

OXIDOS FINOS DE CIRCONIO.

Oviedo C.

Comisión Nacional de Energía Atómica, U. de A. Materiales- C.A.C.
Av. del Libertador 8250 – (1429) Buenos Aires, Argentina
Comisión de Investigaciones Científicas – Prov. de Buenos Aires
E-mail: oviedo@cnea.gov.ar

1. Introducción

La resistencia a la corrosión del Zr y sus aleaciones de interés nuclear se atribuye a la formación de una fina capa de óxidos protectores en contacto con el metal. El estudio específico de estos óxidos solo pudo realizarse con la incorporación, a fines de los años 70, de equipos comerciales de caracterización de superficies en laboratorios de investigación. De estos trabajos surgieron controversias entre los diferentes autores respecto a las cinéticas de oxidación actuantes y la composición de los films de óxidos obtenidos en cada caso. Algunos [1,2,3,4] sostenían que solo se formaba ZrO_2 de estructura monoclinica en oxidaciones a temperatura ambiente en tanto que otros [5,6,7] propusieron la existencia de varios subóxidos luego de muy bajas exposiciones al oxígeno (< 10 L) (1 L = 10^{-6} torr seg.).

El Dpto. Materiales del C. A. Constituyentes dispone desde 1979 de un espectrómetro de electrones (V.G. ESCA3 MarkII) con el que se desarrolló durante varios años una línea de investigación de óxidos finos de Zr, Ti y aleaciones Zr/Sn. En el presente trabajo se resumen los resultados obtenidos al oxidar muestras mono y policristalinas de Zr puro a temperatura ambiente y bajas presiones de O_2 . Se determinaron las cinéticas de oxidación, la composición y espesor de los films formados y se propuso un modelo que explicara los resultados obtenidos. Se aplicó fundamentalmente la técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), específica para la caracterización de films delgados. Algunos de los estudios en las muestras policristalinas fueron realizados en colaboración con el Dr. Eduardo A. García en tanto que el Lic. Joaquín Sacanell participó en los relacionados con Zr monocristalino.

2. Experimental

Las muestras policristalinas de Zr (2N8) fueron pulidas mecánicamente, recocidas a 1070K durante 2 horas para relevar tensiones y luego pulidas químicamente en una mezcla de H_2O , HF y HNO_3 . La limpieza final se realizó en el espectrómetro mediante barridos con iones A^+ hasta minimizar las señales O1s y C1s. Las muestras monocristalinas fueron preparadas en el Grupo de Difusión del Dpto. Materiales. Luego de su orientación con diagramas de Laue se cortaron dos monocristales: uno con la superficie en el plano basal (Z1) y otro a 90° , con la superficie cercana a un plano prismático (Z2). Se les efectuaron los mismos pulidos que a las muestras policristalinas.

Las oxidaciones fueron realizadas en la cámara de preparación del espectrómetro de electrones a temperatura ambiente. El oxígeno de alta pureza era introducido mediante una válvula tipo aguja hasta alcanzar la presión de trabajo y las muestras eran expuestas a esta atmósfera durante períodos predeterminados, en forma acumulativa.

Luego de cada exposición, medida en Langmuirs las muestras pasaban a la cámara de análisis para las mediciones XPS. Estas se efectuaron utilizando Mg $k\alpha$ (1253.6 eV) como radiación incidente. Se midieron las señales Zr3d y O1s para el seguimiento de las cinéticas de oxidación..

3. Resultados

Cinéticas de oxidación.

Se determinaron las cinéticas de oxidación de las muestras policristalinas para presiones de O₂ de 10⁻⁸, 10⁻⁶ y 10⁻⁵ Torr y temperatura ambiente. Se observaron en todos los casos cinéticas de tipo logarítmico con tres etapas: rápida toma inicial de oxígeno seguida de incorporación más lenta hasta saturación. Para las mayores presiones la saturación se alcanzó más rápidamente y a 10⁻⁵ Torr las muestras no incorporaron más oxígeno después de la primera exposición [16].

Las ecuaciones a las que se ajustaron estas cinéticas fueron:

$$C_{ox} = 13,3 + 15,45 \log t \quad \text{para } 10^{-8} \text{ Torr}$$

$$C_{ox} = 43,48 + 4,74 \log t \quad \text{para } 10^{-6} \text{ Torr}$$

$$C_{ox} = 57,63 + 2,29 \log t \quad \text{para } 10^{-5} \text{ Torr}$$

donde C_{ox} es la concentración de oxígeno en porcentaje atómico y t el tiempo de oxidación.

