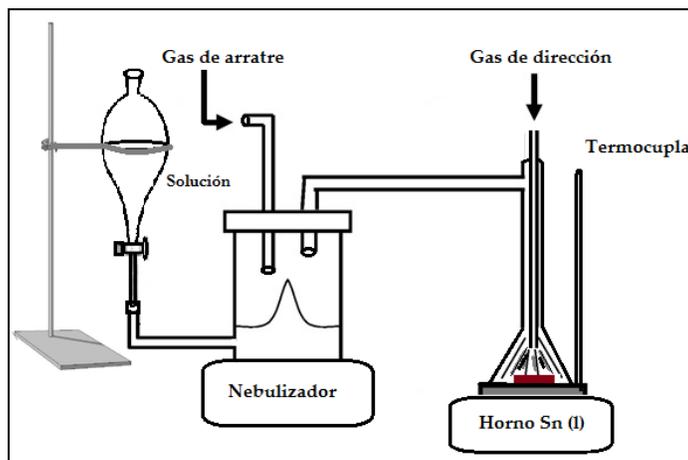


Figura 5. Esquema del montaje empleado en el proceso de espray pirólisis.

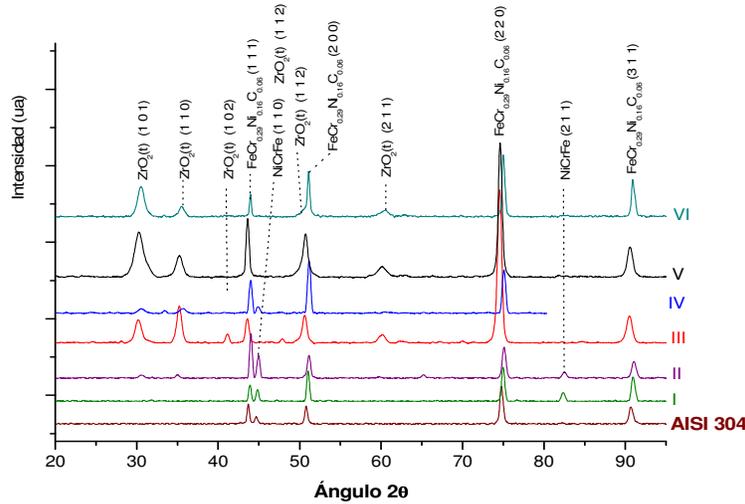
En los espectros de difracción de rayos X que aparecen en la Figura 6, se presenta la influencia de la variación de la razón de flujos sobre los sustratos AISI 304 y 316L. Dentro de los resultados de esta investigación se encontró que manteniendo el Fa en un rango de 25 a 30 L/min y Fd entre 0,60 a 0,90 L/min se obtiene la fase policristalina $ZrO_2(t)$. Flujos de dirección inferiores a 0,60 o superiores a 0,90 L/min depositan circonita amorfa con baja adherencia al sustrato. Manteniendo la relación de flujos Fa/Fd con valores cercanos a 4,0 se favorece la producción de circonita tetragonal policristalina

con buena adherencia al sustrato; sin embargo, si Fa/Fd es cercana a 3,0 se forma un depósito pobre, con baja adherencia y si Fa/Fd es inferior a 2,5 y superior a 5,0 no hay formación de circonita cristalina, ni adherencia al sustrato.

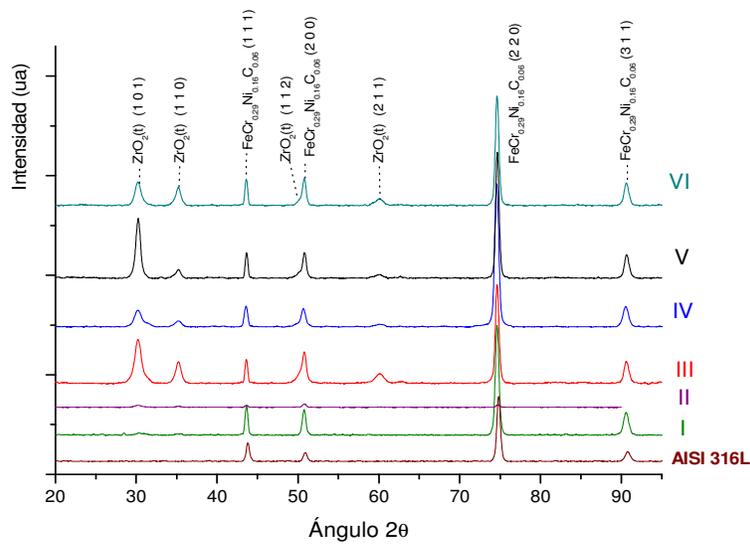
En la misma figura, se aprecia una orientación preferencial mixta en todos los recubrimientos. En el acero 304 se presenta sobre el plano (101) para las relaciones de flujo V y VI, mientras que para III el crecimiento es preferencial sobre el plano (110). Sobre acero 316L la orientación es preferencial sobre el plano (101). Sin embargo, la mejor

