

Preparación de recubrimientos multicapa de base zirconia por vía sol-gel; caracterización microestructural y mecánica

R. Caruso*, F. Plá**, A.D. Parralejo** y F. Guiberteau**

Resumen En ocasiones, no es necesario sustituir completamente un material para una determinada aplicación, sino que bastaría con mejorar sus propiedades superficiales (resistencia a erosión y corrosión, propiedades eléctricas, ópticas, etc.). La protección superficial mediante recubrimientos cerámicos puede ser la solución de muchos problemas prácticos, por lo que su estudio y desarrollo constituye un área de gran interés tecnológico. Una de las rutas más interesantes para obtener películas delgadas de óxido sobre diferentes sustratos es la vía sol-gel. En este trabajo, nuestro interés se centra en la protección de sustratos metálicos mediante recubrimientos sol-gel de base zirconia depositados por inmersión (*dip-coating*). Las soluciones sol-gel se obtuvieron mediante la hidrólisis de n-propóxido de zirconio en propanol con ácido nítrico. El método de fabricación propuesto permite la obtención de recubrimientos multicapa libres de grietas y con espesores en el rango 200-3000 nm. Se presentan los resultados de un estudio de caracterización microestructural y mecánica, éste último mediante ensayos de ultramicrodureza Berkovich.

Palabras clave Sol-Gel. Recubrimiento. ZrO_2 . Inmersión. Espesor. Propiedades mecánicas.

Multilayer coatings preparation of zirconia-based by sol-gel route; microstructural and mechanical characterisation

Abstract Frequently, the total substitution of a specific material for a certain application can be avoided by improving their surface properties (resistance to erosion and corrosion, electric properties, etc.). In particular, surface protection with ceramic coatings can be the solution of many practical problems. For this reason, the development of new ceramics coatings is a research area of technological interest. Sol-gel is a very interesting route to obtain oxide thin films on different substrates. In this work, our interest is centred on the protection of metallic substrates by using sol-gel zirconia coatings. The precursor sol-gel solution was obtained by hydrolysis of zirconium n-propoxide in propanol and nitric acid. We developed a routine fabrication of free cracks multilayer dip-coatings, with total thickness in the range 200-3000 nm. A microstructural and mechanical characterisation, by using Berkovich ultramicrohardness tests, will be presented.

Keywords Sol-Gel. Coating. ZrO_2 . Dip-coating. Thickness. Mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

En numerosas aplicaciones tecnológicas los materiales operan bajo condiciones muy extremas (altas temperaturas, elevadas presiones, ambientes químicamente agresivos, etc.) que pueden provocar su deterioro. Desde hace algunas décadas, se vienen realizando grandes esfuerzos encaminados al diseño de nuevos materiales que soporten estas condicio-

nes tan adversas. A este respecto, los materiales cerámicos constituyen una alternativa excelente debido a sus interesantes propiedades físico-químicas: estabilidad a altas temperaturas, gran resistencia a la corrosión y erosión, inercia química, etc. Sin embargo, en numerosas ocasiones es suficiente mejorar las propiedades superficiales de un material para una determinada aplicación en lugar de sustituirlo completamente. El empleo de

(*) Instituto de Física Rosario (UNR-CONICET). Avda. 27 de Febrero 2210 bis. 2000 Rosario (Argentina).

(**) Dpto. de Electrónica e Ingeniería Electromecánica. ETSI industriales. Universidad de Extremadura. Avda. de Elvás 2/n 06071 Badajoz (España).

recubrimientos cerámicos para la protección superficial de materiales metálicos es una solución que se utiliza para resolver muchos problemas prácticos. Por esta razón, el estudio y desarrollo de técnicas para la obtención de recubrimientos constituye un área de gran interés tecnológico. La variedad de recubrimientos cerámicos en estudio es muy amplia, siendo los compuestos de mayor interés el SiC y Si₃N₄, así como los óxidos ZrO₂, SiO₂, TiO₂ y Al₂O₃^[1 y 2].

