



**UNIVERSIDAD MICHOCANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS**

**DEPOSITACIÓN ELECTROFORÉTICA DE PELÍCULAS  
NANOESTRUCTURADAS DE CIRCONIA-ITRIA**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN  
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:**

**I.Q. HÉCTOR DAMIÁN OROZCO HERNÁNDEZ**

**ASESOR:**

**DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA**

**CO-ASESOR:**

**DRA. MARÍA ILYA ESPITIA CABRERA**

**MORELIA MICHOCÁN, SEPTIEMBRE 2006.**





INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS

C. ING. HECTOR DAMIAN OROZCO HERNANDEZ  
P R E S E N T E

Esta Dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo tiene a bien informar a usted que se le aprueba el desarrollo y tema de tesis titulado:

**"DEPOSITACION ELECTROFORETICA DE PELICULAS  
NANOESTRUCTURADAS DE CIRCONIA-ITRIA"**

Para presentar su examen de Grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

La tesis se desarrollará de acuerdo al siguiente capitulo:

- I.- INTRODUCCION
- II.- FUNDAMENTO TEORICO
- III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSION
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFIA

Sin otro particular por el momento, me es grato saludarle muy cordialmente.

Morelia, Mich., a 26 de Septiembre del 2005.

ATENTAMENTE

DR. CUAUHEMOC MALDONADO ZEPEDA  
DIRECTOR  
INST. DE INVEST. METALURGICAS



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS

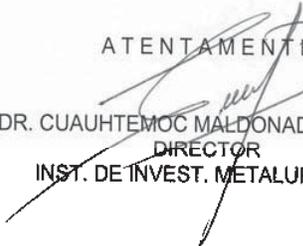
**C. ING. HECTOR DAMIAN OROZCO HERNANDEZ  
P R E S E N T E**

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada **“DEPOSITACION ELECTROFORETICA DE PELICULAS NANOESTRUCTURADAS DE CIRCONIA-NITRIA”** le ha sido asignado la siguiente mesa sinodal:

DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA 7600546-1	(Presidente)
DRA. ILYA ESPITIA CABRERA 8100700-0	(Vocal)
DR. JUAN ZARATE MEDINA 9700358-1	(Vocal)
DR. JUAN SERRATO RODRIGUEZ 8600380-1	(Vocal)
DR. VICTOR HUGO LOPEZ MORELOS 0500269-1	(Vocal)
DR. CUAHTEMOC MALDONADO ZEPEDA 8900377-2	(Suplente)

Agradezco de antemano las atenciones que se sirvan prestar a la presente y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Morelia, Mich., a 25 de Agosto del 2006.

ATENTAMENTE  
  
DR. CUAHTEMOC MALDONADO ZEPEDA  
DIRECTOR  
INST. DE INVEST. METALURGICAS  
  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS

**C. ING. HECTOR DAMIAN OROZCO HERNANDEZ  
P R E S E N T E**

La dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, hace de su conocimiento que le ha sido aprobada la tesis titulada:

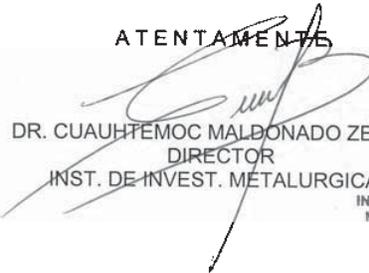
**"DEPOSITACION ELECTROFORETICA DE PELICULAS  
NANOESTRUCTURADAS DE CIRCONIA-ITRIA "**

A fin de obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Por tal razón se le autoriza a usted la **Impresión Definitiva** de la misma, en base al oficio recibido de la mesa sinodal para realizar su examen.

Sin otro particular por el momento, me es grato saludarle muy cordialmente.

Morelia, Mich., a 25 de Agosto del 2006.

ATENTAMENTE

  
DR. CUAUHEMOC MALDONADO ZEPEDA  
DIRECTOR  
INST. DE INVEST. METALURGICAS



INSTITUTO DE  
INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS

## DEDICATORIA

*A mi Madre:*

**Rosa Madeanapci Hernández Martínez.**

Con su especial cariño y por todo el apoyo que me a brindado, comprensión y amor.

## AGRADECIMIENTOS

*A mis Asesores:*

**Dra. Maria Eugenia Contreras G. y Dra. Ilya Espitia Cabrera.**

Por todo el apoyo y asesoría brindada para la realización del presente trabajo de investigación.

*A:*

**Ing. Francisco Solorio.**

Por su apoyo para la realización del presente trabajo de investigación.



# ÍNDICE

Titulo	III
Resumen	IV
Objetivo	V
Introducción	VI
I. Fundamento teórico	1
I.1. Circonia	1
I.1.2. Estructura cristalina de la circonia (polimorfismo)	1
I.1.2.1. Circonia monoclinica (m-ZrO <sub>2</sub> )	1
I.1.2.2. Circonia tetragonal (t-ZrO <sub>2</sub> )	2
I.1.2.3. Circonia cúbica (c-ZrO <sub>2</sub> )	2
I.1.2.4. Circonia Ortorrómica (o-ZrO <sub>2</sub> )	3
I.1.3. Estabilización de la circonia	3
I.1.4. Sistema ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
I.1.4.1. Cristales de oxido de circonio parcialmente estabilizado (PSZ)	6
I.1.4.2. Cristales de oxido de circonio tetragonales (TZP)	6
I.1.4.3. Cristales de oxido de circonio completamente estabilizado (FSZ)	7
I.2. Clases de aceros inoxidable	8
I.2.1. Aceros Inoxidable Ferríticos.	8
I.2.2. Aceros Inoxidable Martensíticos	8
I.2.3. Aceros Inoxidable Austeníticos	8
I.2.4. Propiedades mecánicas de los aceros austeníticos	9
I.2.5. Propiedades físicas de los aceros austeníticos	10
I.2.6. Influencia de los diferentes elementos de la aleación sobre la estructura	10
I.2.7. Requerimientos de los aceros inoxidable usados como soporte o componente estructural de cerámicos	12
I.3. Electroforesis	12
I.4. Deposición	14
I.5. Diseño Experimental	16
I.5.1. Ventajas de la aplicación de un diseño experimental	16
I.5.2. Pasos para la elección del diseño de experimentos	16
I.6. Evaluación de la permeación del hidrógeno	17
I.7. Curvas de polarización	18
I.7.1. Cálculo de la velocidad de corrosión	19



---

---

II. Desarrollo experimental	
II.1. Diagrama de flujo del proceso	21
II.2. Diseño de experimentos	22
II.3. Preparación de la solución	23
II.4. Preparación del sustrato	24
II.5. Depositación electroforética	24
II.6. Tratamiento térmico	25
II.7. Caracterización	25
II.7.1. Difracción de rayos X	25
II.7.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	25
II.7.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA)	26
II.7.4. Difracción de rayos X de haz rasante (RX)	27
II.7.5. Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)	27
II.7.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	28
II.7.7. Premención de hidrógeno	28
II.7.8. Curvas de polarización	28
III. Resultados y discusiones	29
III.1. Elección de la temperatura de consolidación.	29
III.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	30
III.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA)	34
III.4. Difracción de rayos X de haz rasante (RX)	44
III.5. Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)	47
III.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	51
III.7. Resultados de los ensayos permeabilidad de hidrógeno	54
III.8. Resultados de los ensayos de corrosión	55
III.9. Diseño experimentos (Análisis)	58
III.9.1. Análisis de los datos de Rugosidad	58
III.9.2. Análisis de los ensayos de difusividad de hidrógeno	61
III.9.3. Análisis de los ensayos de corrosión	64
IV. Conclusiones	67
V. Bibliografía	68



---

---

## RESUMEN

Las películas cerámicas de circonia en la actualidad son utilizadas en muchas aplicaciones como aislante térmico, protección contra corrosión y oxidación de metales.

Pero, mas recientemente, se investiga a la circonia estabilizada con itria por sus aplicaciones como aislante térmico, soporte catalítico, productor de oxígeno, sensor de oxígeno y conductor iónico de alta temperatura, para lo cual se investigan los mecanismos de retención de las fases en materiales basados en  $ZrO_2$  y las distintas formas metaestables que presenta esta fase en soluciones sólidas homogéneas en composición con diferentes dopantes.

En esta tesis, se presenta la fabricación, caracterización y estudio del efecto de las variables de procesamiento de una película de circonia estabilizada con itria, producida por el método de depositación electroforética (EDP), ya que este se presenta como un método fácil, efectivo y económico en la producción de películas delgadas sobre sustratos de acero inoxidable 304, se estudia también su resistencia a la corrosión en unión con el sustrato de acero inoxidable.

Dentro de las técnicas utilizadas para la caracterización se utilizaron: la Difracción de Rayos X de haz rasante, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía de Fuerza Atómica, Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X, y Microscopía Electrónica de Transmisión. Así como pruebas electroquímicas de velocidad corrosión y permeabilidad de hidrogeno, para evaluar el comportamiento protector de la película sobre el sustrato de acero inoxidable

Se encontró que las muestras realizadas presentan películas homogéneas de circonia-itra con valores bajos de velocidad de corrosión de  $1.03 \times 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup> y rugosidad de 325nm. Así como valores de difusividad hidrógeno de  $1.45 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg, menor al obtenido en el sustrato de acero inoxidable 304 ( $4.40 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg).



---

---

## OBJETIVO GENERAL

Producir, caracterizar y manejar los parámetros de procesamiento de películas cerámicas de circonia estabilizada con itria, por el método de deposición electroforética (EPD) sobre un sustrato de acero inoxidable 304. Así como realizar pruebas de velocidad de corrosión y difusividad de hidrógeno en medios líquidos.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Lograr la codepositación de los hidróxidos de circonio e itrio para producir una solución sólida de  $ZrO_2-Y_2O_3$ .
- Producir películas de  $ZrO_2-Y_2O_3$  sobre el sustrato de acero inoxidable 304.
- Caracterizar las películas por los métodos de difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido (MEB), Difracción de rayos X de haz rasante, Microscopía de fuerza atómica (MFA), Espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y Microscopía electrónica de transmisión (MET).
- Identificar las fases cristalográficas presentes en relación a los parámetros de concentración de dopante de itria utilizados.
- Analizar los tamaños de partícula depositados de las películas en función de los parámetros de síntesis.
- Evaluar la corrosión por difusión de hidrógeno en la película de  $ZrO_2-Y_2O_3$  sobre el sustrato de acero inoxidable utilizando como medio corrosivo una solución de cloruros.
- Evaluar resistencia a la corrosión por medio de curvas potenciodinámicas en un medio líquido con presencia de sulfatos
- Encontrar las mejores condiciones experimentales para incrementar la resistencia química de las películas de  $ZrO_2-Y_2O_3$  en los medios corrosivo usados.

---

---

## INTRODUCCIÓN

El creciente interés de los materiales cerámicos y en especial en la circonia ( $ZrO_2$ ) puede ser atribuido a sus propiedades físicas, las cuales incluyen alta refractariedad y su resistencia a la corrosión, buena resistencia mecánica<sup>[1]</sup>, alta resistencia a la fractura, alta dureza, baja conductividad térmica a altas temperaturas, alto punto de fusión, coeficiente de expansión térmica cercano a sustratos metálicos<sup>[2-3]</sup>, durabilidad química y resistencia a los álcalis<sup>[4]</sup>.

La  $ZrO_2$  se utiliza en diversos sistemas cerámicos como:  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ - $MgO$ ,  $ZrO_2$ - $CeO_2$ , y más recientemente  $ZrO_2$  dopada con diferentes óxidos de tierras raras.

Estos materiales cerámicos son usados también como recubrimientos, y en forma de una película delgada mejoran las propiedades superficiales del sustrato como su resistencia al calor, corrosión<sup>[4]</sup> y coloración<sup>[5]</sup>.

En la actualidad los recubrimientos cerámicos de circonia estabilizada con itria (PSZ) producidos por depositación electroforetica (EDP)<sup>[2]</sup>, son estudiados por su gran variedad de aplicaciones como: Barrera térmica<sup>[6]</sup>, protección al desgaste, protección a la oxidación<sup>[7]</sup>, a la corrosión y como conductores iónicos de alta temperatura<sup>[8]</sup>.

Método de EDP es una técnica efectiva y económica que se distingue de otros métodos por la obtención de películas uniformes con una variedad de espesores, y está basado en el proceso electroforético de la migración de partículas coloidales cargadas superficialmente bajo la influencia de un campo eléctrico<sup>[2]</sup>. Este método es considerado como una técnica avanzada de preparación de materiales cerámicos<sup>[2]</sup> y permite la preparación de películas delgadas sobre sustratos metálicos de materiales que son térmicamente inestables.