cristalización de circona tetragonal en los dos tipos de acero se da para la relación de flujo V Fa/Fd 3,8 y la orientación preferencial es la misma en los dos tipos de acero. Los resultados muestran que la relación de flujos no ejerce influencia en el crecimiento preferencial de la circona en un

determinado plano cristalográfico, dado que mediante el método de spray pirólisis las moléculas impactan la superficie del sustrato con diferente energía y la densidad atómica planar de ZrO₂ es la misma en cualquiera de las dos direcciones (101) y (110) [28].



(a)



(b)

Fa/Fd L/min	I	II	III	IV	V	VI
	4,0/0,6	2,0/0,7	3,0/0,7	2,5/0,8	3,0/0,8	3,0/0,9
Fa/Fd	6,7	2,9	4,3	3,1	3,8	3,3

Figura 6. Influencia de la relación de flujo de arrastre/dirección (Fa/Fd) en la formación de ZrO₂ cristalina (a) sobre AISI 304 (b) sobre AISI 316L. Temperatura 460 °C, tiempo de depósito 30 min.

Los recubrimientos obtenidos con un Fa de 2,5 a 3,0 L/min y Fd de 0,7 a 0,9 L/min, se caracterizaron por ser cristalinos y con buena adherencia a la superficie del sustrato. Sin embargo, se observan diferencias morfológicas en la superficie dependientes de la relación de flujo, como se puede apreciar en la Figura 7. En 7a, la muestra depositada con una relación Fa/Fd de 3,0/0,7 se caracteriza por la formación de una microestructura con microgrietas. En b y c, los depósitos realizados con Fa de 2,5 o

3,0 L/min y el mismo Fd 0,8L/min, se caracterizan por ser homogéneos, sin presencia de microgrietas; sin embargo, para el mismo flujo de arrastre e incrementando Fd a (0,9 L/min) aparecen microporos. El incremento en el flujo de dirección, posiblemente reduce el tiempo de contacto para que se presente la interacción de la ZrO_2 con el sustrato, lo que hace que algunas partículas de circona se desprendan de la superficie dejando sitios no recubiertos [23].