Existen diferentes procedimientos para la fabricación de recubrimientos cerámicos, entre los que destacaremos la técnica CVD (*chemical vapor deposition*), PVD (*physical vapor deposition*), proyección térmica (*plasma sprayed*), pulverización catódica (*sputtering*), sol-gel, etc. La vía sol-gel es una de las alternativas más interesantes para obtener películas delgadas^[3 y 4] mediante diferentes procedimientos de depósito (pulverización, *spin-coating*, inmersión, etc)^[5 y 6]. El método de inmersión (*dip-coating*) presenta algunas ventajas, como, por ejemplo, la posibilidad de recubrir grandes superficies, la simplicidad del equipamiento necesario y su reducido coste.

El diseño controlado de películas sol-gel de base zirconia (ZrO₂) constituye un reto de gran importancia tecnológica debido a las interesantes propiedades físico-químicas de estos materiales, así como a las ventajas, ya mencionadas, que tiene la propia metodología sol-gel^[7]. Si bien la bibliografía existente sobre el tema es abundante, la diversidad de factores que influyen en el proceso plantea aún numerosos interrogantes. Este escenario demanda un mayor control de los parámetros que determinan la efectividad de estos recubrimientos, en particular de su espesor y porosidad.

En el presente trabajo, nuestro interés se centra en la caracterización de recubrimientos multicapa sol-gel de base zirconia, depositados sobre acero inoxidable (AISI 310) por inmersión.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Las soluciones precursoras fueron preparadas mediante la agitación de una mezcla de n-propóxido de circonio (ZNP), propanol (PrOH) y ácido nítrico, en atmósfera de nitrógeno para evitar la precipitación de hidróxidos. Para obtener recubrimientos de ZrO₂-(3 % molar)Y₂O₃, las soluciones precursoras fueron mezcladas con una segunda solución de acetato de itrio disuelto en PrOH y HNO₃. Al cabo de 1 h, se añadió agua manteniendo la agitación durante 10 h más. La relación mo-

lar ZNP/PrOH/H₂O/HNO₃ de la solución final fue 1/15/5/1.

Los sustratos se pulieron, previamente, (hasta 1 μm) y se limpiaron en baño ultrasónico con etanol. Finalmente, se calentaron a 300 °C durante 30 min.

Tras la etapa de depósito, las películas se secan durante 1 h a 100 °C y se trataron térmicamente a 800 °C durante 2 h. Los recubrimientos multicapa se obtuvieron repitiendo el proceso anterior. En todos los casos, se utilizaron velocidades de extracción adecuadas para obtener recubrimientos libres de grietas y de espesor aproximado 200 nm.

Para determinar las proporciones de las diferentes fases (cúbica, tetragonal, y monoclinica) se realizaron experimentos de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de polvo PW-1800 con radiación de Cu Kα (λ=1.54183 Å) y monocromador de grafito. El rango de barrido 2θ seleccionado fue de 20 a 95° con un paso de 0,05° y tiempo de contaje 5 s por paso.

Para estimar el espesor de las películas se ha utilizado un espectrómetro de emisión óptica marca Leco (SA-2000). Que nos permite la obtención del perfil en profundidad de Fe. La estimación del espesor del recubrimiento se basa en asumir que la interfase metal/cerámico corresponde a un contenido en Fe igual al 50 % del valor correspondiente al sustrato metálico.

Para caracterizar la respuesta mecánica de los recubrimientos se han realizado ensayos de ultramicrodureza Berkovich. Estos ensayos consisten en la aplicación de una carga (< 1N) sobre la superficie del material problema, utilizando para ello un indentador en forma de pirámide de base triangular. El equipo nos permite el registro de la carga aplicada, *P*, frente a la profundidad de penetración del indentador, *h*, durante el ciclo completo de carga y descarga. En la figura 1 se ilustra una curva de indentación típica correspondiente a un material elasto-plástico. A partir de dicha curva es posible obtener la dureza, *H*, y el módulo elástico, *E*,⁽⁸⁾.