Algunos de los materiales preparados por EDP son los materiales cerámicos como la circonia parcialmente estabilizada con itria (PSZ)<sup>[9]</sup>, tierras raras dopadas con cerio y tierras raras dopadas con óxido de bismuto<sup>[10]</sup>, estos son ampliamente investigados en la actualidad como óxidos conductores iónicos. De estos materiales, la circonia parcialmente estabilizada con itria ha sido empleada con más éxito. El dopante óxido de itrio desempeña dos funciones: estabiliza la fase cúbica de alta temperatura de la circonia y genera las vacancias de oxígenos<sup>[10]</sup>. La (PSZ) tiene excelentes propiedades como: buena estabilidad química<sup>[11]</sup>, resistividad eléctrica, baja conductividad termica<sup>[11]</sup>, es resistente al desgaste, etc. y es utilizada como: cerámico estructural<sup>[9]</sup>,



---

---

conductor de iones oxígeno<sup>[12]</sup> de alta temperatura<sup>[13]</sup>, sensor de oxígeno a alta temperatura<sup>[14]</sup>, productor oxígeno<sup>[15]</sup>, aislante térmico<sup>[16]</sup>, membrana y soporte catalítico<sup>[17-18]</sup>. Por lo que en la actualidad se investigan sus propiedades de resistencia a la corrosión y oxidación en diferentes medios, aplicada sobre sustratos de acero inoxidable para incrementar la eficiencia y durabilidad de estos materiales.

---

---

# FUNDAMENTO TEORICO

## I.1. CIRCONIA

La química de los derivados de circonio señala que la circonia  $ZrO_2$  es insoluble en agua, en la mayoría de las soluciones de los ácidos, bases y sales y en todos los solventes orgánicos. Es soluble en HF,  $H_2SO_4$  concentrado o  $(NH_4)_2SO_4$ , vidrios y bórax fundidos, así como en fusión con sosa o piro sulfato. La t- $ZrO_2$  es más reactiva que la m- $ZrO_2$ . La reactividad de esta última disminuye drásticamente después de ser calentada hasta la temperatura de transición de fase ( $1050^\circ C$ ). La circonia se puede preparar calcinando los compuestos  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ,  $Zr(NO_3)_4$ ,  $Zr(NO_3)_2$ ,  $Zr(COO)_4$ ,  $Zr(COO)_2$ , etc. A más de  $500^\circ C$ , sin embargo es más frecuente obtenerla a partir de  $ZrOCl_2$ ,  $ZrOSO_4$ ,  $Zr(SO_4)_2$  y existen varias rutas de procesamiento de minerales de circonio para obtener la circonia.

### I.1.2. Estructura cristalina de la circonia (polimorfismo).

La circonia pura tiene una estructura de fluorita distorsionada<sup>[19]</sup>. Las formas polimórficas de la circonia son: fase monoclinica, tetragonal y cúbica, aunque también se reporta la existencia de una fase ortorrómbica a una presión muy elevada<sup>[20]</sup>.

**I.1.2.1. Circonia monoclinica (m- $ZrO_2$ ).** La fase natural de la circonia Baddeleyita es la monoclinica, estable a temperatura ambiente y hasta temperaturas cercanas a  $1000^\circ C$ , y presenta el arreglo de iones  $Zr^{+4}$  en coordinación con siete iones de oxígeno que conforman dos planos, uno de los cuales presenta una forma muy parecida a un tetraedro con un ángulo de  $143.3^\circ$ . La estructura de los iones oxígeno no es plana sino que hay una distorsión. En la figura I.1, se muestra la fase monoclinica.

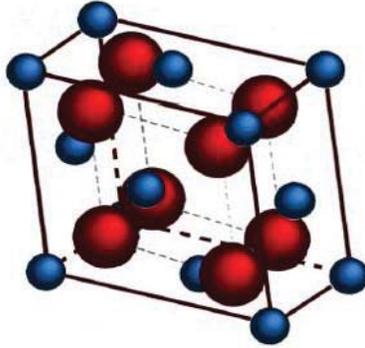


Figura I.1. Celda elemental de la circonia monoclinica.

**I.1.2.2. Circonia tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>).** En la figura I.2, se muestra la fase tetragonal. Esta fase es estable a temperaturas desde 1000°C a 2370°C. El arreglo de esta estructura muestra iones de Zr<sup>+4</sup> coordinados con ocho iones de oxígeno teniendo distorsión en la estructura debido a que cuatro oxígenos se encuentran en la forma de un tetraedro achatado y los otros cuatro a manera de un tetraedro alargado.

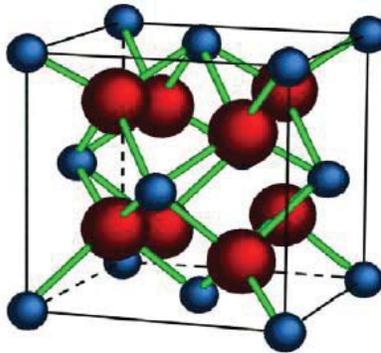


Figura I.2. Celda elemental de la circonia tetragonal.

**I.1.2.3. Circonia cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>).** Esta fase existe desde la temperatura de 2370°C hasta 2680°C. En la fase cúbica los iones Zr<sup>+4</sup> presentan ocho unidades simétricas con iones oxígeno que están distribuidos en dos tetraedros iguales. Esta fase formada a alta temperatura se encuentra como una estructura de fluorita en la cara. En la figura I.3, se muestra la fase cúbica de la circonia.

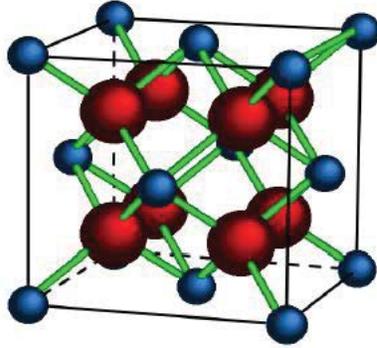


Figura I. 3. Celda elemental de la circonia cúbica.

**I.1.2.4. Circonia Ortorrómbica (o-ZrO<sub>2</sub>).** Esta fase se obtiene a una temperatura de 1000°C y a una presión de 15 hasta 25 GPa, esta fase no es común en los materiales cerámicos.

### **I.1.3. Estabilización de la circonia.**

Una de las limitaciones del óxido de circonio en su uso como cerámico estructural avanzado, radica en la transformación espontánea de dicho material a fase monoclinica al pasar de la temperatura de fabricación a temperatura ambiente. Como ya se ha visto anteriormente, esto conlleva una expansión volumétrica asociada del 3-5 % que produce fracturas catastróficas en el material. Este problema queda resuelto con el uso de determinados óxidos divalentes y trivalentes, que consiguen estabilizar la fase tetragonal y cúbica de la circonia en un amplio rango de temperaturas. La ventaja de añadir estos estabilizantes durante el proceso de fabricación es doble:

- Por un lado, previene la aparición de fisuras asociadas al enfriamiento de la muestra, ya que dificulta la transformación tetragonal-monoclinica y el cambio volumétrico asociado a dicho cambio.
- Por el otro lado, permite la fabricación de muestras que presentan cierta cantidad de fase tetragonal metaestable en un amplio rango de temperaturas, con el consiguiente aumento de la tenacidad que ello implica, al producirse la transformación (t-m).

---

---

Son muy pocos los óxidos aptos como estabilizadores de las fases cúbica y tetragonal de la circona; ya que son varios los requisitos que deben satisfacer estos óxidos para que exista una buena disolución de los mismos en la matriz cerámica. Según Hume-Rothery<sup>[21]</sup>, que estudió los factores que debe satisfacer un metal para que éste pueda disolverse en otro, son tres las reglas básicas a cumplir por ambos metales:

- **Factor del tamaño de átomo:** a medida que se incrementa la diferencia en el tamaño de los radios iónicos de ambas especies, disminuye la solubilidad del dopante en la matriz. Cuando la diferencia supera un cierto valor, se considera un factor desfavorable para que ambos compuestos formen una solución.
- **Factor Electroquímico:** cuanto más electronegativo es uno de los elementos y más electropositivo es el otro, mayor es la posibilidad de que éstos formen un compuesto intermetálico en vez de una solución sólida.
- **Factor de efecto de valencia:** en igualdad de condiciones, existe mayor probabilidad de que un metal de menor valencia se disuelva en otro de mayor valencia, que en sentido contrario.

No obstante, dada la compleja estructura de la circona y su alto número de coordinación, los anteriormente mencionados no son requisitos suficientes. Entre los compuestos que son aptos, cabe destacar los óxidos de magnesio, calcio, itrio, cerio y tierras raras<sup>[10]</sup>. Para estabilizar el  $ZrO_2$  en este trabajo de investigación se estudiara el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

#### I.1.4. Sistema $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

El material objeto de estudio en este proyecto, el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , es de gran interés en esta investigación por las excelentes propiedades que presenta en fase tetragonal. El diagrama de fases de este sistema viene dado por la figura I.4<sup>[22]</sup>.

Para nuestro material de estudio, con concentraciones de itria del 3 al 6 % mol %, el material presenta distintas estructuras según la temperatura de tratamiento térmico. Para temperaturas elevadas se obtiene una zona en el diagrama de fases con material en fase tetragonal transformable a monoclinico en el proceso de enfriamiento. Esta es la proporción idónea de itria (3% mol), para obtener una máxima estabilización del sistema en fase tetragonal<sup>[23]</sup>.

Para valores intermedios de la temperatura existe una región de coexistencia de fase monoclinica y tetragonal, llegando a una región en pura fase monoclinica cuando desciende la temperatura y la concentración. Las fases presentes, las cantidades de dopantes, así como el tamaño de grano y su distribución, son factores que van a ejercer una gran influencia en las propiedades finales del material. A continuación se exponen brevemente los distintos materiales desarrollados a base de circonia como función de las distintas cantidades de dopante y las distintas fases presentes en dichos materiales.

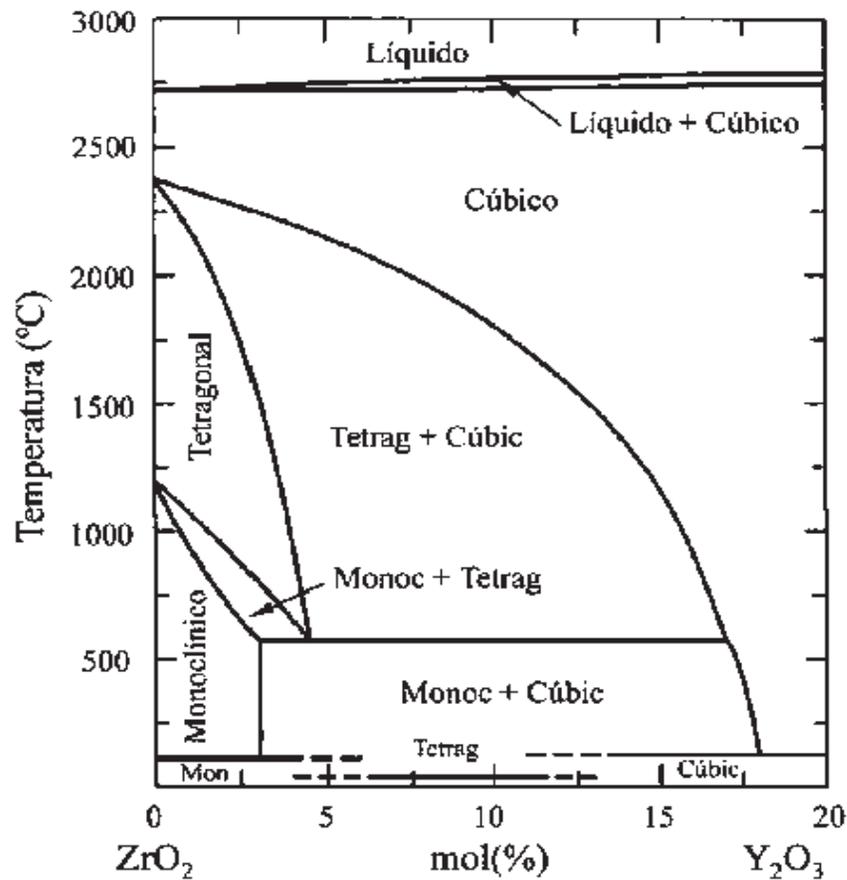


Figura I.4. Diagrama binario de equilibrio de fases del sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3$ <sup>[24]</sup>.

---

---

### **I.1.4.1. Cristales de óxido de circonio parcialmente estabilizado (PSZ).**

El  $ZrO_2$  parcialmente estabilizado se conoce por las iniciales PSZ (del término inglés *Partially Stabilized Zirconia*). Se obtiene cuando la cantidad de dopante no es suficiente para la estabilización completa de la fase cúbica. Consiste en una mezcla de fases tetragonal y/o cúbica o monoclinica. Las ventajas de este material son dobles. Por un lado, la existencia de otras fases disminuye el coeficiente de dilatación térmica asociado al cambio de volumen de la transformación tetragonal-monoclinica, con lo que se disminuye la posible degradación del material asociada a dicha transformación, y por el otro lado los precipitados en fase tetragonal aumentan la tenacidad del material<sup>[25]</sup>.

