

RECUBRIMIENTO DE VAINAS DE ZIRCALOY CON VIDRIO DE SILICE MEDIANTE LA TECNICA DE SOL-GEL PARA PROTECCION A LA OXIDACION.

O. de Sanctis, N. Pellegrini, L. Gomez

Laboratorio de Materiales Ceramicos,

Facultad de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad Nacional de Rosario,
Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario.

A los efectos de mejorar la resistencia a la corrosión del Zircaloy, se recubrieron vainas del mismo con sílice vítrea. La deposición se realizó por inmersión ("dip coating") en soluciones de Tetraetilortosilicato (TEOS) y posterior tratamiento de densificación a 500 °C. Se realizaron ensayos de oxidación, comparativos con vainas no recubiertas, encontrándose un efectivo aumento de la resistencia a la oxidación seca en las vainas recubiertas. Mediante XPS (Scanner) se estudió la interfaz recubrimiento-Zircaloy.

1. INTRODUCCION

Los recubrimientos de óxidos sobre distintos tipos de sustratos mediante la técnica Sol-Gel, usando soluciones de alcóxidos metálicos⁽¹⁾⁽²⁾, han sido un foco de atención en los últimos años debido a que permiten mejorar o cambiar las propiedades de los mismos. Su utilización como barrera protectora a la corrosión de superficies metálicas⁽³⁾ es reciente⁽⁴⁾ y promisoria.

2. TECNICA EXPERIMENTAL

Se preparó una solución de TEOS, alcohol etílico y agua con relaciones molares 1/4/4, usándose ácido clorhídrico y acético como catalizador de la hidrólisis del alcóxido. Luego de agitar una hora se agregó alcohol etílico hasta una relación molar 1/4/19.

Para tener una buena adherencia recubrimiento-superficie, primeramente las vainas (sin maquinado previo) fueron limpiadas en baño ultrasónico y activadas superficialmente⁽⁴⁾ en alcohol etílico durante 24 horas.

Las películas fueron depositadas por inmersión y extracción de los sustratos en condiciones estacionarias; de esta manera, los espesores de las películas fueron función de la velocidad de extracción⁽⁵⁾ y, además, de los parámetros intrínsecos de la solución (viscosidad, densidad y concentración).

Las vainas recubiertas fueron colocadas en estufa a 60°C durante 30 minutos para secar las películas depositadas. el tratamiento térmico para densificación total del recubrimiento fue hecho a atmósfera normal en horno hasta 500°C, con velocidad de

calentamiento de 10°C/min.

Simultáneamente se recubrieron portaobjetos de vidrio y láminas de acero inoxidable AISI 304, sobre los cuales se midieron los espesores de los recubrimientos con un interferómetro Sloan Angstrometer Model M-200.

Los ensayos de oxidación seca comparativos entre vainas desnudas y recubiertas, se hicieron según norma ASTM 654 (1977) a temperaturas de 350°C y atmósfera normal.

Se hizo un análisis cuali y cuantitativo de la interfaz Zircaloy-Recubrimiento, mediante espectrometría de fotoemisión de Rayos X (XPS-Scanner), con barridos en profundidad entre 50 y 1850 Å.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3-1. Calidad y Espesores de los Recubrimientos.

A través del análisis microscópico se observa una buena calidad del recubrimiento, libre de fisuras (fig.1). El espesor del recubrimiento medido sobre los portaobjetos de vidrio y láminas de acero inoxidable fue de (1000 ± 200) Å (fig.2).

Los recubrimientos sobre AISI 304 no experimentaron ninguna reducción apreciable del espesor para temperaturas de tratamiento de densificación mayores de 500°C (700°C), lo que indicaría que el recubrimiento no se contrae más, por lo que es lógico considerar que la densidad del recubrimiento de sílice, obtenido en nuestras condiciones de tratamiento, es próxima a la teórica, y se puede afirmar con certeza que los mismos están libres de porosidad abierta.

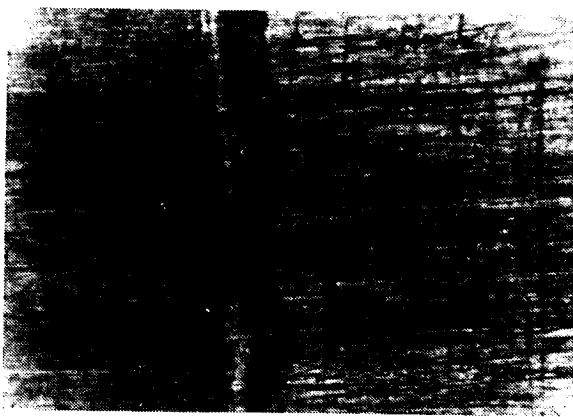


Fig. 1: Fotografía x 50 después de tratamiento de oxidación. Zona derecha recubierta, zona izquierda desnuda.

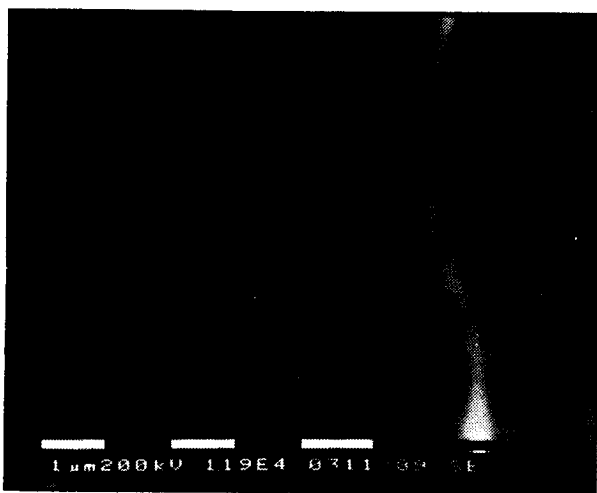


Fig.2: Fotografía SEM de acción transversal.