En el presente estudio tan sólo se pretende efectuar un análisis de tipo cualitativo sobre la mejora que el recubrimiento supone en las propiedades mecánicas de la superficie, por lo que nos bastará la comparación entre la curvas correspondiente al sustrato metálico con las obtenidas tras depositar un determinado número de capas. Como referencia, también se incluye la curva de indentación correspondiente a una muestra de zirconia masiva (*E*= 190 GPa y *H* = 13 GPa).

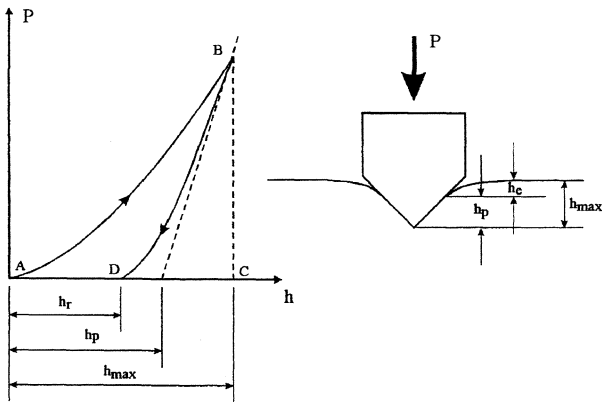


Figura 1. Curva de indentación típica de materiales con respuesta elástico-plástica.

Figure 1. Typical indentation load-displacement curve for elastic-plastic materials.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra el espectro de difracción correspondiente a un recubrimiento de 10 capas y su correspondiente refinamiento por el método de Rietveld. Los picos señalados con A corresponden a la fase austenita del sustrato, mientras que todos los restantes a zirconia cúbica del recubrimiento. Estos resultados son ciertamente sorprendentes, teniendo en cuenta que la concentración de itria (3 mol %) sugiere la obtención de zirconia tetrago-

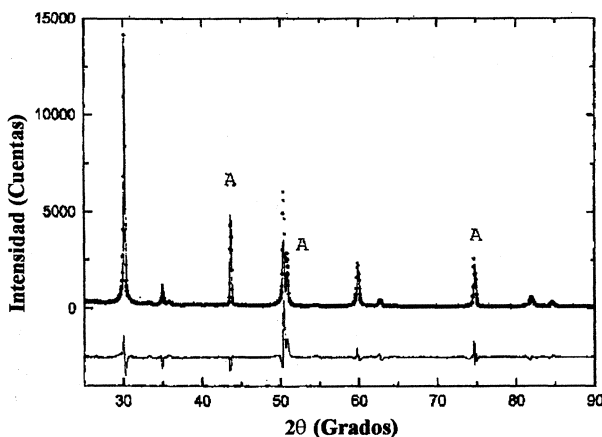


Figura 2. Espectro de difracción correspondiente a un recubrimiento de 10 capas de zirconia sobre AISI 310. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas sólidas al modelo calculado por el método de Rietveld. La diferencia entre ambos es mostrada en la parte inferior de la gráfica.

Figure 2. XRD pattern of a 10 layers zirconia coating on AISI 310. Points represent the experimental data and solid line the calculate from model by using the Rietveld method. The difference plot is shown at bottom.

Rev. Metal. Madrid 37 (2001)

313

nal^[9 y 10]. Sin embargo, la predicción de las posibles fases basada exclusivamente en la concentración de dopante nos parece demasiado simplista para el caso de películas delgadas obtenidas por vía sol-gel. Efectivamente, en el proceso sol-gel, las velocidades a las que se producen las reacciones de hidrólisis y condensación dependen de todos los componentes que intervienen en el proceso de síntesis, así como de otros factores. Las velocidades relativas de estas reacciones determinan la microestructura final y, por ello, las propiedades de los materiales obtenidos^[11 y 12]. En consecuencia, la variedad de composiciones, condiciones experimentales y parámetros involucrados en el proceso, permiten la obtención de toda una gran diversidad de microestructuras difícilmente predecibles con argumentaciones tan simples.

A partir del diagrama de difracción y utilizando el método de Rietveld es posible realizar una estimación grosera del tamaño de cristalito que se sitúa en torno a 55 nm. También se ha podido detectar orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$.