### **I.1.4.2. Cristales de óxido de circonio tetragonales (TZP)**

Estudios llevados a cabo por Lange<sup>[26]</sup> establecen una relación lineal entre la cantidad de precipitados retenidos en fase tetragonal y el aumento de la tenacidad de un material. De ahí que la obtención de circonia en fase completamente tetragonal (TZP, del inglés *Tetragonal Zirconia Polycrystals*) se supone un gran reto en la mejora de las propiedades mecánicas de este material. Rieth<sup>[25]</sup>, Gupta y Col<sup>[27]</sup> fueron los pioneros en la obtención de circonia dopada con itria completamente en fase tetragonal, para lo cual se añadieron algunos aditivos de tierras raras. Dichas cerámicas se caracterizan por ser densas, con tamaño de grano pequeño y por su alta tenacidad, llegando a soportar tensiones de fracturas de 600-700 MPa., por lo que son de gran aplicación industrial como materiales resistentes al desgaste y a cortes. En el proceso de fabricación de dichos materiales, factores como las altas temperaturas de sinterización, los dopantes y el polvo de partida hacen que la inclusión de un pequeño porcentaje de fase cúbica sea muy difícil de controlar.

### I.1.4.3. Cristales de óxido de circonio completamente estabilizado (FSZ).

Cuando la cantidad de dopante es suficiente (por encima de un 9 mol%), se obtienen cerámicos con un 100% de fase cúbica (FSZ, de inglés *Fully Stabilised Zirconia*). La alta conductividad iónica, consecuencia del elevado número de sitios vacantes de oxígeno que suponen las elevadas cantidades de dopantes, así al mismo tiempo que se generan vacantes se perturba la interacción electrostática y elástica entre los iones que forman el cristal, haciéndose más simétrica la estructura cristalina que para bajas concentraciones de dopante se transforma en tetragonal y subiendo su concentración se vuelve cúbica, con estructura tipo fluorita ( $Fm3m$ ) figura I.4.

La estructura fluorita puede describirse como una disposición de cationes en estructura cúbica centrada en las caras con los aniones ocupando todos los sitios tetraédricos. Es una estructura bastante abierta en sí, con numerosos sitios intersticiales octaédricos no ocupados, esto hace que entre sus aplicaciones más destacas se encuentren: sensores de oxígeno, conductores electrónicos, células eléctricas, aislantes térmicos, etc. También cabe destacar su extendido uso en joyería, ya que permite obtener monocristales de gran tamaño y perfección cristalina en una amplia gama de colores.

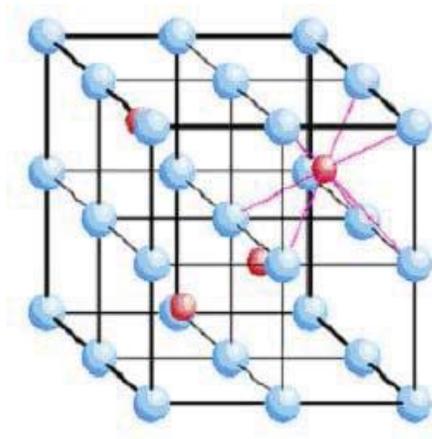


Figura I.4. Estructura fluorita. Los cationes tienen coordinación 8 mientras que los aniones tienen coordinación 4 (tetraédrica)<sup>[10]</sup>.

---

---

## **I.2. Aceros inoxidable.**

Los aceros inoxidable pueden ser recubiertos por cerámicos para mejorar su resistencia a cambios térmicos, oxidación, corrosión y son usados como: soporte catalítico, componentes estructurales o interconectores como en celdas de combustión de hidrógeno<sup>[14]</sup>. Existen en el mercado varias clases de aceros inoxidable basados en su estructura cristalina, mecanismo de endurecimiento y costo de producción.

**I.2.1. Aceros Inoxidable Ferrítico.** Los aceros inoxidable ferrítico contienen hasta 30% de Cr y menos de 0.12% C. Debido a su estructura CC, los aceros inoxidable ferrítico tienen buena resistencia mecánica y una ductilidad moderada, derivadas del endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por deformación. Además, tienen excelente resistencia a la corrosión, una conformabilidad moderada y son relativamente económicos.

**I.2.2. Aceros Inoxidable Martensítico.** Los aceros inoxidable martensítico tienen un contenido de cromo por la general menor del 17% Cr; de lo contrario, el campo de ausente se hace tan pequeño que se requiere un control muy estricto de la temperatura de austenizado del contenido de carbono. Bajas cantidades de cromo también permiten que varíe el contenido de carbono de aproximadamente 0.1% hasta 1.0%, lo que genera martensita con diferentes durezas. La combinación de dureza, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión hacen las aleaciones atractivas para los usos como cuchillería de alta calidad, cojinetes y válvulas.

**I.2.3. Aceros Inoxidable Austenítico.** El níquel, un elemento estabilizador de la austenita, incrementa el tamaño del campo de austenita y al mismo tiempo prácticamente elimina la ferrita de las aleaciones hierro-cromo-carbono. Si el contenido de carbono queda por debajo de 0.03%, no se forman carburos y el acero estará conformado prácticamente todo de austenita a temperatura ambiente. Los aceros inoxidable austenítico CCC tienen excelente ductilidad, conformabilidad y resistencia química a la corrosión. La resistencia mecánica se obtiene mediante un endurecimiento por solución sólida y los aceros inoxidable austenítico pueden deformarse en frío para obtener más resistencia que los ferrítico. Los aceros austenítico tienen excelentes propiedades al impacto a baja

---

---

temperatura. Desafortunadamente, el alto contenido de níquel y de cromo hacen que estas aleaciones sean costosas.

Pequeñas adiciones de molibdeno tienen por efecto mejorar muy sensiblemente la resistencia a la corrosión de estos aceros en medios cloruros o ácidos reductores. En estas condiciones, la resistencia a la corrosión aumenta con la cantidad en molibdeno. Perteneciendo nuestro acero 316L al primer grupo de aceros que contienen una cantidad de Mo entre 2,0 y 2,5%. Si se aumenta la cantidad de molibdeno es necesario aumentar paralelamente la cantidad de níquel y/o bajar la cantidad de cromo para conservar una estructura austenítica. Las propiedades mecánicas de las estructuras austeníticas están estrechamente ligadas a la cantidad en elementos intersticiales de carbono y nitrógeno<sup>[28]</sup>.

#### **I.2.4. Propiedades Mecánicas de Aceros Austeníticos**

- De forma general, las estructuras austeníticas tienen la ventaja de una gran ductilidad. El módulo de elasticidad en tracción es de 193 GPa.
- La curva de tracción de estos tipos de aceros no presenta partes estrictamente lineales. No se puede pues definir un verdadero límite de elasticidad, toda deformación arrastra una parte de deformación plástica permanente. Por lo que se utiliza más a menudo un límite de elasticidad convencional correspondiente a un alargamiento permanente del 0,2%.
- El carbono, en solución intersticial, aumenta sensiblemente las características de tracción. Por el contrario, es el responsable de fenómenos de corrosión intergranular a menudo inaceptables.
- Los aceros bajos en carbono, resistentes a la corrosión intergranular, tienen el inconveniente de características de resistencia más bajas.
- Si aparte del carbono se le adicionara cierta cantidad de nitrógeno, éste permitiría mejorar las características mecánicas sin presentar los inconvenientes del carbono. Es decir, estas cantidades de nitrógeno tienen la ventaja de presentar las características de resistencia a la corrosión intergranular de los aceros de bajo carbono y las propiedades mecánicas de los aceros de carbono normal.

- Gracias a su estructura cúbica centrada en las caras, los aceros austeníticos conservan una gran ductilidad a unas temperaturas muy bajas pudiendo ser incluso del orden de  $-269^{\circ}\text{C}$ .
- La adición de carbono y de nitrógeno genera la precipitación de carburos o de nitruros de cromo que endurecen el metal por efecto de precipitados.
- La adición de manganeso presenta dos ventajas principales. Por una parte, elevar la cantidad de manganeso aumenta la solubilidad de nitrógeno. Por otra parte, estas concentraciones en manganeso o nitrógeno, permiten disminuir la cantidad de níquel; se trata de un factor de economía.

### **I.2.5. Propiedades físicas de los aceros austeníticos.**

Los aceros austeníticos se caracterizan por tres propiedades importantes:

- Coeficiente de dilatación elevado.
- Conductividad térmica buena.
- Amagnetismo.

### **I.2.6. Influencia de los diferentes elementos de la aleación sobre la estructura.**

Los aceros inoxidable son esencialmente unas aleaciones de hierro-carbono (acero) que contienen adiciones de al menos 11% Cr y eventualmente otros elementos, entre los cuales los principales son el níquel y el molibdeno. Por lo que, abordemos el papel de cada uno de estos elementos:

**Acción del cromo.** Sistema Fe-Cr. Aumenta la resistencia a la corrosión y caracteriza la estructura final del acero. Para concentraciones por encima del 11%, modifica la forma de las curvas anódicas; su aumento alarga el dominio de pasividad y disminuye la corriente de corrosión del estado activo. En particular, el cromo es favorable en los medios ácidos reductores.

---

---

**Acción del níquel.** Sistema Fe-Cr-Ni. Aumenta el dominio de existencia de la fase austenítica convirtiéndola en prácticamente estable. Sobre todo utilizado por su acción ganmágena, no tiene acción importante sobre la resistencia a la corrosión. En medios sulfúricos y clorhídricos, se nota sin embargo un efecto favorable que es debido a una elevación del potencial de corrosión del ácido.

**Acción del carbono.** El carbono puede dar lugar a la precipitación de carburos. Aumenta el dominio de existencia de la fase austenítica. Así para una cantidad de 0,03%, el dominio de existencia de la austenita pura pasa de 11 a 12% Cr,

**Acción del molibdeno y del silicio.** Estos elementos se añaden para proteger contra la corrosión. Son dos elementos alógenos que van a modificar el equilibrio de los tipos de los aceros. El molibdeno, mejora muy sensiblemente la resistencia a la corrosión en medios ácidos reductores o neutros y en presencia de iones cloruros. Paralelamente, su presencia acelera la formación de la capa pasiva o la repasivación y de mejora la resistencia a la despasivación. Este fenómeno es atribuido a la precipitación de compuestos complejos, del tipo  $\text{HMoO}_4^-$ , en la superficie de la capa pasiva.

**Acción del manganeso.** El manganeso forma sulfuros estables, que permiten evitar la presencia de sulfuros de cromo a baja temperatura de fusión (1150-1250°C) y son responsables en la descohesión de las operaciones de formación en calor (forja, laminado); se encuentra en unas concentraciones del 1 al 1,5% en la gran mayoría de los aceros. Aunque también se pueden encontrar cantidades más importantes de manganeso en ciertos tipos de acero con objeto de reemplazar una parte del níquel.

---

---

### **I.2.7. Requerimientos de los aceros inoxidables usados como soporte o componente estructural de cerámicos.**

Los aceros inoxidables usados como componentes estructurales o soportes de materiales cerámicos<sup>[13]</sup>, deben de tener las siguientes propiedades:

- Coeficiente de expansión cercano al material cerámico.
- Alta conductividad eléctrica.
- Químicamente compatible con materiales con los que estará en contacto eléctrico en ambientes sellados.
- Excelente impermeabilidad.
- Estabilidad química en condiciones oxidantes y reductoras.
- Buenas propiedades mecánicas.
- Costo de diseño eficiente y económico.

Por lo que en este trabajo de investigación se propone el uso del acero inoxidable 304 como soporte para las películas cerámicas de circonia-itria, ya que cumple con las características anteriormente descritas y principalmente por su bajo costo.

### **I.3. Electroforesis.**

El proceso consiste en el movimiento, originado en el seno del líquido, de partículas cargadas, en las cuales se produce un movimiento al aplicar un campo eléctrico, en una suspensión coloidal. Este campo, esta directamente relacionado con las propiedades electroquímicas superficiales que adquieren las partículas cuando se hallan inmersas en un medio líquido o coloidal. Las partículas suspendidas en un líquido polar se cargan superficialmente. Las reacciones superficiales y por tanto, el signo superficial de la carga de un polvo cerámico en suspensión acuosa dependen del pH del medio ya que alrededor de la partícula cargada se crea una doble capa iónica como lo establece la teoría de Stern<sup>[18]</sup>. Esta teoría propone que la partícula cargada superficialmente genera un potencial superficial, debido al cual, atrae iones de signo contrario o contraiones. Los contraiones rodean la partícula formando una monocapa fuertemente adherida a la superficie de la

---

---

misma que recibe el nombre de capa fija. Alrededor de esta monocapa, se crea una nube de iones de ambos signos que forman una capa difusa, en la que la concentración de iones va decreciendo al ir aumentando la distancia a la superficie de la partícula, así se mantiene la neutralidad electroquímica del sistema, ya que el potencial superficial desarrollado por la partícula cerámica en suspensión se compensa a medida que nos alejamos de su superficie por el efecto de la doble capa. La estabilidad electroquímica de las partículas viene determinada por la interacción partícula-líquido y partícula-partícula. A distancias cortas predominan las fuerzas de atracción entre partículas, dando lugar a un mínimo primario, en el que las partículas cargadas entran en contacto unas con otras de forma irreversible, lo que produce la coagulación de la suspensión. A medida que la distancia entre partículas aumenta, predominan las fuerzas de repulsión. La máxima estabilidad de la suspensión está determinada por el punto de máxima repulsión entre partículas, directamente relacionado, con la formación de sus dobles capas. Se puede evaluar el potencial zeta o potencial electrocinético que es el valor del potencial medio en el plano de cizalla entre la capa rígida y la capa difusa.