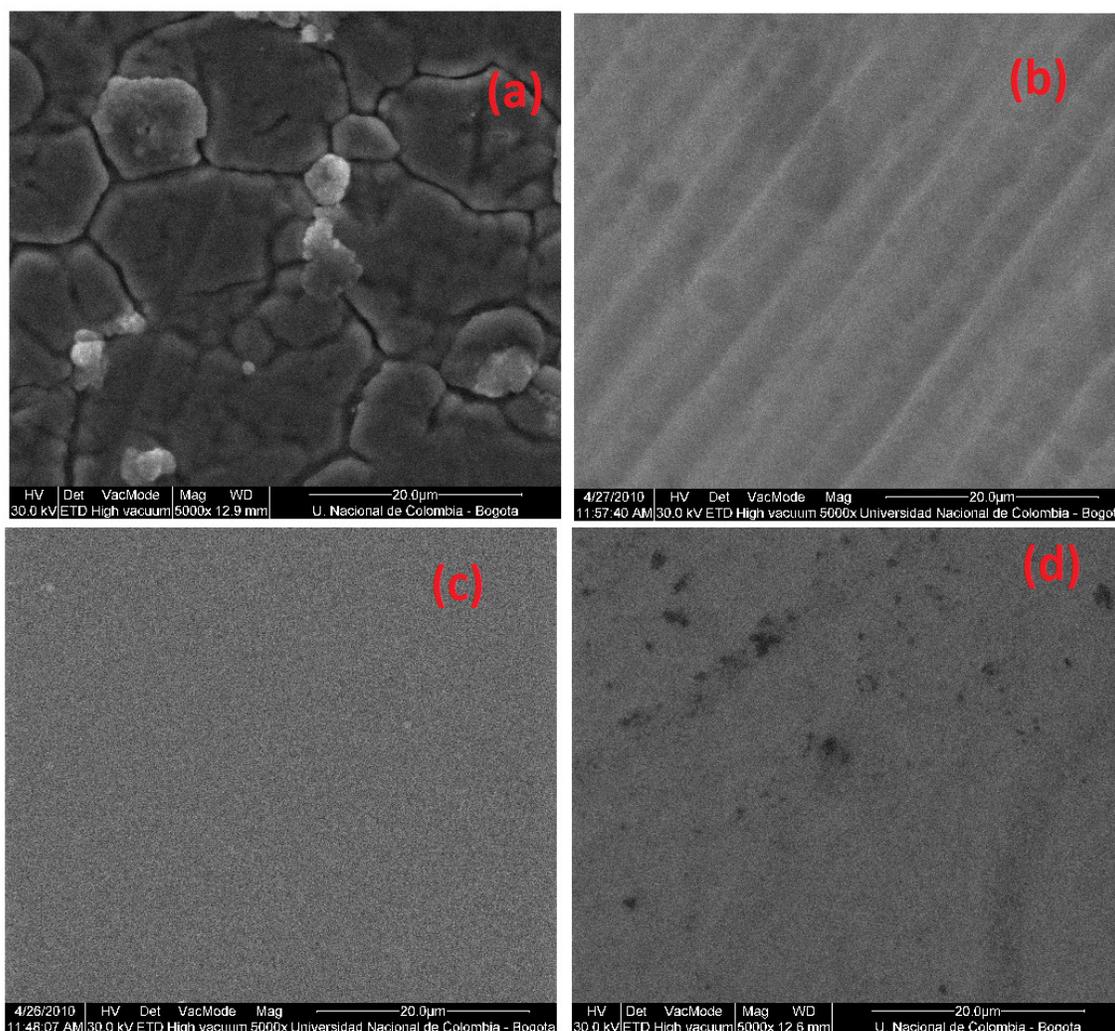


Figura 7. Micrografías de ZrO_2 sobre acero inoxidable depositado a diferentes relaciones de flujo (a) Fa/Fd 3,0/0,7 (b) Fa/Fd 2,5/0,8 (c) Fa/Fd 3,0/0,8 (d) Fa/Fd 3,0/0,9. Tiempo de depósito 30 min y temperatura de 460 °C.

En general, si el proceso de depósito se produce con un flujo bajo, la energía liberada cuando la molécula impacta la superficie no es suficiente para producir la unión de las moléculas de circona al sustrato. Por

otra parte, flujos muy altos generan el desprendimiento de la película dejando poros en el recubrimiento. La energía no es lo suficientemente alta para permitir una determinada orientación y el

proceso conduce a un material policristalino. Este efecto se ve incrementado por el hecho que el spray impacta al sustrato de forma perpendicular, lo que conduce a diferentes orientaciones en el mismo.

Se determinó entonces, que el flujo de arrastre apropiado para éste sistema es de 3,0 L/min y el de dirección de 0,8L/min.

De esta forma quedaron establecidas las condiciones óptimas para el depósito de recubrimientos de circonita tetragonal sobre los aceros inoxidable AISI304 y 316L, en las mismas condiciones experimentales: temperatura 460 °C, flujo de arrastre de 3,0 L/min, flujo de dirección de 0,8 L/min, concentración de la solución (Zr) 0,025M/(Y)7,0X10⁻³ M y un tiempo de 30 min de depósito. En estas condiciones se obtuvo recubrimientos con un espesor promedio obtenido por perfilometría de 300 a 400 nm (Figura 8) sobre cinco aceros de composición química diferente y dos sustratos no metálicos, uno amorfo (vidrio) y uno orientado (obleas de silicio (100)). Los aceros AISI 321 y 316L tienen una composición química similar, excepto en el contenido de titanio; los aceros 304 y 304 LS se diferencian en el contenido de carbono y manganeso; 304 tiene una concentración de carbono dos veces superior a los restantes del grupo y el 2205 es el que presenta el mayor contenido de molibdeno y cromo (Tabla 1). En la Figura 9, a partir de los espectros de RX se puede observar que sobre cada uno de los sustratos en las condiciones de depósito estandarizadas crece circonita tetragonal policristalina y se presenta orientación preferencial en cualquiera de los dos planos (100) o (110). La composición química del sustrato no ejerce influencia alguna en la estructura cristalina del recubrimiento, ni en una determinada orientación preferente sobre uno de los planos ya relacionados para la circonita.