En la figura 3 se muestran los perfiles en profundidad de Fe que nos han permitido estimar el espesor total de los recubrimientos con 7 capas (1.220 nm) y 10 capas (1.417 nm).

Como se ha mencionado anteriormente, tras un único tratamiento térmico a 800 °C durante 2 h el espesor de la película es de, aproximadamente, 250 nm y su porosidad 63 %. Sin embargo, en el recubrimiento multicapa tan sólo la última película ha estado sometida a este tratamiento. Las restantes capas han sufrido mas de un tratamiento térmico, por lo que cabe esperar que tanto

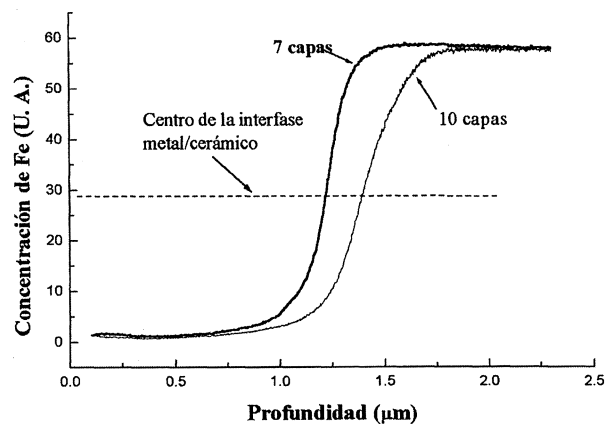


Figura 3. Perfiles en profundidad de Fe para el acero AISI 310 recubierto con 7 y 10 capas.

Figure 3. Depth profiling of Fe for AISI 310 coated with 7 and 10 layers.

su espesor como su porosidad final sean inferiores a los valores mencionados. Este simple razonamiento justifica los valores de espesor indicados y, además, nos permite obtener la porosidad media del recubrimiento con 7 capas (45 %) y 10 capas (35 %).

En cuanto a los ensayos mecánicos, en la figura 4 se muestran las curvas de indentación correspondientes al sustrato desnudo (S) y recubierto con 7 capas (C_7) y 10 capas (C_{10}). Del análisis comparativo de estas curvas se hace evidente el aumento de la dureza superficial al aumentar el número de capas depositadas. También la inspección de la curva C_{10} sugiere que el sustrato metálico afecta a la respuesta mecánica del conjunto para cargas superiores a 20 mN, esto es a profundidades de penetración mayores a $0,2 \mu\text{m}$ (1/6 del espesor total del recubrimiento).

Al objeto de obtener una curva representativa de la respuesta mecánica del recubrimiento, se han efectuado ensayos comparativos a 20 mN en el sustrato desnudo, recubierto con 10 capas y también sobre una muestra monolítica de zirconia (Z) de distinta procedencia pero cuyas propiedades mecánicas son bien conocidas (Fig. 5). Los resultados obtenidos ilustran claramente que la curva S corresponde a un material metálico que exhibe gran plasticidad, como indica la profundidad de penetración y, especialmente, la escasa recuperación elástica en descarga. En cambio, la curva C_{10} es una curva típica de un material cerámico, con un gran porcentaje de recuperación elástica en descarga (del orden de 40-50 %). A su vez, la comparación entre las curvas C_{10} y Z nos indica que el

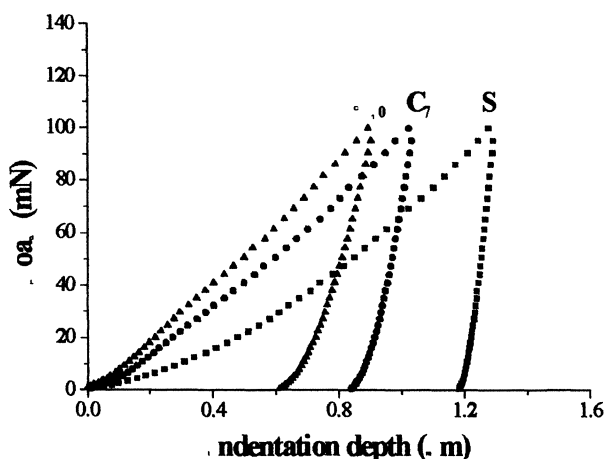


Figura 4. Curvas experimentales de indentación correspondientes al sustrato desnudo (S), recubierto con 7 capas (C_7) y con 10 capas (C_{10}).