En los monocristales, las cinéticas observadas fueron diferentes entre sí pero en todos los casos de tipo logarítmico, como en las muestras policristalinas. La cantidad de oxígeno incorporada por Z2 fue mayor que la incorporada por Z1 para cada una de las presiones ensayadas (10⁻⁸, 10⁻⁷ y 10⁻⁶ Torr). Solo en la muestra Z2 oxidada a 10⁻⁶ Torr se alcanzó una concentración de 65% at de oxígeno, próxima a la del ZrO₂.

Las cinéticas obtenidas fueron:

(Z1) $C_{ox} = 18,17 + 8,53 \log t$	(Z2) $C_{ox} = 22,26 + 7,56 \log t$	para 10 ⁻⁸ Torr
(Z1) $C_{ox} = 24,78 + 10,71 \log t$	(Z2) $C_{ox} = 32,08 + 11,76 \log t$	para 10 ⁻⁷ Torr
(Z1) $C_{ox} = 38,09 + 9,39 \log t$	(Z2) $C_{ox} = 43,86 + 10,88 \log t$	para 10 ⁻⁶ Torr

La Fig. 1 representa las cinéticas obtenidas en las oxidaciones a 10⁻⁶ Torr de ambos monocristales.

3.2 Composición de los films

La técnica XPS permite conocer el estado de combinación química de los elementos que componen las superficies analizadas. Al formar un compuesto varía la energía de ligadura (B. E.) de los fotoelectrones emitidos por un elemento dando lugar a corrimientos en los picos XPS característicos. En el Zr, el corrimiento registrado en el pico Zr3d_{5/2} al combinarse como ZrO₂ es de 4,2 eV, permitiendo la fácil identificación del dióxido.

En el transcurso de las oxidaciones a bajas presiones se observó en las muestras policristalinas la formación de más de un compuesto Zr-O. La deconvolución de los

picos Zr3d indicó la formación inicial de un compuesto más reducido que el ZrO_2 , con un corrimiento químico de $1,2 \pm 0,1$ eV respecto al Zr puro, $(\text{ZrO})_a$. Posteriormente se observó la aparición de otro compuesto, $(\text{ZrO})_b$, con $2,2 \pm 0,1$ eV de corrimiento y finalmente, luego de exposiciones del orden de 0,6L, se registró la formación de ZrO_2 . Este comportamiento se repitió para las distintas presiones estudiadas aunque a mayores presiones el dióxido se formó desde las primeras exposiciones al O_2 . Es de destacar que si bien a las mayores exposiciones el compuesto mayoritario era el ZrO_2 , en ningún momento desapareció la señal de los subóxidos superficiales. También se registró siempre señal proveniente del Zr puro del sustrato, lo cual evidenció que los films formados no excedían la profundidad de escape de los fotoelectrones (20-30Å).

En las muestras monocristalinas se efectuó un análisis similar y se confirmó la existencia de los subóxidos, presentes siempre en las oxidaciones a bajas presiones y temperatura ambiente. La secuencia de formación de los distintos compuestos fue similar a lo establecido en muestras policristalinas pero se observó una diferencia entre ambos monocristales: mientras en Z1 la cantidad de ambos subóxidos era similar ($\cong 10\%$ del total de la señal) en Z2 la cantidad de $(\text{ZrO})_a$ duplicó la de $(\text{ZrO})_b$. Esta relación se cumplió para todas las presiones. En la Fig. 2 se representan los picos Zr3d de Z1 y Z2 luego de 100L de oxidación a 10^{-6} Torr y los cuatro componentes que los constituyen.

Mediante estudios en función del ángulo de emisión de los fotoelectrones se determinó la ubicación de los distintos compuestos en los films de óxido crecidos en cada caso. Pudo establecerse que el óxido más externo, en contacto con el gas, era el ZrO_2 , en correspondencia con la teoría, en tanto que ambos subóxidos presentaban una distribución homogénea en los films puesto que sus señales no variaban al modificar el ángulo de emisión.