Electrofóresis es un proceso en el cual se pasa corriente eléctrica a través de una disolución o suspensión coloidal y las partículas coloidales que migran hacia el cátodo. Se pueden obtener recubrimientos sobre materiales conductores. La mayoría de los materiales orgánicos y minerales pueden ser usados en electrodeposición. Por esto, el estudio de los procesos de electrofóresis a partir de medios acuosos está recibiendo una creciente atención por sus grandes posibilidades para implantarse en ciclos de producción con amplia gama de materiales.

El equipo básico consta de una célula electrofóretica como se muestra en la figura I.6, que consiste en un recipiente donde se introducen electrodos y la suspensión. Se utilizan dos electrodos, un contra electrodo o cátodo y un electrodo de trabajo o ánodo donde se deposita el material. Los electrodos que suelen estar unidos a soportes no conductores para que se mantenga el plano, el paralelismo y la distancia entre ellos para mantener la constante en el sistema consiguiendo una intensidad de campo eléctrico constante y una distribución homogénea en el volumen de suspensión que cubre a ambos electrodos. También se tiene una fuente de poder y un voltímetro para mantener las condiciones eléctricas del proceso. Este proceso en general permite obtener recubrimientos de pocas micras hasta milímetros de espesor con piezas planas, huecas y de formas diversas donde la única limitación es el diseño de una geometría adecuada donde se mantenga un campo eléctrico homogéneo constante a lo largo del proceso

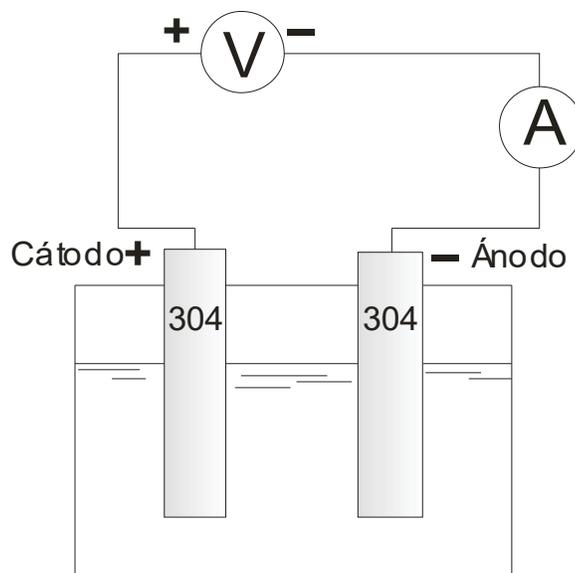


Figura I.6. Celda electroforética

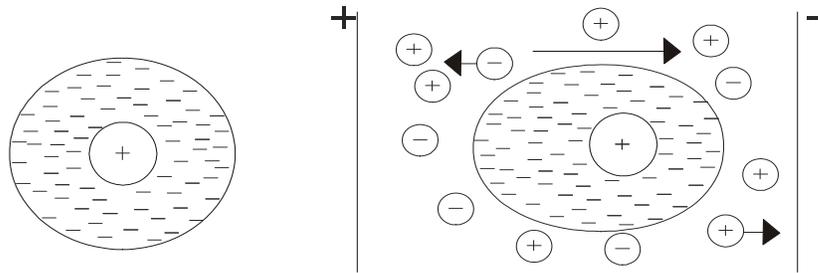
#### I.4. Deposición.

Un segundo proceso tiene lugar durante el conformado, es la deposición de las partículas sobre el electrodo por la acción de un campo eléctrico. Para que se depositen las partículas formando capa compacta con cohesión interna, la suspensión debe hacerse inestable en el entorno al electrodo en el cual se lleva a cabo el depósito como se observa en la figura I.7, la pérdida de la estabilidad disminuye el espesor de la doble capa de las partículas que llegan al electrodo permitiendo la aproximación entre ellas para que predominen las fuerzas de atracción de Van Der Waals, forzando a la coagulación del sistema.

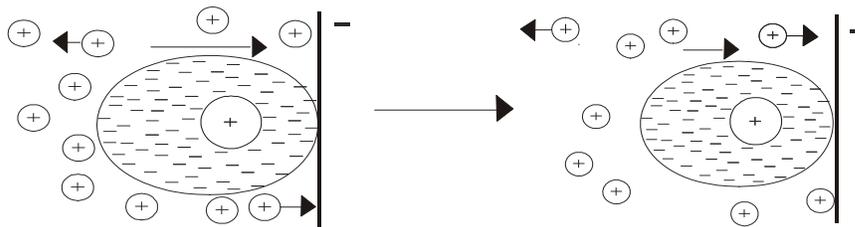
En la formación del depósito intervienen varios fenómenos paralelos. En relación a la suspensión es la distorsión que sufre la doble capa al desplazarse la partícula en el líquido, el aumento de contenido en sólidos por acumulación de partículas cerca del electrodo y la reformación del electrolito y de los aditivos, son los principales responsables de la pérdida de la estabilidad de la suspensión y por tanto la formación del depósito<sup>[29]</sup>. No obstante la coagulación de las partículas viene determinada por la fuerza de interacción necesaria para superar la barrera de energía de la repulsión.

En consecuencia, el mecanismo de deposito se basa en la pérdida de la estabilidad de la suspensión y en la formación de un depósito con cohesión interna. Es en la relajación de la doble capa donde intervienen procesos de transferencia de carga típicos de las reacciones de interacción eléctrica de la materia.

Atmósfera iónica distorsionada al aplicar el campo eléctrico



Atmósfera iónica delgada al ocurrir el deposito



Atmósfera de coagulación

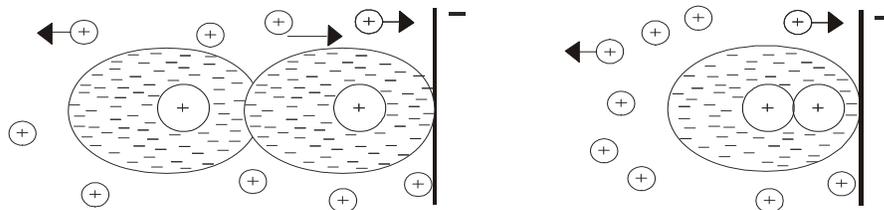


Figura I.7. Proceso de depositación

---

---

## **I.5. Diseño Experimental**

Los diseños experimentales tiene como objetivo en la investigación el asignar un nivel de confiabilidad de los resultados, facilitar el análisis de los resultados obtenidos y relacionar los efectos de las variables utilizadas en la fabricación de las películas. Los métodos de diseño experimental también tienen un cometido importante en las actividades de diseño en ingeniería<sup>[30]</sup> o trabajos de investigación en las cuales se desarrollan nuevos productos y se mejoran otros ya existentes, algunas de sus aplicaciones son:

- Evaluación y comparación de configuraciones de diseño básicas.
- Evaluación de materiales alternativos.
- Selección de parámetros de diseño de modo que el producto funcione bien en un amplia variedad de condiciones de campo.

### **I.5.1. Ventajas de la aplicación de un diseño experimental.**

La aplicación del diseño experimental en una fase temprana del desarrollo puede dar resultados como:

- Mejora en el rendimiento de los etapas de investigación.
- Menor variabilidad y mayor apego a los requerimientos nominales u objetivos de la investigación.
- Menor tiempo de desarrollo de la investigación.
- Menores gastos en material de investigación.

### **I.5.2. Pasos para la elección del diseño de experimentos:**

1. Comprensión y planteamiento del problema
2. Elección de factores y niveles.
3. Selección de variable de respuesta.
4. Considerar el tamaño muestral.
5. Realización del experimento.

6. Análisis de datos.
7. Conclusiones y recomendaciones.

El uso de un diseño experimental puede dar como resultado productos con mayor confiabilidad, mejor funcionamiento en el campo, menores costos, menor tiempo de diseño y desarrollo del producto.

## **I.6. Evaluación de la permeación del hidrógeno.**

La permeabilidad de hidrógeno a través de aceros y otros materiales está sujeta a gran interés, no solamente por su importancia teórica, sino que también por sus aspectos prácticos relacionados con problemas de fragilización por hidrógeno y la integridad estructural. Por este método, se puede evaluar la captación, permeabilidad y la difusión de hidrógeno en metales por medio del uso de un método electroquímico<sup>[31]</sup>. Esta técnica fue desarrollada por Devanathan y Stachurski<sup>[32]</sup>.

Este método se puede aplicar para:

- Calcular la difusión de átomos de hidrógeno en metales y para distinguir el atrapamiento reversible e irreversible.
- Para la evolución de la captación de hidrógeno en metales.
- Para evaluar el grado de agresividad de diferentes medios en términos de captación de hidrogeno en metal expuesto.

En esta técnica, el hidrógeno es generado sobre una cara de una lámina del material en estudio y detectado, electroquímicamente<sup>[33]</sup>, en la cara opuesta; obteniéndose una curva o transitorio de permeación donde se representa el flujo de hidrógeno que sale de la lámina en función del tiempo, medido a partir del momento en que se inicia la carga de hidrógeno. Las mediciones de coeficiente de difusión o valores de permeabilidad de hidrógeno a través de un metal son investigadas no solo por un método electroquímico desarrollado por Devanathan y Stachurski<sup>[32]</sup>, sino también por ecuaciones matemáticas para la determinación de la difusión<sup>[30]</sup>.

---

---

Para el cálculo de la difusión se utilizó la ecuación (3):

$$D_{eff} = \frac{L^2}{(6t_{lag})} \quad (3)$$

Donde:

$D_{eff}$  = coeficiente efectivo de la difusión de hidrógeno.

L = espesor de la membrana (cerca de 0.05 cm).

$t_{lag}$  = es el 63% del tiempo necesario para que alcance la corriente de permeabilidad de hidrógeno. el estado estacionario

## **I.7. Curvas de polarización.**

La aplicación de técnicas de polarización, como la potenciostática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión<sup>[34]</sup>.

Taffel<sup>[35]</sup> (figura I.8.) dedujo de manera teórica para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible. Así la densidad de corrosión,  $i_{corr}$ , se determinó empleando el método de extrapolación de Taffel<sup>[35]</sup>. Las curvas de polarización obtenidas contienen un segmento anódico y uno catódico. La intersección de las dos tangentes trazadas a la parte lineal asociada con los dos segmentos se define como  $i_{corr}$ . El potencial de corrosión,  $E_{corr}$  es el potencial que corresponde al valor mínimo de la densidad de corriente<sup>[36]</sup>.

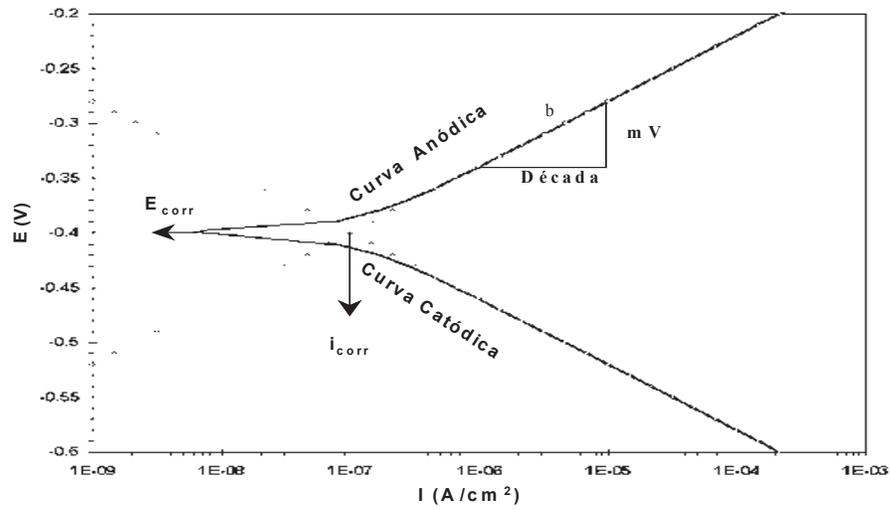


Figura I.8. Gráfica descriptiva del método de Taffel.

### I.7.1. Cálculo de la Velocidad de Corrosión.

La resistencia a la polarización se define como:

$$R_P = \frac{\beta}{i_{corr}}$$

Donde  $\beta$ , es la constante de proporcionalidad o de Stern–Geary, y esta definida por:

$$\beta = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

---

---

La constante  $\beta$  puede obtenerse de manera experimental si se conocen las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica ( $b_a$  y  $b_c$  respectivamente). En muchas ocasiones, no es posible obtener los valores exactos de  $b_a$  y  $b_c$  para un sistema de corrosión en particular, en estos casos, es posible encontrar valores de  $\beta$  reportados en la literatura.

Para otros casos, cuando las reacciones anódicas y catódicas del proceso de corrosión están controladas por activación, suele utilizarse un valor de  $\beta$  igual a 0.026 V en donde los valores de  $b_a$  y  $b_c$  son de 0.120 V por década de corriente. Finalmente, es posible observar que la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) es inversamente proporcional a la  $R_p$ .