Por otra parte, se conoce que la estabilidad de la estructura tetragonal es de gran importancia de acuerdo a la aplicación que se le da a la pieza recubierta, ya que el cambio de fase tetragonal a monoclinica va acompañado de un incremento de volumen del 5% que genera grietas en el recubrimiento dejando expuesta la superficie del sustrato [22]. En materiales de uso dental, por ejemplo, la baja estabilidad de la circonita tetragonal y en consecuencia su transformación en circonita monoclinica genera grietas no deseadas. El problema surge porque los granos de la película se

ven limitados por sus vecinos circundantes y por tanto no pueden experimentar expansión o contracción sin la aparición de microgrietas [23]. Esto conduce a la generación de esfuerzos debidos a los cambios de volumen / forma, asociados con la transformación de la fase tetragonal a monoclinica. Adicionalmente, en un cuerpo sólido estas tensiones pueden ser concentradas por defectos locales, lo que conduciría al deterioro de la pieza. Teniendo en cuenta que la transformación de fase de ZrO₂(t) a ZrO₂(m) es un proceso auto catalítico que se propaga rápidamente a través de todo el material [23], se realizó un estudio de estabilidad de la estructura cristalina tetragonal sobre los aceros inoxidable a diferentes tiempos, en las condiciones controladas: humedad relativa promedio 71%, temperatura 18°C y presión atmosférica de 562 mmHg. El objetivo era verificar si se desestabiliza la fase tetragonal, generándose la fase termodinámicamente más estable a temperatura ambiente, que es la circonita monoclinica. Por otra parte la presencia de circonita sobre la superficie del sustrato podría inducir procesos de oxidación en el acero, ya que es conocido el uso de la misma como catalizador en procesos de oxidación [29,30]. Los DRX de las películas de ZrO₂(t) depositadas sobre AISI 316L se registraron durante dos años y se presentan en la Figura 10 los obtenidos a los 6, 12 y 24 meses. Se encontró que la estructura cristalina después de dos años es predominantemente circonita tetragonal, pero al cabo de un año aparecen indicios evidentes de circonita monoclinica.

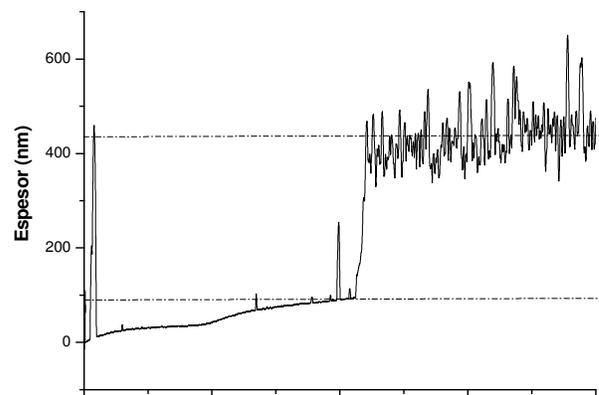


Figura 8. Determinación del espesor de un recubrimiento de circonita depositado sobre silicio (100) por perfilometría. Condiciones de depósito: Temperatura 460 °C, tiempo 30min, Fa/Fd 3,0/0,8L/min.

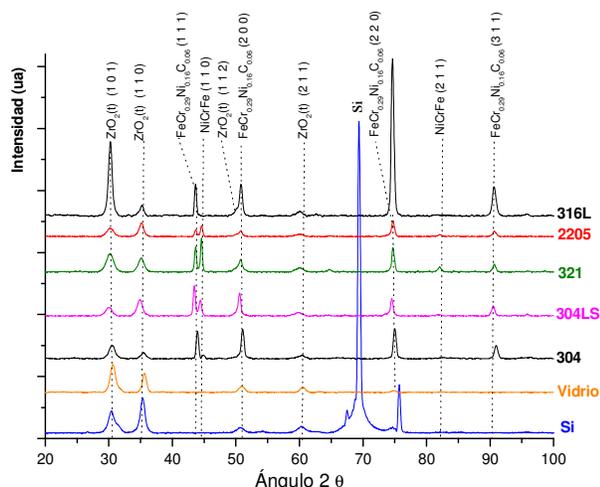


Figura 9. Espectros de difracción de rayos X de ZrO_2 depositada sobre siete sustratos diferentes: silicio, vidrio, AISI 304, 304LS, 321, 2205 Y 316LS. Temperatura 460 °C, tiempo 30 min, Fa/Fd 3,0/0,8.