3.3 Espesor de los films de óxidos.

Con la técnica XPS puede determinarse el espesor de un film que recubre un sustrato si los mismos elementos componen ambas regiones y si el film no supera la profundidad de escape de los fotoelectrones. Se considera que la señal de los elementos del sustrato (Zr puro en este caso) se atenúa exponencialmente al atravesar un film que lo recubre.

Aplicando estos conceptos se determinaron en todas las experiencias los espesores de los óxidos crecidos. En las muestras policristalinas se obtuvieron espesores entre 15 y $19 \pm 2 \text{Å}$ para presiones entre 10^{-8} y 10^{-6} Torr, en fuerte coincidencia con los determinados para Z2. Los espesores medidos en Z1 fueron menores, alcanzando los $13 \pm 2 \text{Å}$ para oxidaciones a 10^{-6} Torr. Se estableció que en todos los casos se alcanzó un espesor límite y que los films formados fueron muy finos.

4. Discusión

Los resultados experimentales obtenidos indican una rápida incorporación inicial de oxígeno, que puede atribuirse a un proceso de quimisorción disociativa. Esta es una etapa previa a la formación de óxidos en oxidaciones a bajas presiones de materiales muy reactivos, como el Zr. Luego la incorporación fue más lenta hasta alcanzar una etapa de saturación. Estas tres etapas estuvieron mejor diferenciadas para las presiones

más bajas. Otros autores observaron también tres etapas al oxidar muestras policristalinas de Zr [7, 8, 9]. Kumar [10] solo reportó dos etapas dado que no registró saturación al oxidar. Este hecho puede atribuirse a que en cada una de sus experiencias la presión de oxidación no se mantuvo constante.

La aparición desde las primeras exposiciones al O₂ de compuestos Zr-O con corrimientos químicos respecto al Zr puro es compatible con un proceso de quimisorción en que se forman uniones químicas con transferencia de carga entre los átomos de la superficie y la especie adsorbida.

Al progresar la incorporación de O en la muestra, (ZrO)_a pasa a un estado más oxidado, (ZrO)_b, pero continúa formándose ya que su señal no desaparece. Finalmente se registra la señal de ZrO₂ que crece hasta que se alcanza la saturación y predomina sobre los demás compuestos a las mayores presiones.

Estudios realizados en el sistema Zr-O predicen la incorporación de O en las capas sub-superficiales del Zr. Se calcula que esta penetración alcanza varios nanómetros sin activación térmica: la fuerza impulsora es el gradiente de potencial químico entre los átomos del gas y la superficie del metal [11]. Este proceso daría lugar a los compuestos observados en este trabajo.

Otros autores también propusieron la existencia de subóxidos de Zr, observables al oxidar a bajas presiones. Sen y col [5] determinaron que hasta exposiciones de 10L la cantidad de ZrO₂ era despreciable y el compuesto Zr-O formado registraba corrimientos químicos variables. A partir de 10L se estabilizaba su B.E. e identificaron este compuesto como ZrO. Morant y col [7] observaron tres subóxidos de Zr además del ZrO₂ en mediciones con XPS. Kumar y otros [10] postularon la formación de dos óxidos intermedios y el dióxido, al igual que en nuestros trabajos.

Algunos autores [7,10] intentaron dar a los subóxidos una identificación química suponiendo que un corrimiento de 1 eV en el pico considerado correspondería a un electrón de valencia transferido a la unión química. De esta manera los compuestos formados serían: Zr₂O, ZrO, Zr₂O₃ y ZrO₂. Por el contrario, Tanabe [3], Tomita [4] y Zhang [12], no encontraron ninguna evidencia de óxidos intermedios usando la técnica AES.

Los espesores obtenidos son coincidentes con los determinados por diversos autores [7, 10, 15] en muestras policristalinas y en monocristales de distintas orientaciones [12-14, 16], utilizando diferentes técnicas. Tapping [17] midió espesores levemente mayores.

Se observó gran similitud en el comportamiento a la oxidación de las muestras policristalinas y el monocristal Z2. Este hecho se atribuye a que las muestras policristalinas fueron sometidas a un tratamiento de laminado en frío que generó una textura con granos orientados paralelamente al eje c de la estructura hcp en la superficie del material. También se evidenció en este trabajo que existe una oxidación preferencial de los planos prismáticos respecto a los basales lo que puede atribuirse a que la estructura más abierta de los primeros favorece la incorporación del oxígeno.