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p}$$

Por lo tanto, la velocidad de corrosión está dada por la siguiente expresión. En unidades de penetración por unidad de tiempo, milésimas de pulgada por año (MPY)

$$V = 0.129 \left( \frac{M * i_{corr}}{n \rho} \right)$$

En donde  $M$ , es el peso molecular del metal (gr/mol),  $i_{corr}$ , es la densidad de corriente de corrosión (A),  $n$ , es el número de electrones intercambiados y  $\rho$ , es la densidad del metal o aleación.

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental realizado para la fabricación de las películas cerámicas de circonia-itria, así como las técnicas utilizadas para la caracterización y el análisis de la resistencia a la corrosión en medios acuosos.

### II.1. Diagrama de flujo del proceso.

Se diseñó un diagrama de flujo del proceso de fabricación y caracterización de las películas cerámicas de circonia estabilizada con itria, para el desarrollo óptimo de este trabajo de investigación (figura II.1.):

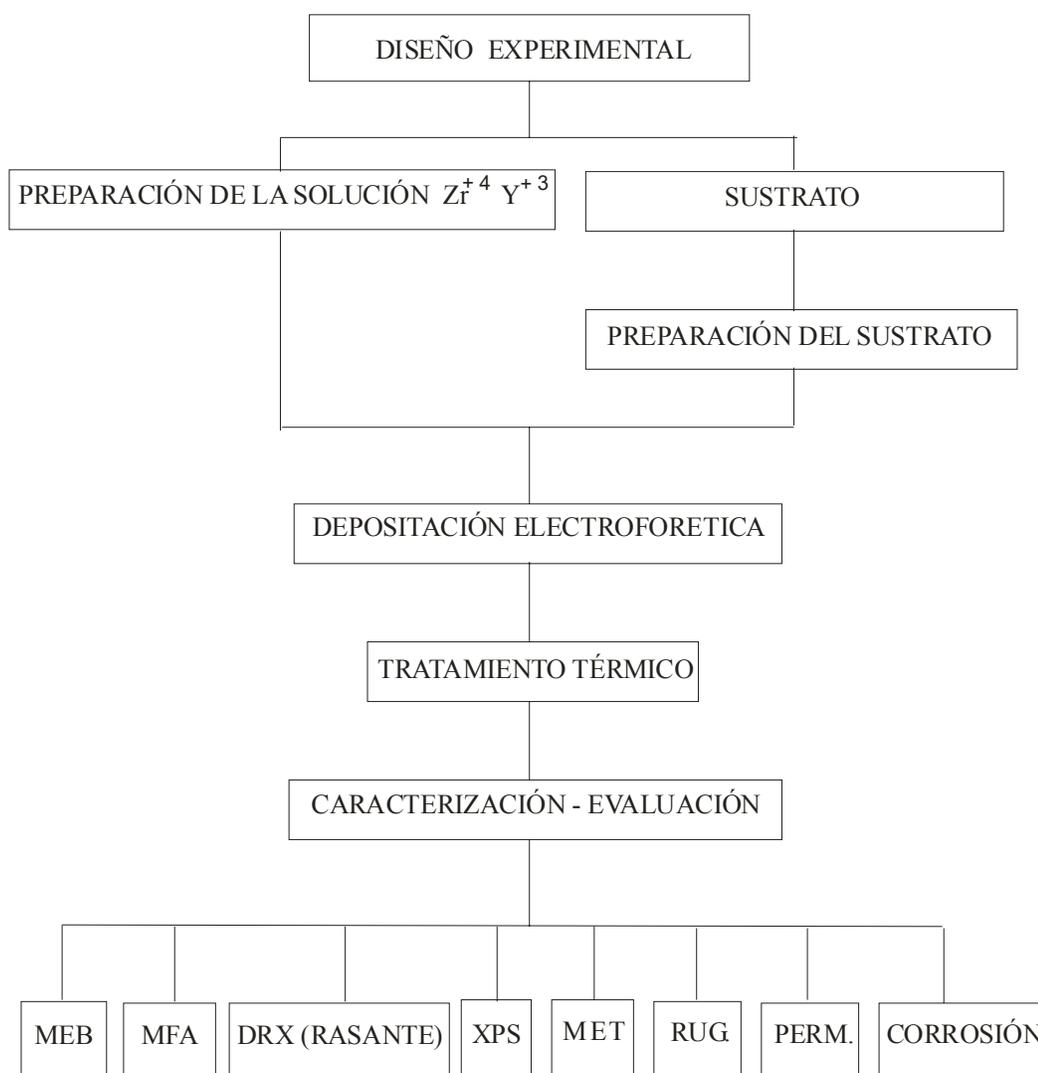


Figura II.1. Diagrama de flujo del proceso experimental desarrollado.

## II.2. Diseño de experimentos.

En esta investigación se utilizó un diseño experimental que dá como resultado productos con mayor confiabilidad, mejor funcionamiento en el campo, menores costos y menor tiempo de experimentación. El uso de un diseño experimental permite facilitar la evaluación y mejorar el procesamiento en la producción de las películas cerámicas<sup>[30]</sup> de circonia estabilizada con itria.

En la figura II.2, se plantea el diagrama con las variables dependientes e independientes que se manejaron en este trabajo de investigación, así como las variables de coordinación o variables fijas para la selección del diseño experimental apropiado.

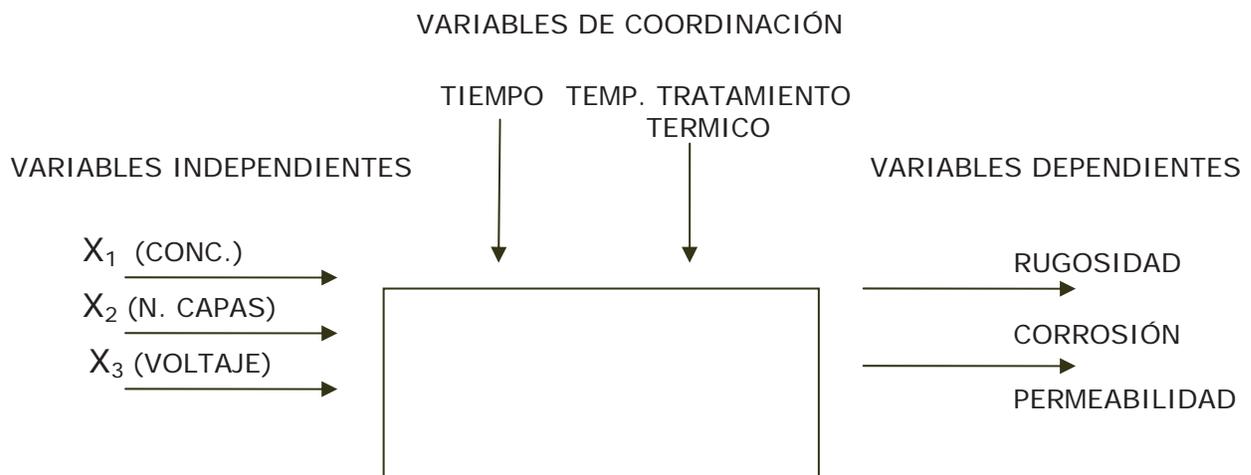


Figura II.2. Diagrama de flujo de las variables a utilizar.

Para el desarrollo de la experimentación y su análisis se seleccionó un diseño experimental factorial  $2^3$ . Estos diseños factoriales se utilizan ampliamente para la experimentación cuando intervienen varios factores y se estudia el efecto conjunto de estos.

Este diseño consta de ocho experimentos, con dos niveles y tres variables a utilizar como lo ilustra la tabla II.1.

NIVELES	FACTORES		
	X <sub>1</sub> (CONC. ITRIA)	X <sub>2</sub> (N. CAPAS)	X <sub>3</sub> (VOLTAJE)
-1	3% (mol.)	1	4(volts)
+1	6%(mol)	3	8(volts)

Tabla II.1. Niveles, variables y factores utilizados en el diseño.

La matriz de diseño codificada se muestra en la tabla II.2, en la cual se puede observar como interactúan los diferentes niveles en el diseño aplicado, así como el número de muestras a desarrollar en la experimentación.

MUESTRA	X1 (CONC)	X2 (N. .CAPAS)	X3 (VOLTAJE)
M1	+1	+1	+1
M2	-1	+1	+1
M3	+1	-1	+1
M4	-1	-1	+1
M5	+1	+1	-1
M6	-1	+1	-1
M7	+1	-1	-1
M8	-1	-1	-1

Tabla II.2. Matriz de diseño codificada utilizada.

### II.3. Preparación de la solución.

La solución se preparó con Oxidloruro de Zirconio y cloruro de itria aforados en 1000 ml de H<sub>2</sub>O, después de agitación se determinó un pH de 4, para, posteriormente, utilizarla en el proceso de depositación.

## II.4. Selección del sustrato.

Se seleccionó el acero inoxidable austenítico como sustrato debido a sus propiedades mecánicas, químicas y su bajo costo. Para este trabajo, se seleccionó el acero inoxidable 304, cuya composición porcentual viene dada en la tabla II.3, que es comúnmente utilizado en la industria por ser resistente a la corrosión y oxidación de diferentes medios acuosos ácidos y es económico en comparación con otras aleaciones.

ELEMENTO	PORCENTAJE (% PESO)
C	0,08% Max
Mn	2,00% Max
Si	1,00% Max
Cr	18,00 – 20.00%
Ni	8,00 - 10,50%

Tabla II.3. Composición porcentual del acero inoxidable 304<sup>[37]</sup>.

### II.4.1. Preparación del sustrato.

Se cortaron placas de 2 x 2 cm y 1 x 1cm para mantener un área constante en las probetas y su adaptación a los requerimientos de las diferentes pruebas que se realizaron, las probetas fueron pulidas a semiespejo con lijas número 400 y 600, posteriormente, se realizó la limpieza de las probetas con ultrasonido y posteriormente se enjuagaron con agua destilada.

## II.5. Depositación electroforética.

La depositación electroforética se realizó con una fuente de poder BK Precisión Modelo 1735 DC, la cual tiene una capacidad de alimentación de 0 a 30 volts y 0 a 3 Ampers. Este es un proceso en el cual se hace pasar una corriente eléctrica a través de una suspensión, se obtienen recubrimientos sobre materiales conductores. La mayor parte de los materiales orgánicos pueden ser procesados por electrodeposición, la mayor dificultad es la selección adecuada del vehículo líquido y el ajuste de las condiciones experimentales al sistema seleccionado. Este proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica que contiene cátodo, ánodo, solución electrolítica, conectados a un voltímetro y un amperímetro. De acuerdo con las combinaciones obtenidas de la matriz del diseño experimental se trabajaron 8 muestras a voltajes de 4 y 8 volts, un tiempo de 2 minutos con 1 y 3 capas de depósito.

---

---

## **II.6. Tratamiento térmico.**

Se realizó, un tratamiento térmico para consolidar la película a una temperatura de 700 °C, en una mufla programable con rampas de calentamiento y enfriamiento controlado, esta eleva la temperatura hasta el valor programado manteniéndose constante durante una hora y, posteriormente, descender la temperatura gradualmente hasta temperatura ambiente.

## **II.7. Caracterización.**

Las muestras se caracterizaron por diferentes métodos como: la Difracción de Rayos X de haz rasante, Microscopía de Fuerza Atómica, Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X, y Microscopía Electrónica de Transmisión. Estos métodos son usados en la caracterización de películas cerámicas delgadas.

### **II.7.1. Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X de haz rasante es una técnica no destructiva de análisis que proporciona información de las fases cristalinas presentes, esto se realizó en un difractómetro de rayos X SIEMENS D5000. Se realizó este procedimiento en polvos desprendidos de la película de circonia-itra para determinar e identificar las fases presentes, de acuerdo con la temperatura de tratamiento térmico utilizada.

### **II.7.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para la examinación y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Para esto se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 6400 para la observar la morfología y mediante el microanálisis se determinaron los elementos presentes en los recubrimientos. Estas muestras fueron fabricadas con una dimensión de 1 x 1 cm y posteriormente metalizadas para su análisis.

### II.7.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA).

Una de de las técnicas más poderosas utilizadas para la caracterización de nanopartículas y películas delgadas es la microscopía de fuerza atómica MFA<sup>[38]</sup>. La microscopía de fuerza atómica se realizó con un equipo AFM (Quesant, SPM. Model: Q250 45695143-072), esta técnica nos permite obtener valores de rugosidad y la morfología de la muestra, así como realizar análisis de perfilometría de la superficie de la muestra. La MFA es aplicable en el estudio de superficies de cerámicos, polímeros, orgánicos y cristales, ya sean superficies conductoras o no conductoras<sup>[39]</sup>.