Figure 4. Experimental indentation curves of the substrate (S), coated with 7 layers (C_7) and 10-layers (C_{10}).

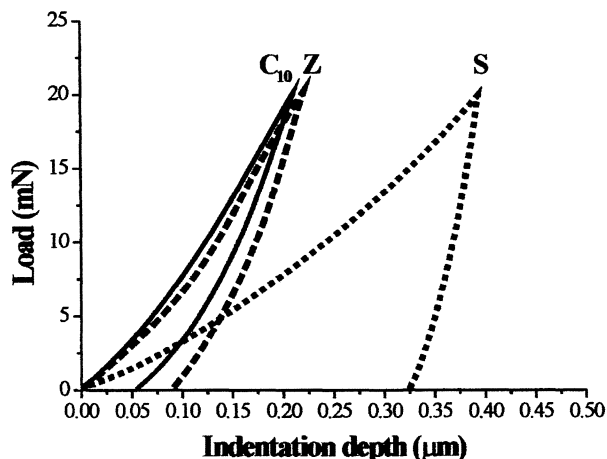


Figura 5. Curvas experimentales de indentación correspondientes al sustrato (S), masivo de zirconia denso (Z) y recubrimiento de 10 capas (C_{10}).

Figure 5. Indentation experimental curves of the substrate (S), full dense zirconia (Z) and 10-layers coating (C_{10}).

módulo elástico, E , y la dureza, H , del recubrimiento son, incluso, mayores que los correspondientes a la muestra masiva de zirconia.

Estos resultados son a todas luces sorprendentes, habida cuenta de que se trata de un recubrimiento con una porosidad media del 35 %. Una posible explicación para estos resultados podría ser el tamaño nanométrico de los granos. En este caso nuestros resultados sugieren la posibilidad de mejorar la respuesta mecánica del recubrimiento multicapa mediante tratamientos térmicos adicionales al objeto de conseguir la densificación total, si bien en este caso el tamaño de grano aumentaría. Todas estas cuestiones deberán ser objeto de estudio en trabajos futuros.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente a través de la CICYT (proyecto MAT1997-0562-C02-02) y de la Dirección General de Enseñanza Universitaria e Investigación, Consejería de Educación y Juventud, Junta de Extremadura (proyecto IPR98C016).

REFERENCIAS

- [1] K. PULKER, *Coating on glass*, Ed. Elsevier, 1984.
- [2] P. DE LIMA NETO, M. ATIK, L.A. AVACA y M.A. AEGERTER, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1 (1994) 177-184.
- [3] H. SCHMIDT, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, R. Reisfeld and C.K. Jorgensen (Eds.). Springer-Verlag, Berlin, 1992, p. 119.

- [4] S. SAKKA y T. YOKO, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, R. Reisfeld and C.K. Jorgensen (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1992, p. 90.
- [5] H. DISLICH, in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Specialty Shapes* L.C. Klein (Ed.), Noyes Publications, Park Ridge, 1988, p. 50.
- [6] R.B. PETTIT, C.S. ASHLEY, S.T. REED y C.J. BRINKER, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Specialty Shapes* L. C. Klein (Ed.), Noyes Publications, Park Ridge, 1988, p.80.
- [7] M. SHANE y M.I. MECARTNEY, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1537.
- [8] J.L. LOUBET, J.M. GEORGES y G. MEILLE, *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*. ASTM. STP 889. P. J. Blau and B. R. Lawn (Eds.) American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1986, p.72.
- [9] R. CARUSO *et al.*, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2594-2601.
- [10] M. SHANE y M.I. MECARTNEY, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1537.
- [11] B.E. YOLDAS, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1080-1086.
- [12] NOGAMI y K. NAGASAKA, *J. Non-Cryst. Solids* 109 (1989), 79-84.