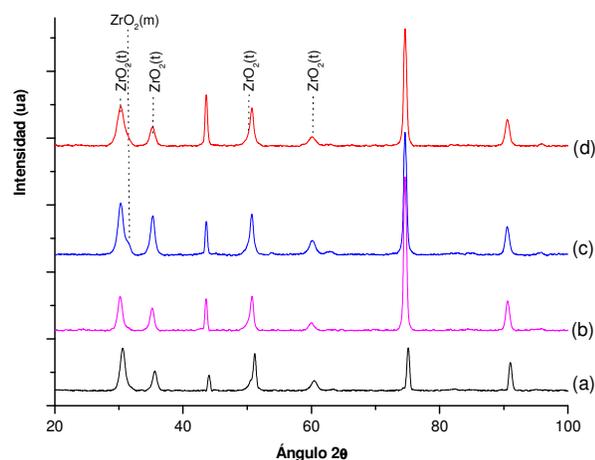


Figura 10. Estabilidad de la estructura cristalina de $ZrO_2(t)$ después de dos años al depósito del recubrimiento (a) inicial (b) 6 meses (c) 12 meses (d) 24 meses.

En la Figura 11 se presenta la morfología mediante microscopía de fuerza atómica de los recubrimientos depositados sobre los tres tipos de sustrato diferentes: vidrio, silicio y acero inoxidable. Se observa una morfología compacta con un tamaño de partícula promedio de 125 a 167 Å y una rugosidad promedio de 485 Å. Teniendo en cuenta las condiciones de depósito, se espera la formación de una microestructura columnar zona T, de acuerdo al modelo de zonas de Thorton y colaboradores [31].

La evolución de una microestructura muy similar sobre tres tipos de sustrato, dos cristalinos (acero y

Si (100) y un sustrato amorfo (vidrio), es un buen indicio de que la estructura del recubrimiento está fuertemente influenciada por las condiciones de depósito [32], en este caso por el flujo y la temperatura del sustrato. Ya en las Figuras 3 y 7 se demostró mediante microscopía electrónica de barrido, como estos dos parámetros condicionan la morfología del recubrimiento.

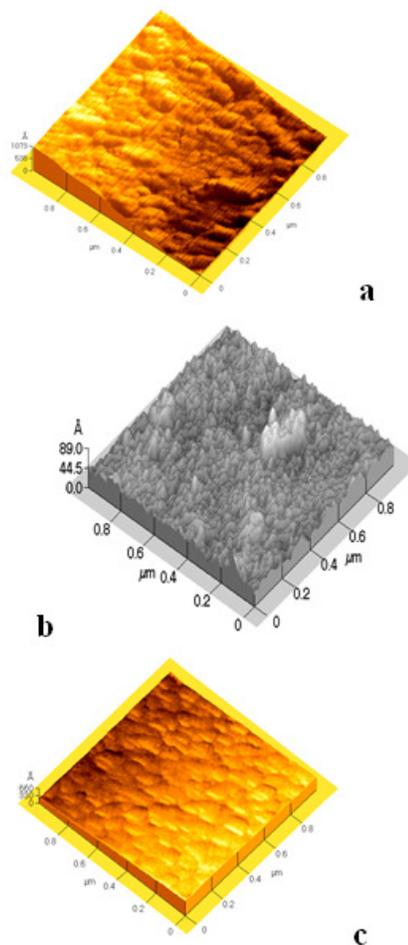


Figura 11. Microscopía de fuerza atómica para ZrO_2 depositada por espray pirólisis sobre: (a) acero inoxidable, (b) vidrio común y (c) silicio.