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que se basa en la construcción de imágenes digitales a partir de la medición de las fuerzas de atracción y repulsión entre los átomos de una punta (distancias menores a 100 Å de diámetro) y los de la superficie a analizar. La figura II.2, muestra el arreglo del MFA, donde la punta tiene en el extremo libre un cantilever (100 a 200 μm de largo), las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra flexionan el cantilever. Un detector mide la flexión a medida que se barre la muestra con la punta y dicha deflexión se envía como señal de entrada a un circuito de alimentación que mueve el escáner en donde está colocada la muestra hacia arriba o hacia abajo manteniendo la flexión del cantilever constante, respondiendo de esta manera a la topografía de la muestra<sup>5</sup> y se genera una imagen a partir del movimiento del escáner. Con los perfiles de altura medidas el software del MFA, se calcula la rugosidad cuadrada media ( $R_{rms}$ ) y mientras mayor sea el valor de  $R_{rms}$  mayor será la rugosidad de la superficie<sup>[40]</sup>.

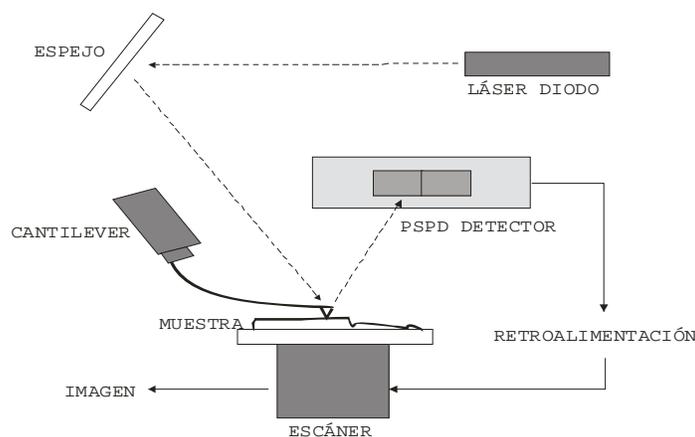


Figura II.2. Diagrama esquemático de MFA

---

---

#### **II.7.4. Difracción de rayos x de haz rasante (RX).**

Las muestras fueron analizadas en un difractómetro de rayos X de haz rasante 5000 Siemens. Los rayos X de haz rasante son una herramienta indispensable para estudiar la estructura, los arreglos geométricos de los átomos en las películas delgadas. Las dimensiones de la celda unitaria de un cristal y su simetría se pueden inferir con experimentos de difracción de rayos X de haz rasante.

#### **II.7.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).**

Este método se emplea para determinar la composición atómica y los estados químicos de los átomos que se hallan en las capas más externas de las partículas que constituyen a las muestras. Los análisis XPS se realizaron en un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, el cual permite obtener la composición química de los materiales en su superficie, la principal información que se obtiene es acerca de los enlaces químicos que existen entre los elementos presentes<sup>[41]</sup>. Este método utiliza un haz de rayos X con los que se excitan electrones de la superficie. Permite conocer con precisión la naturaleza química de los átomos de la superficie ya que la energía de los fotoelectrones depende directamente de la configuración energética de los átomos de los que provienen. Prácticamente no causa daños en la superficie y puede usarse en materiales delicados. Este método detecta todos los elementos excepto el hidrógeno, y se basa en que los electrones orbitan alrededor del núcleo en orbitales definidos y, a cada uno de ellos, se le atribuye un valor de identificación específico y el objetivo del método es identificar de qué átomo vienen. Esto se logra excitando los electrones con rayos X y liberándolos del núcleo, una vez liberados, son detectados en un analizador de electrones y son identificados de acuerdo a sus valores, la información que interesa es la energía de enlace que tienen antes de dejar el átomo y se cuentan estos electrones contra su energía de enlace, dando así una gráfica en donde, cada energía señala un tipo de átomo específico y cada área del pico es proporcional al número de átomos presentes en el espécimen estudiado. Calculando la respectiva contribución se puede obtener la composición química específica del espécimen con un apropiado procesamiento computacional.

---

---

### **II.7.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET).**

Se utilizó el microscopio electrónico de transmisión (MET) FEG-PHILIPS TECNAI F20 operando a 200 kV. El cual permite la observación de la estructura interna y detalles ultraestructurales de las películas, así como obtener un análisis químico de los elementos presentes en la muestra. Las muestras se prepararon retirando del sustrato la película en forma de polvo, el cual es dispersado en alcohol para depositarse en una rejilla de cobre para su análisis.

### **II.7.7. Permeación de hidrógeno.**

Estos ensayos se llevaron a cabo empleando la técnica de Devanathan y Stachurski<sup>[32]</sup>, utilizando una celda de permeación de hidrógeno conectada a un potenciostato ACM Instruments, El cual permitió el estudio de la interacción del hidrógeno con las partículas, a través de la determinación de la difusividad y la solubilidad del mismo. Estas muestras se prepararon con una dimensión de 2 x 2 cm y se metalizaron con paladio en la cara opuesta al recubrimiento cerámico para neutralizar la reacción de corrosión que se presenta.

### **II.7.8. Curvas de polarización**

Las curvas de polarización se realizaron en un equipo ACM instruments Gillac, las curvas se iniciaron a un potencial de  $-300$  mV con respecto al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y se terminaron a  $+1150$  mV, con una velocidad de barrido de  $30$  mV/s. Antes de iniciar los ensayos, se dejó estabilizar el valor de  $E_{\text{corr}}$  durante 10 minutos. Como electrodo de referencia se utilizó el de calomel y un electrodo de grafito como electrodo auxiliar. Para estas pruebas se recubrieron las probetas por la cara posterior del recubrimiento con resina para mantener un área de trabajo constante de  $1 \times 1$  cm.

### III. RESULTADOS Y DISCUSION.

#### III.1. Elección de la temperatura de tratamiento térmico.

De acuerdo a estudios anteriores sobre la preparación de películas de circonia<sup>[42]</sup> sobre sustratos de acero inoxidable, se encontró que la temperatura de tratamiento térmico utilizada fue de 650°C. Partiendo de estos estudios se prepararon polvos de películas de circonia estabilizada con itrio a dos diferentes temperaturas (600 y 700 °C), posteriormente se utilizo la difracción de rayos X para determinar la temperatura de tratamiento térmico en la cual se obtiene la presencia de la fase cúbica.

La figura III.1, muestra el difractograma de la muestra M1 de  $ZrO_2-Y_2O_3$  consolidada a 600°C (con contenido de 6% de dopante  $Y_2O_3$ ). En el cual se observa amorfismo y picos con poca intensidad de  $ZrO_2-Y_2O_3$  en fase cúbica en los planos 110 y 211. Los picos mas intensos en los planos 111 y 112 pertenecen a la señal del Fe pertenecientes al sustrato de acero inoxidable

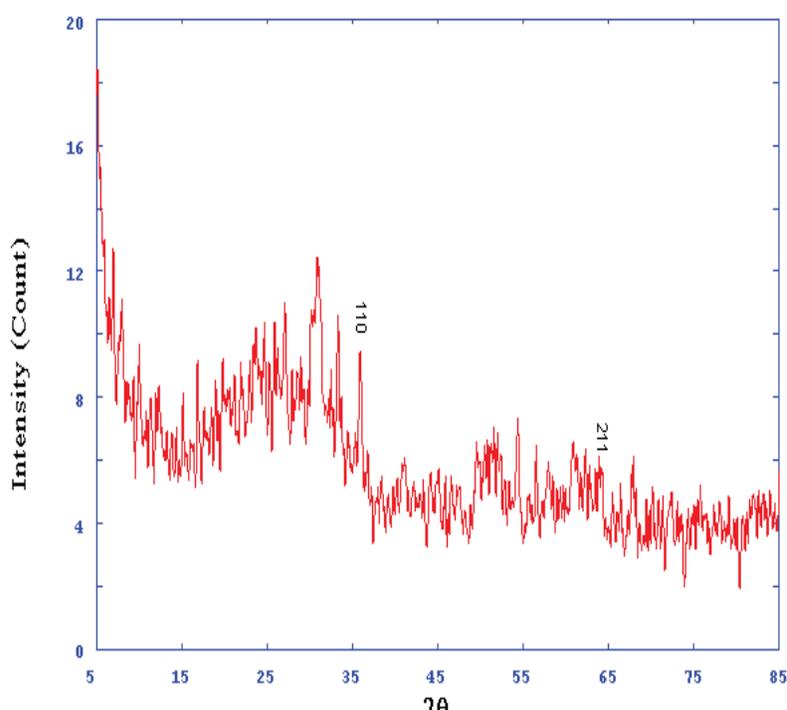


Figura III.1. Difractograma de la muestra al M1 de dopante a temperatura 600°C.

En la figura III.2, se muestra el difractograma de la muestra M2 con el 6% de dopante consolidada a 700 °C, En la cual se presentan los picos más intensos de  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$  característicos de la fase cúbica en los planos 111, 110 y 211.

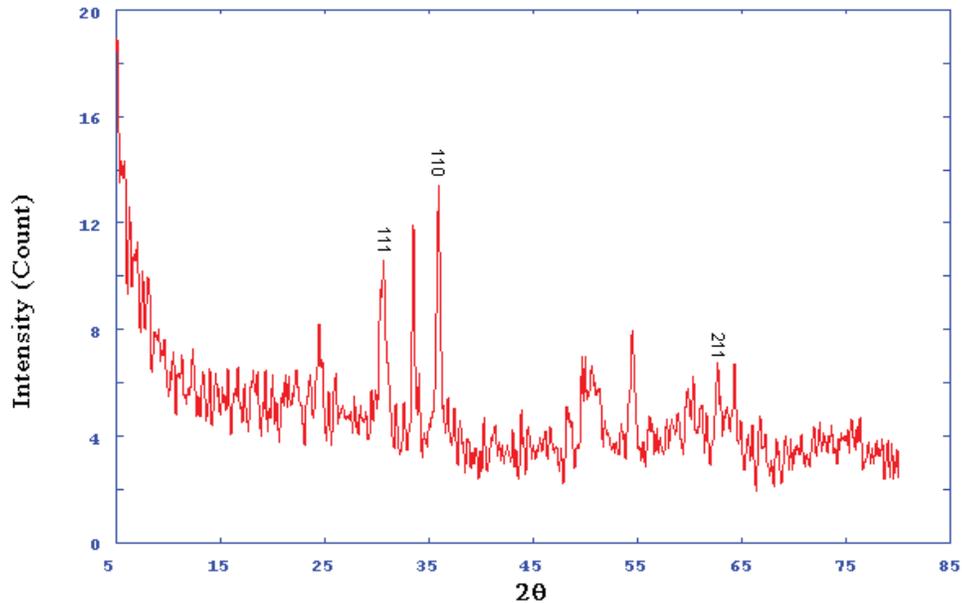


Figura III.2. Difractograma de la muestra M1 a temperatura de 700 °C.

Analizando los difractogramas se determinó que la temperatura de tratamiento térmico a utilizar en este trabajo es de 700 °C. En esta temperatura se presenta una mayor presencia de fase cúbica en las muestras analizadas y esta temperatura se aplicará al diseño experimental como una variable de coordinación.

### III.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido Jeol 6400 con el cual se realizaron barridos, microanálisis generales y puntuales de zonas de interés en cada una de las muestras, esto para conocer la morfología, la composición química elemental y la estructura de las películas cerámicas de  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$  depositada sobre el sustrato de acero inoxidable 304. Estas micrografías se realizaron a una amplificación 5000x analizando las muestras de acuerdo al diseño experimental propuesto.

Los microanálisis generales de las muestras realizadas fueron determinados por medio del microanálisis químico general (EDS) del equipo, donde las ocho muestras presentaron la señal característica del Zr con diferentes cuentas como se observa en las graficas de la figura III.3. También se realizaron microanálisis puntuales en las zonas de las cuarteaduras, donde en estos análisis se detecta la presencia de circonio lo que confirma que la película cubre todo el sustrato.