5. Conclusiones

- Se establecieron cinéticas de tipo logarítmico para los procesos de oxidación de Zr puro mono y policristalino a bajas presiones de O₂ (10⁻⁸ – 10⁻⁶ Torr) y temperatura ambiente.
- Mediante la deconvolución de los espectros XPS Zr3d se determinó la existencia de óxidos más reducidos que el ZrO₂ que se formaban durante las primeras exposiciones a la atmósfera oxidante. Se considera que constituyen el estado precursor de la formación del dióxido, el cual predomina al progresar las oxidaciones.
- Los espesores de los films de óxido formados en las distintas experiencias no superaron los 2 nm siendo mayores para las presiones más altas. Los films crecidos en Z2 fueron más gruesos que en Z1 y muy similares a los obtenidos en las muestras policristalinas.
- Se observó oxidación preferencial de los planos prismáticos respecto a los basales de la estructura hcp del α -Zr.

Referencias

- [1] D.P. Valyukhov, M.A. Golubin, D.M. Grebenshchicov and V.I. Shestopalova. Sov. Phys. Solid State **24** (9) (1982) 1594
- [2] T. Tanabe and M. Tomita. Surface Science **222** (1989) 84
- [3] T. Tanabe, M. Tanaka and S. Imoto. Surface Science **187** (1987) 499
- [4] M. Tomita, T. Tanabe and S. Imoto. Surface Science **209** (1989) 173
- [5] P. Sen, D. Sarma, R.C. Budhani, K.L. Chopra and C.N.R. Rao. J. Phys. F: Met. Phys. **14** (1984) 565
- [6] C. Oviedo and E. García. Surface Science **193** (1988) 305
- [7] C. Morant, J.M. Sanz, L. Galán, L. Soriano and F. Rueda. Surface Science **218** (1989) 331
- [8] J.M. Sanz, Palacio, Casas, Martínez–Duart. Surf. and Int. Anal., Vol. **10** (1987) 177
- [9] T.Tanabe, H.Mori, and M.Tomita. Defect and Diffusion Forum. Vol. **95 – 98**. (1993) 1083
- [10] L. Kumar, D. Sarma and S Krummacher. Applied Surface Science **32** (1988) 339
- [11] E. Fromm, H. Duppel and U. Bauder. Thin Solid Films **33** (1976) 323
- [12] C.S. Zhang, B. Flinn and P.R. Norton. Surface Science **264** (1992) 1
- [13] C.S. Zhang, B. Flinn, I.V. Mitchel and P.R. Norton. Surface Science **245** (1991) 373
- [14] C.S. Zhang, B. Li and P.R. Norton. Surface Science **313** (1994) 308
- [15] C. Oviedo. Thin Films and Small Particles, CIF Series – Vol. **11** (1988) 350 [16]
- [16] C. Oviedo, J. Sacanell. Proceeding of ECASIA'99 (1999) 410.
- [17] R.L. Tapping. Journal of Nuclear Materials **107** (1982) 151

Agradecimientos

Este trabajo es un breve resumen de los resultados obtenidos a lo largo de varios años por lo que en distintos períodos colaboraron diferentes personas. Menciono entre ellos al Dr. Eduardo García, licenciados S. Hild y J. Sacanell y técnicos D. Geraci y F. Conde.