Resultados similares se encontraron en otras investigaciones para películas que se caracterizan por presentar crecimiento columnar [23,27,32]. Peshev y colaboradores [27], depositan circona por el mismo método a partir de una solución de oxalato de zirconio en un rango de temperatura de 600° a 900°C. Ellos encuentran que la microestructura y la densidad de la película están fuertemente influenciadas por la temperatura a la que se realiza

el depósito. García y colaboradores [23,24] depositaron Ceria y YSZ por el mismo método, mostrando cambios microestructurales de las películas directamente relacionados con la porosidad de las mismas en función de la temperatura y del flujo con el que es transportado el aerosol, así como bajo contenido de microgrietas sobre la superficie cuando el depósito se realiza a bajas temperaturas (400°-475°C).

para una muestra de circonita depositada sobre acero 316L. La comparación entre el espectro inicial y el obtenido después de realizar varias limpiezas mediante sputtering con Ar⁺ *in situ* con tiempos de 15, 50 y 70 min, revela la homogeneidad química en la muestra, a medida que se avanza hacia el sustrato. La señal de carbono posiblemente es generada por el CO₂ atmosférico y su intensidad disminuye a medida que incrementa el tiempo de sputtering.

En la Figura 12 se aprecia el espectro XPS general

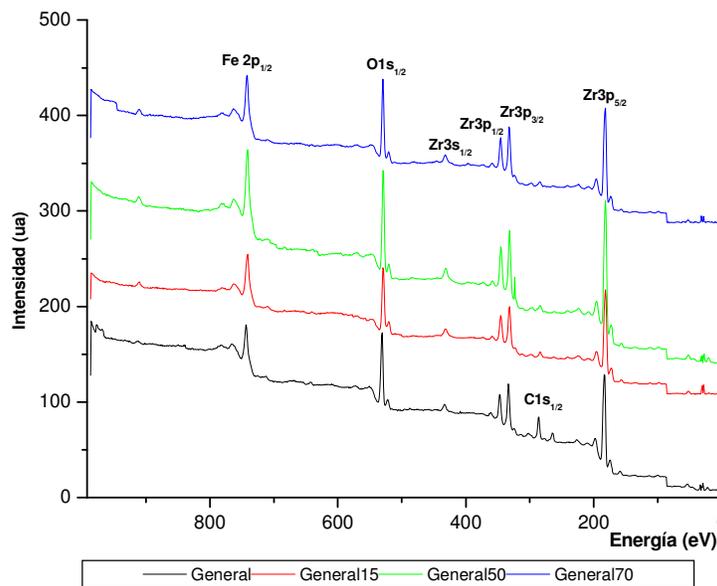


Figura 12. Espectro XPS general de ZrO₂ (t) inicial y después de limpiar la superficie mediante sputtering de 15, 50 y 70 minutos.

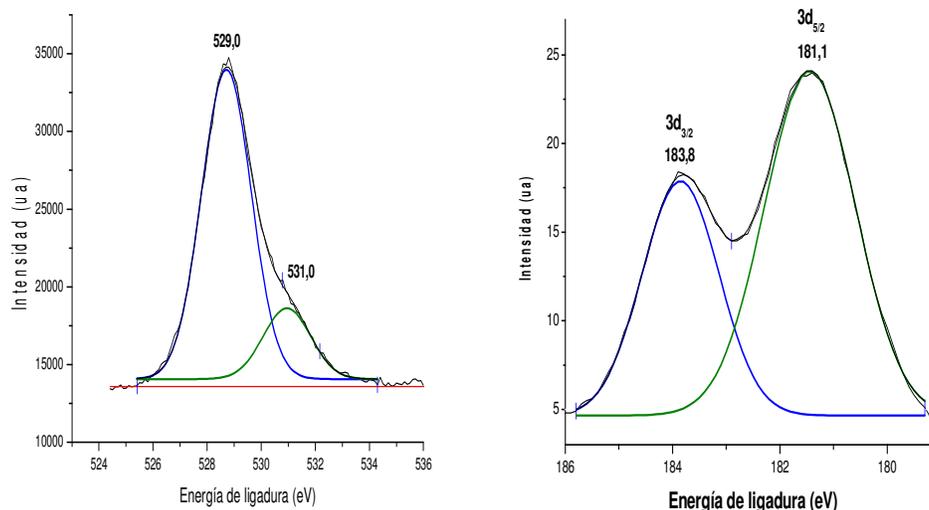


Figura 13. Espectro XPS de la señal de O_{1s} y Zr_{3d} en ZrO₂ (t) obtenida por spray pirólisis sobre AISI 316L.