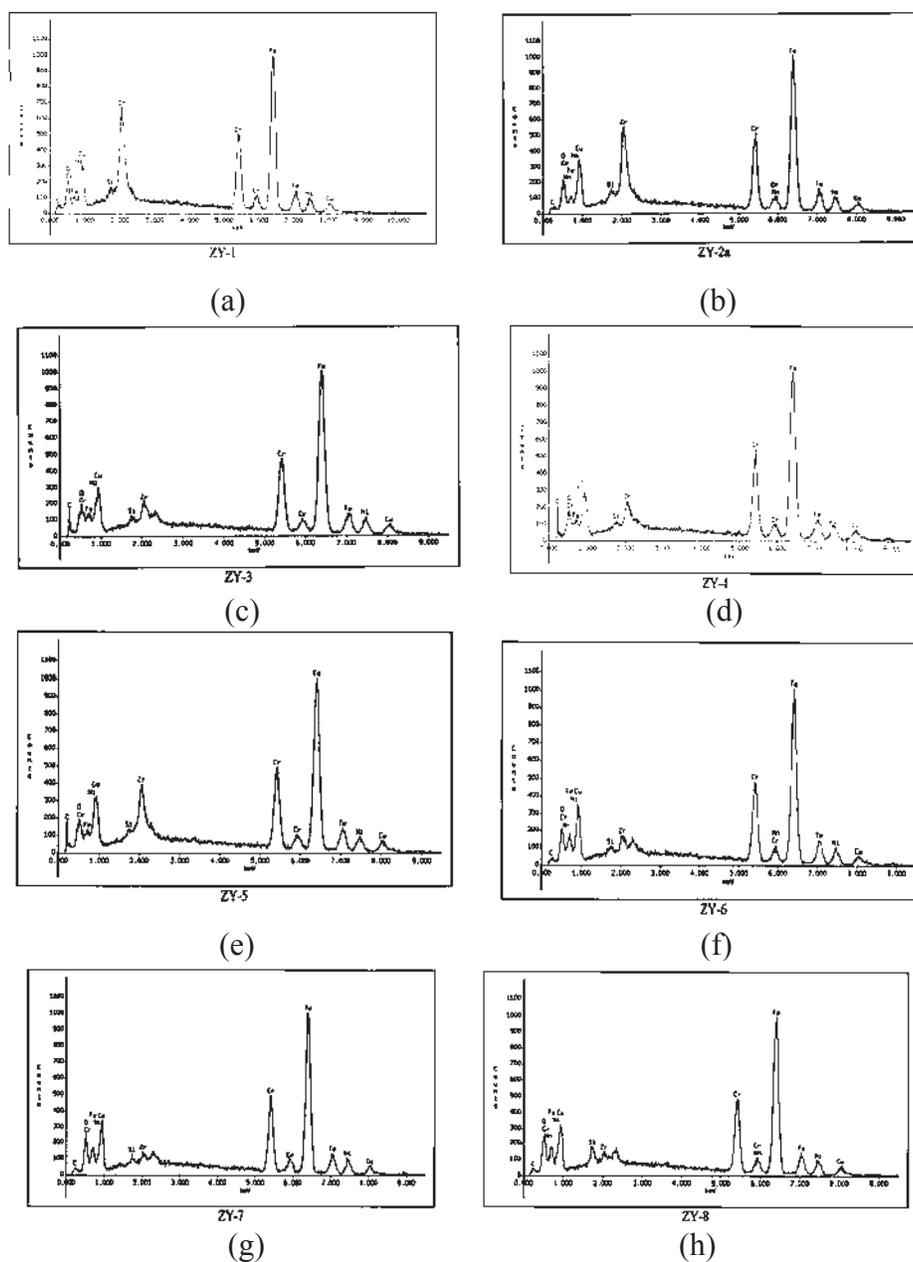


Figura III.3. Microanálisis generales obtenidos de las ocho muestras de  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

(a) Muestra M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) M5, (f) M6, (g) M7 y (h) M8.

La tabla III.1, presenta los valores de cuentas obtenidas en los microanálisis generales de las ocho muestras de  $ZrO_2-Y_2O_3$ , estas cuentas pertenecen a la señal del Zr ya que el pico de Y debido a las bajas concentraciones utilizadas su señal se traslapa con la del Zr. En esta tabla se observa el efecto en el contenido de circonia de acuerdo con los voltajes y capas aplicados. Donde las muestras M7 y M8 presentan menor número de cuentas observándose que se maneja un voltaje de 4volts y una capa.

Muestra	Cuentas de contenido Circonio	Voltaje	N. Capas
M1	680	ALTO	ALTO
M2	600	ALTO	ALTO
M3	220	ALTO	BAJO
M4	240	ALTO	BAJO
M5	400	BAJO	ALTO
M6	180	BAJO	ALTO
M7	150	BAJO	BAJO
M8	160	BAJO	BAJO

Tabla III.1. Valores obtenidos de cuentas de los microanálisis generales de las muestras de  $ZrO_2-Y_2O_3$

La figura III.4.(a) muestra la micrografía de la muestra M1 donde la película se presenta uniformemente distribuida sobre toda la superficie del sustrato, esta presenta imperfecciones provocadas por contracción del material cerámico originadas en el tratamiento térmico de consolidación, esto debido al espesor de la película que fue obtenida a un valor alto de voltaje utilizado en la depositación, tres capas aplicadas y la diferencia del valor de coeficiente de expansión térmica entre el cerámico y el acero inoxidable 304. La micrografía III.4.(b), presenta la imagen de la muestra M2, en la cual se observa una película más homogénea, poco densa con pequeñas imperfecciones por tratamiento térmico resultado de un nivel bajo en la concentración de dopante. La imagen III.4.(c), muestra una micrografía de la muestra M3 donde se aprecia la presencia del circonio de manera continua en todo el sustrato, las irregularidades que se observan en la muestra son las pertenecientes al sustrato de acero inoxidable y no a contracciones por el tratamiento térmico. En la figura III.4.(d), se observa la micrografía de la muestra M4 donde se aprecia la presencia de una película delgada y uniforme de circonio, depositada en una capa con bajo porcentaje de dopante. En esta película se observa como la película cerámica adopta la forma de la

---

---

superficie del sustrato. En la imagen III.4.(e), se aprecia la micrografía de muestra M5 donde se aprecia la presencia del circonia presentando poca contracción de la película por el tratamiento térmico debido a una alta concentración de dopante, tres capas de recubrimiento depositados a bajo voltaje. En la imagen III.4.(f), se tiene un micrografía de la muestra M6 donde se aprecia una película delgada homogéneamente distribuida en el sustrato, esta se deposito con bajo nivel de voltaje y tres capas de recubrimiento. En micrografía de la imagen III.4.(g) se observa la muestra M7 donde se aprecia una película delgada al aplicar un nivel bajo de voltaje y una capa de recubrimiento. La imagen III.4.(h), de la muestra M8 presenta la micrografía de la película que es semitransparente, delgada y se adapta a las irregularidades del sustrato de acero inoxidable por realizarse con bajo nivel de voltaje. Se determinó que las ocho muestras presentan la señal del circonia, donde la muestra M1 es la más densa presentando pequeñas deformidades por contracción en el tratamiento térmico. La muestra M7 y M8 presenta una superficies menos densas sin deformidades por contracción en el tratamiento térmico, debido a que se utilizaron valores bajos (1 capa y 3 volts).

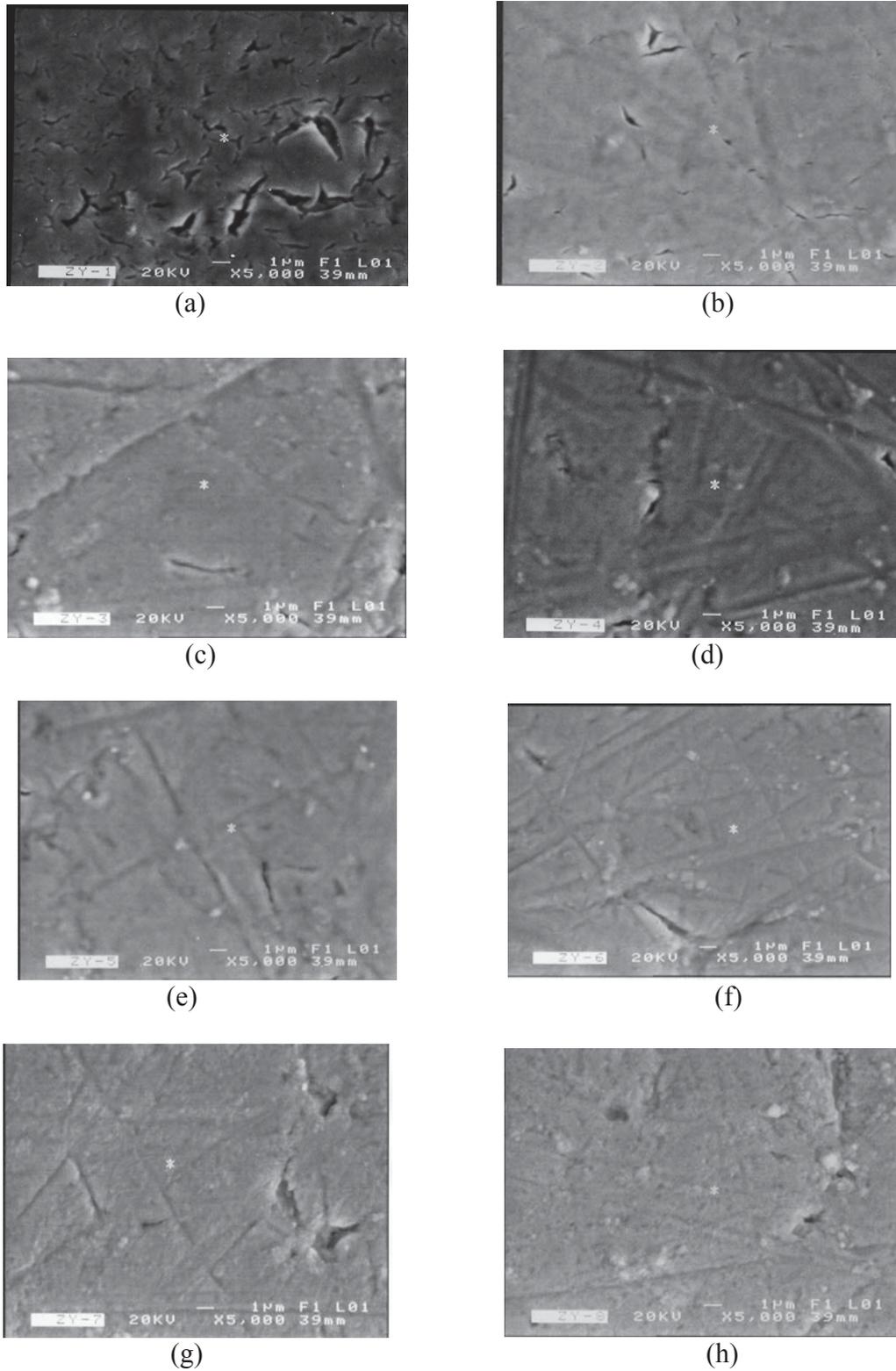


Figura III.4. Micrografías de MEB del las ocho muestras de  $ZrO_2-Y_2O_3$ . (a) Muestra M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) M5, (f) M6, (g) M7 y (h) M8.

### III.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA).

Mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) en modo de contacto se examinaron las ocho películas obtenidas, así como el sustrato de acero inoxidable 304 para determinar su morfología y la rugosidad promedio, de acuerdo con los niveles de voltaje, concentración de dopante y número de capas determinados por el diseño experimental.

La figura III.5, se observa la micrografía en 3-D del acero inoxidable 304 en la cual, se muestra la superficie en un área de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , presentando una topografía irregular, donde se aprecian las crestas y los valles, debido al proceso de preparación del sustrato. Esta muestra un valor de altura máximo de  $1,75 \mu\text{m}$  y un valor de rugosidad promedio alto de  $378.3\text{nm}$ .

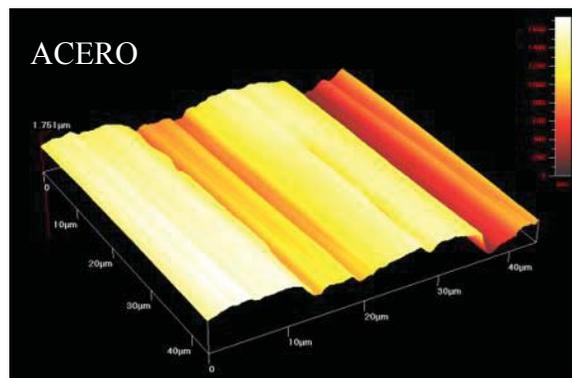


Figura III.5. Imagen de MFA en 3D del sustrato de acero inoxidable.

En la figura III.6, A).- Se observa la micrografía en 3D de la superficie de la muestra M1 que presenta la altura máxima con un valor de  $3.81 \mu\text{m}$  en una área de barrido de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , esta presenta una superficie plana donde el cerámico recubrió en algunas zonas los desniveles del sustrato y presenta un recubrimiento formado en su mayoría, por partículas pequeñas de forma esférica con algunas partículas grandes distribuidas aisladamente, esto debido los altos niveles de los factores utilizados en el procesamiento (8volts, 6% y 3capas). B).- Muestra la micrografía en 2D donde se señala la línea en la zona en que se realizó el análisis de perfilometría, donde ahí se pueden apreciar las alturas y el tamaño de las partículas aglomeradas que conforman la película de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y C).- Muestra gráfica del perfil de rugosidad de la película de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  de la muestra M1, donde se observan partículas en su mayoría del orden de  $0.9 \mu\text{m}$ , así como algunas partículas aglomeradas con alturas del promedio del  $2.00 \mu\text{m}$ .