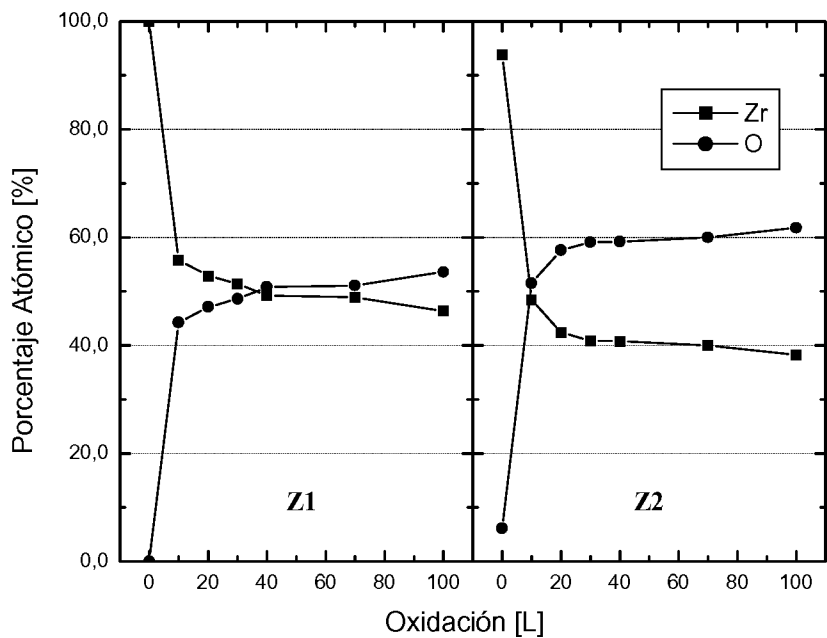


Fig 1. Cinéticas de oxidación de Z1 y Z2 a 10^{-6} Torr de O_2 .

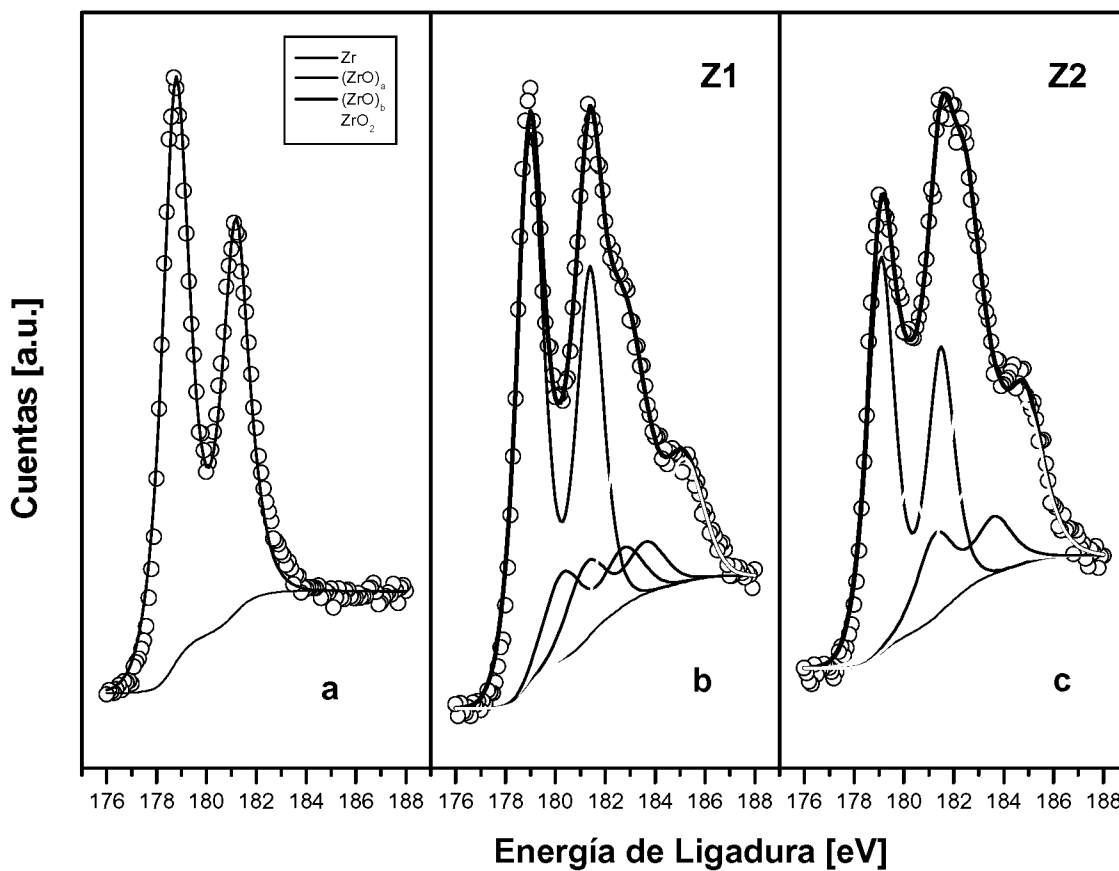


Fig 2. Deconvolución de los espectros Zr3d en: Zr puro, ZrO_2 y dos compuestos Zr-O. a) Zr limpio; b) y c) Z1 y Z2 oxidadas 100L a 10^{-6} Torr de O_2 , respectivamente.