En la Figura 12 se muestra el análisis de la señal Zr_{3d} en alta resolución sobre el sustrato AISI 316L. Se puede observar un doblete localizado en 181.1 eV con dos componentes spin-orbital $3d_{5/2}$ a 181,1 eV y $3d_{3/2}$ a 183,8 eV separadas por 2,7 eV y con una relación de intensidades $3d_{5/2}/3d_{3/2}$ de 10:7, que corresponde a la especie Zr (IV). Sin embargo, la energía de enlace (BE) inferior en 1,7 eV con relación a la circona pura, estaría directamente relacionada por las interacciones existentes entre el recubrimiento y el sustrato, indicando que la BE de Zr^{4+} presente en la circona del recubrimiento es inferior a la del óxido puro por el efecto que ejerce la nube electrónica del sustrato metálico [33]. La separación orbital 3d es mayor en la circona depositada en comparación con la circona en su forma pura que se caracteriza por tener una BE de 182 eV.

La diferencia en la energía de enlace de la circona presente en la superficie modificada, respecto al óxido puro, también podría estar relacionado con la formación de especies Zr(IV) enlazadas a especies más atrayentes de electrones ocasionando un desplazamiento mayor en la BE [33]. Una posibilidad es la presencia de hidrógeno asociado al oxígeno, tal y como se ha mostrado con Zr, en donde se sugiere la formación de grupos OH⁻ asociados al zirconio, cuya energía de enlace es de 183 eV. Estos resultados se corroboran al considerar que la señal alrededor de 531 eV ha sido asociada con especies hidroxilo sobre la superficie [34]. Finalmente la señal para el O_{1s} a 531,0 se asocia bien al enlace Zr-O.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizó circona (t) policristalina parcialmente estabilizada con yttria sobre siete sustratos diferentes: cinco aceros inoxidable con diferente composición química, un sustrato amorfo (vidrio) y un sustrato orientado Si (100). Sobre los tres tipos de sustrato: metálico, cerámico amorfo y cerámico direccionado, crece circona tetragonal policristalina en las condiciones de depósito optimizadas en la presente investigación.

Se realizó un estudio sistemático para evaluar la influencia de las condiciones de depósito en la estructura cristalina y morfología superficial del recubrimiento sobre acero inoxidable. Los resultados obtenidos muestran que la temperatura determina el tipo de estructura cristalina. Por debajo

de 400°C se deposita circona amorfa, en el rango de 425 a 500°C circona tetragonal policristalina y a 600°C están presentes tanto la fase tetragonal, como la monoclinica.

La temperatura y la razón de flujos no ejercen ninguna influencia en la orientación preferencial del recubrimiento, pero si determinan la morfología superficial del mismo.

Los resultados muestran que las películas depositadas con relaciones de flujo cercanas a 4,0, tiempos de 20 a 40 min y temperaturas de 425° a 600 °C se caracterizan por ser cristalinas, con una adecuada adherencia al sustrato y ser estables después de dos años de depósito en condiciones controladas de temperatura, humedad y presión. Sobre vidrio y AISI 316L la circona policristalina crece de forma posiblemente epitaxial sobre el sustrato, lo que se manifiesta en un mayor desarrollo del pico (101) de la fase de circona tetragonal, mientras que en los otros sustratos este fenómeno es menor.

Los recubrimientos obtenidos sobre los diferentes sustratos se caracterizaron por ser de baja rugosidad y bajo tamaño de partícula.

Por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se confirmó la composición de la película como ZrO_2 y a medida que se hace un *depth profile* la composición se mantiene desde la superficie hacia el sustrato. Los grupos OH⁻ solo aparecen en la superficie.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen a la Fundación Banco de la República de Colombia y a la Dirección de Investigación Sede Bogotá (DIB) de la Universidad Nacional de Colombia, por la financiación de la presente investigación.