3-2. Ensayos de oxidación.

Los ensayos se realizaron sobre seis especímenes recubiertos y seis desnudos, preparados según norma, promediándose los resultados; los valores de aumento de peso por unidad de superficie obtenidos fueron:

VAINAS DESNUDAS (0.9 ± 0.1) g/m²
 VAINAS RECUBIERTAS (0.0 ± 0.1) g/m²

Los recubrimientos después del ensayo no presentaron ningún tipo de fisuras en la observación microscópica óptico ni electrónica.

3-3. Interfaz Zircaloy-Recubrimiento

En el gráfico de la fig.3: se observa la concentración de Zr, Si y O en función de la profundidad.

En los espectros, obtenidos por XPS-Scanner, se observa la aparición del pico del ZrO₂ a partir de 350 Å de la superficie. El Zr metálico aparece a los 650 Å y predomina a los 1650 Å. El Si disminuye gradualmente hasta los 1850 Å. La estequiometría del SiO₂

se mantiene constante desde la superficie hasta los 350 Å. Luego la concentración de oxígeno se reparte entre la sílice y el ZrO₂ que se forma por debajo de la capa de Sílice pura de 350 Å de espesor.

Se puede observar que tanto el silicio como el circonio difunden, durante el tratamiento de densificación de la película, hacia el seno del metal y hacia la superficie del recubrimiento, respectivamente, creando una zona muy amplia de interfaz desde los 350 Å hasta más allá de los 1850 Å, compuesta por óxidos de silicio y circonio y circonio metálico.

La alta concentración de oxígeno en el material, aún para profundidades mayores de 1850 Å, puede deberse a la difusión de oxígeno a través del recubrimiento durante el tratamiento térmico de densificación, ya que, durante gran parte del mismo, el recubrimiento tiene porosidad abierta, o a la presencia, anterior al proceso de recubrimiento, de oxígeno difundido en el Zircaloy en forma de O₂.

Si bien hay difusión de Zr en el recubrimiento de SiO₂, los iones de Zr no alcanzan a la superficie, como ocurre en recubrimientos de óxido sobre sustratos que contienen iones monovalentes (Na)⁽⁶⁾; por lo que se impide cualquier proceso de corrosión por "lavado" de la superficie. Además, mientras los iones alcalinos y alcalinotérreos son destructores de la red vítrea, los iones Zr (tetraivalentes) son incorporados en la red de sílice vítrea, lo que hace que la misma conserve su estructura cerrada impidiendo la difusión de oxígeno hacia el metal.

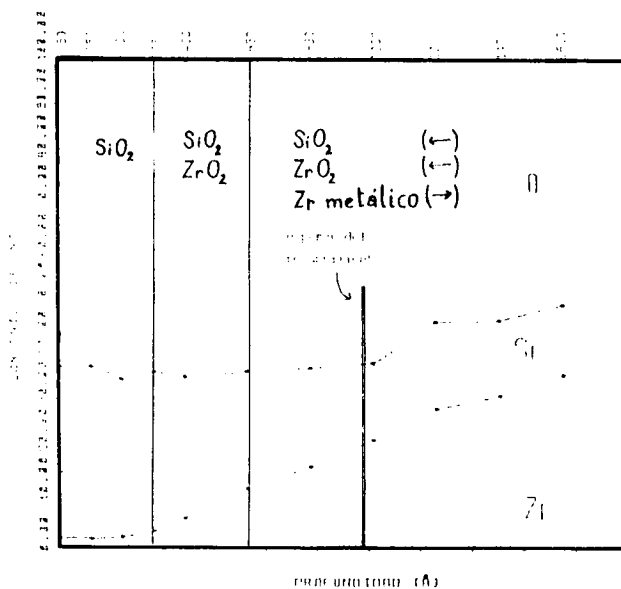


Fig. 3: Composición del movimiento interfase en función de la profundidad

4.- CONCLUSIONES

I- Los recubrimientos de sílice obtenidos por la técnica Sol-Gel descripta se comportan como una barrera a la difusión de oxígeno, presentando buena estabilidad ante tratamientos térmicos.

II- La interfase, que se forma durante el proceso de recubrimiento, parece favorecer la estabilidad del recubrimiento, impidiendo el fisuramiento o descascarado del mismo por efecto de las tensiones térmicas debidas a la marcada diferencia de coeficientes de dilatación entre el recubrimiento de sílice y el circaloy metálico.

REFERENCIAS

- (1) Sakka S. Am. Ceram. Soc. Bull., 84, 11 (1985) 1483-1488.
- (2) Mukherjee S. - "Deposition on Transparent Non-crystalline Metal Oxide Coatings by the Sol-Gel Process" - Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Eds. Hench and Ulrich, J. Wiley and sons (1984), pag. 178.
- (3) R.L.Nelson, Ramsay, Woodhead, Cairns and Crossley - Thin Solid Films, 81 (1981), 329-337.
- (4) O.de Sanctis, N.Pellegrini, L.Gomez, A.Marajofsky, C. Parodi and A.Duran, J. of Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 338-343.
- (5) Guclielmi M. y Zenezini S: - "On the Thickness of Sol-Gel Silica Coatings obtained by Dipping", Preprint.
- (6) F. Bel Hadj, R. Sempere and J. Phapippou, J. of Non-Crystalline Solids, 82 (1986) 417-423