6. REFERENCIAS

- [1]. Hembram K, Duttab G, Waghmareb U, Rao M. *Physica B*. 2007; 399: 21–26.
- [2]. Legorreta F, Gonzaga V, De Grave E, Peigney A, Barnabe A and Laurent C. *Materials Research Bulletin*. 44; 2009: 1301–1311.
- [3]. Albella, J.M. Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid, España. 2003.
- [4]. Quan R, Yang D, Yan J, Li W, Wu X and Wang H. *Materials Science and Engineering*. 2009; C 29: 253–260

- [5]. Chang S, and Doong R. J. Phys. Chem. B. 2004; 108: 18098-18103.
- [6]. Mehrotra, P y Billman, E. Patente de invención. ES 2 018 417. 1991.
- [7]. Espitia I, Orozco H, Bartolo, P and Contreras M. Surface & Coatings Technology. 2008; 203: 1301-1311.
- [8]. Choi, J, Mao, Y and Chang, J. Development of hafnium based high-k materials—A review. Materials Science and Engineering R. 72; 2011: 97-136.
- [9]. Yang, H, Ouyang, J, Zhang, X, Wang, N, Du, C. Journal of Alloys and Compounds. 2008; 458: 474-478.
- [10]. Andrade E, Ramirez E, Alonso A, Rocha M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2008; 266: 2433-2436.
- [11]. Samanipour F, Bayati M, Golestani F, Zargar H, Troczynski T and Mirhabibi A. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2011; 86: 14-20.
- [12]. Quan R, Yang D, Yan J, Li W, Wu X and Wang H. Materials Science and Engineering. 2009; C 29: 253-260.
- [13]. Chevalier J, Loh J, Gremillard L, Meille S and Adolphson E. Acta Biomaterialia. 2011; 7: 2986-2993.
- [14]. De Armas S, Marro F, Jiménez E, Anglada M. Estudio por nanoindentación de 3Y-TZP envejecida por degradación hidrotérmica. XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. Aránzazu-Guipúzcoa. 2010.
- [15]. De Armas S, Marro F, Jiménez E, Mestra A and Anglada M. Materials Science and Engineering. 2009; 5:012013.
- [16]. Lugh V and Sergio V. Dental materials. 2010; 26:807-820.
- [17]. Stefanic M, Krnel K, Pribosic I, Kosmac T. Applied Surface Science. 2012. Artículo in press. Revisión febrero de 2012.
- [18]. Chang S, and Doong R. J. Phys. Chem. B. 2004; 108: 18098-18103.
- [19]. Freiman, G, Barboux, P, Perrière, J, Giannakopoulos, K. Thin Solid Films. 2009; 517: 2670-2674.
- [20]. Yeh, T, Chien, Y, Wang, B, Horng, Corrosion Science. 2008; 50: 2327-2337
- [21]. Kosacki, I, Rouleau, C, Becher, P, Bentley, J, and Lowndes, D. Solid State Ionics. 2005; 176: 1319-1326.
- [22]. Song Y, Tsai S, Chen C, Tseng T, Tsai C, Chen J, and Yao Y. J. Am. Ceram. Soc. 2004; 87 (10): 1864-1871.
- [23]. García M, Ortiz A, Bizarro M, Peña J, Cruz F, Aguilar M and Alonso J. J. Am. Ceram. Soc. 2009; 93: 155-161.
- [24]. García M, Peña J, Ortiz A, Santana G, Fandiño F, Bizarro M, Cruz J, Alonso M. Solid State Ionics. 2008; 179: 243-249.
- [25]. www.uksaf.org/data/sfactors.html. Database of Empirically Derived Atomic Sensitivity Factors For XPS.
- [26]. Rodríguez J. Physica B: Physics of Condensed Matter. 1993; 192: 55-69.
- [27]. Peshev P, Stambolova I, Vassilev S, Stefanov P, Blaskov V, Starbova K, Starbov N. Materials Science and Engineering. 2003; B97: 106-110.
- [28]. Tisza M. Physical metallurgy for engineers. ASM International and Freund publishing house Ltd, USA, 2002: p65-70.
- [29]. Huang H, Li W, Liu H. Catalysis Today. Artículo in press, junio 23 de 2011.
- [30]. Atribak I, Guillen N, Bueno A, Garcia A. Applied Surface Science. 2010; 256: 7706-7712.
- [31]. Petrov I. P, Barna, L, Hultman and J. Greene. J. Vac. Sci. Technol. A. 2003; 21: 117.
- [32]. Patil P. Materials Chemistry and Physics. 1999; 59: 185-198.
- [33]. Signore M, Rizzo A, Mirengi L, Tagliente M and Cappello A. Thin Solid Films. , 2007; 515: 6798-6804.
- [34]. Rizzo A, Signore M, Mirengi L and Di Luccio T. Thin Solid Films. 2009; 517 (21): 5956-5964.