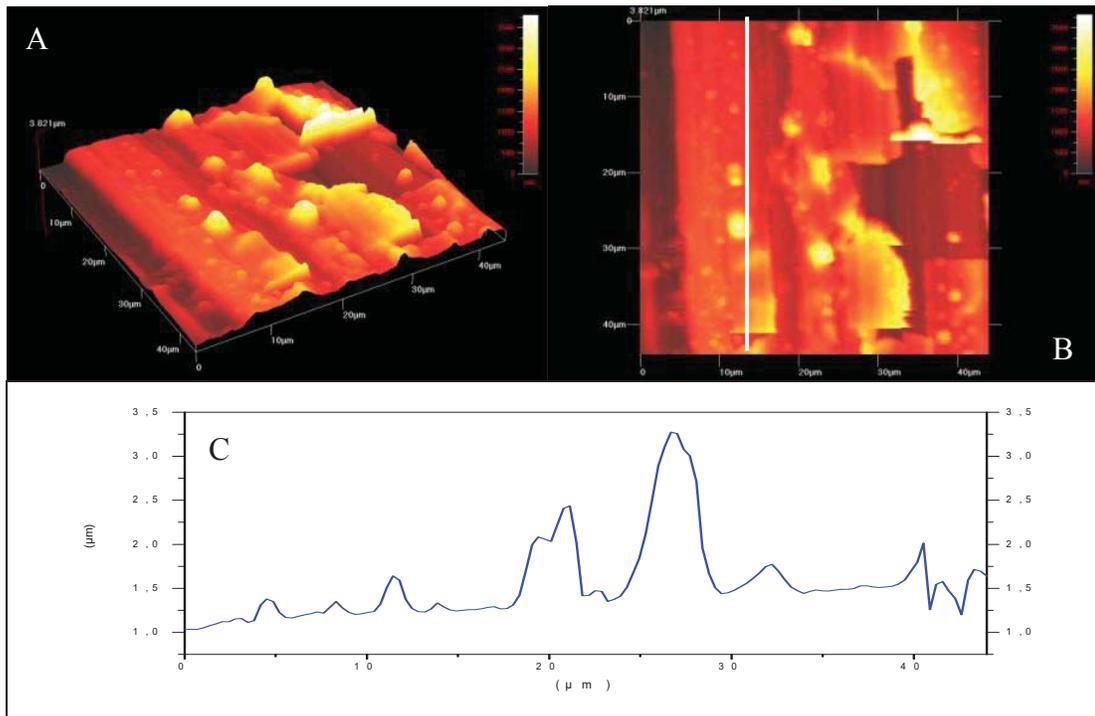


Figura III.6. -Micrografías de MFA en A).- 3D, B).- 2D y C).-Diagrama de perfilometría de la muestra M1.

Figura III.7, A).- Se observa la micrografía de la muestra M2 en 3D donde la película tiene una altura de máxima 2.60  $\mu\text{m}$  y está formada una gran cantidad de partículas pequeñas con una altura cercana a los 0.44  $\mu\text{m}$ , las cuales están homogéneamente distribuidas sobre el sustrato y que siguen la topografía del acero con pocos espacios entre partícula y partícula, esto por la concentración de dopante de 3% utilizada. B).-Se muestra la imagen en 2D en la que se señala el lugar donde se realizó el análisis de perfilometría y C).- El gráfico del análisis de perfilometría donde se observa que el diámetro de estas partículas son del orden de 98.00  $\mu\text{m}$ , así como algunos aglomerados de partículas con mayor tamaño en el orden de 2.30  $\mu\text{m}$  y con alturas promedio de 1.80  $\mu\text{m}$ .

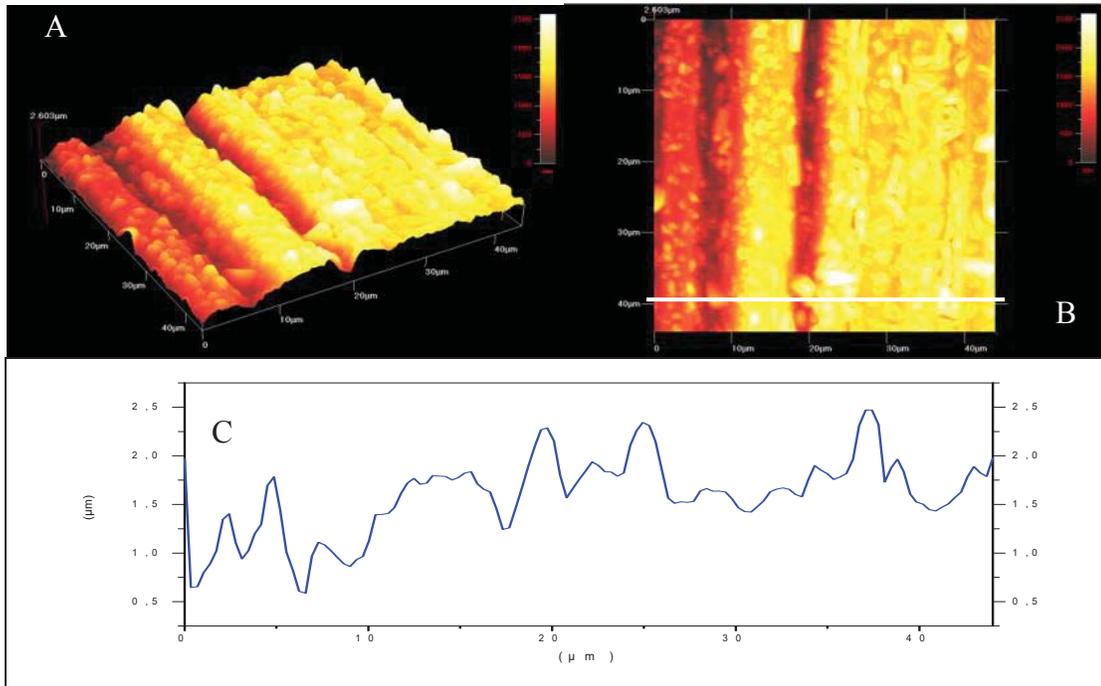


Figura III.7. Micrografías de MFA en A).- 3D, B).- 2D y C).-Diagrama de perfilometría de la muestra M2.

La figura III.8,.A).- muestra la micrografía de la muestra M3 que presenta una cantidad regular de partículas pequeñas y pocas de tamaño mediano en todo el sustrato, esta película permite apreciar también la topografía del sustrato esto debido a que se aplicó en su fabricación una sola capa de recubrimiento y presenta una altura máxima de 2.78 μm. B).- Muestra la micrografía en 2D, la cual presenta la ubicación de la línea del análisis de perfilometría y C).- La gráfica correspondiente al análisis de perfilometría, presentando partículas en su mayoría del orden de los 1,29 μm y una altura promedio de 0,90 μm.

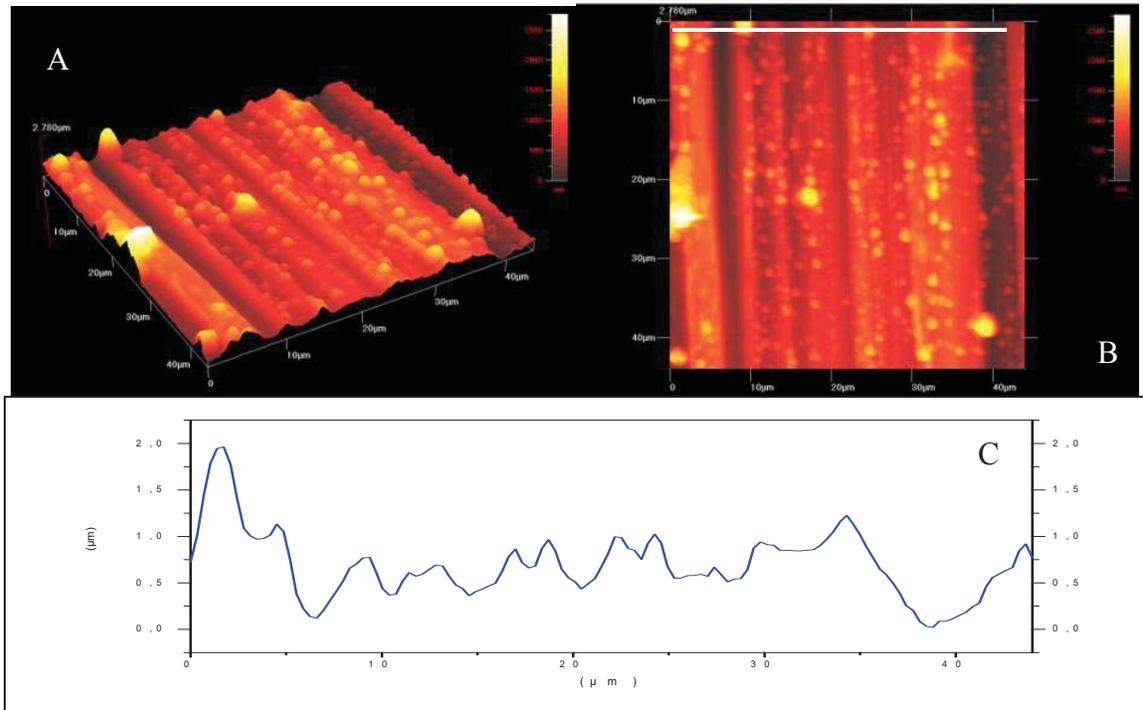


Figura III.8. Micrografías de MFA en A).-3D, B).- 2D y C).-Diagrama de perfilometría de la muestra M3.

La figura III.9, A).- La micrografía en 3D de la muestra M4 presentó la mayor cantidad de partículas pequeñas a lo largo del sustrato las cuales tienen una altura máxima de  $2.99 \mu\text{m}$ , estas partículas siguen la perfilometría del sustrato, esto como resultado de la aplicación de 3% de dopante y una capa de recubrimiento, B).- Muestra la micrografía en 2D donde se señala la línea donde se realizó el análisis de perfilometría, esto para conocer el tamaño de las partículas que forman la película las cuales presentan aglomerados de partículas en su mayoría del orden de los  $0.95 \mu\text{m}$ . y C).- Muestra la gráfica correspondiente al análisis de perfilometría en el cual las partículas presentan una altura promedio de  $0,55 \mu\text{m}$

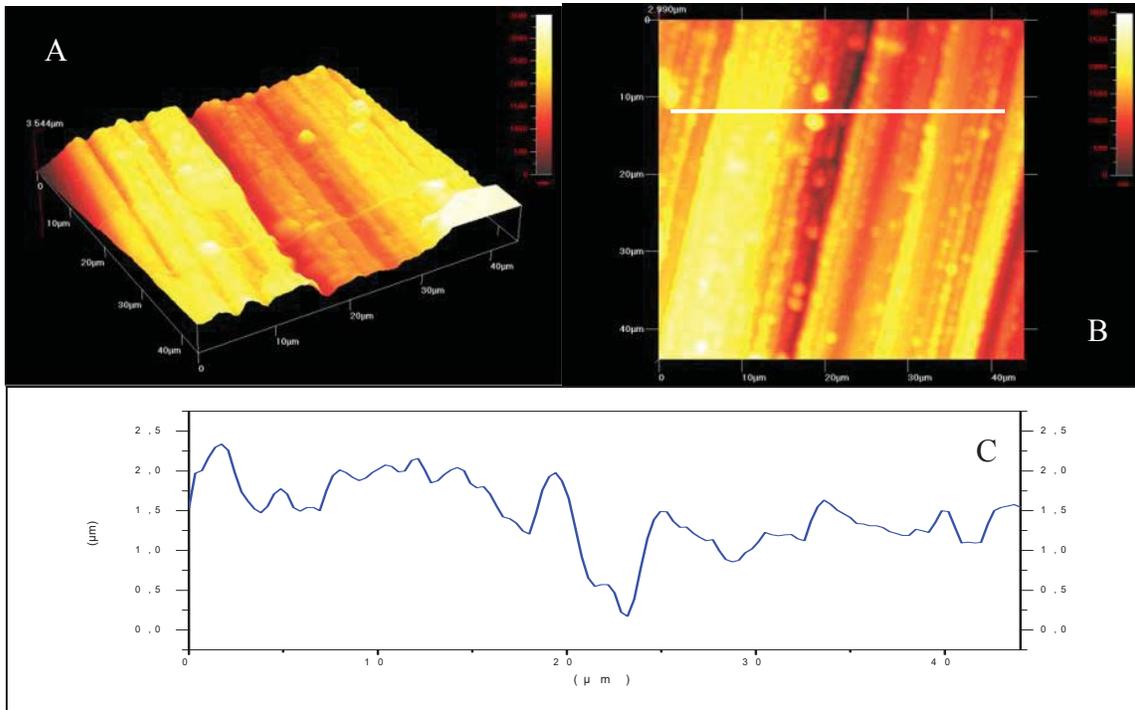


Figura III.9. Micrografías de MFA en A).-3D, B).- 2D y C).-Diagrama de perfilometría de la muestra M4.

Las muestras M1,M2,M3 y M4 fueron preparadas a un voltaje 8 volts sobre el sustrato de acero inoxidable 304. En estas muestras se aprecian las topografías de la superficie de los cuatro recubrimientos cerámicos con los valores de alturas más altos encontrados en las muestras analizadas. Así como la presencia de la misma película en la parte mas baja de la zona de todas la muestras y presentan una topografía formada en su mayoría por partículas pequeñas sobrepuestas.

La figura III.10, A).- Muestra la micrografía de la muestra M5 en 3D la cual presenta una película homogénea con aglomerados de partículas de tamaño pequeño distribuidas en todo el sustrato, esto debido a que se utilizó un voltaje de 4 volts en su fabricación con una altura máxima de 2.73  $\mu\text{m}$ , B).- Muestra la micrografía de la muestra en 2D donde se observan partículas que tienen un tamaño promedio de 0.62  $\mu\text{m}$  y C).- La gráfica del análisis de perfilometría correspondiente y este presentó partículas pequeñas aglomeradas de con alturas promedio del orden de los 1,90  $\mu\text{m}$ .

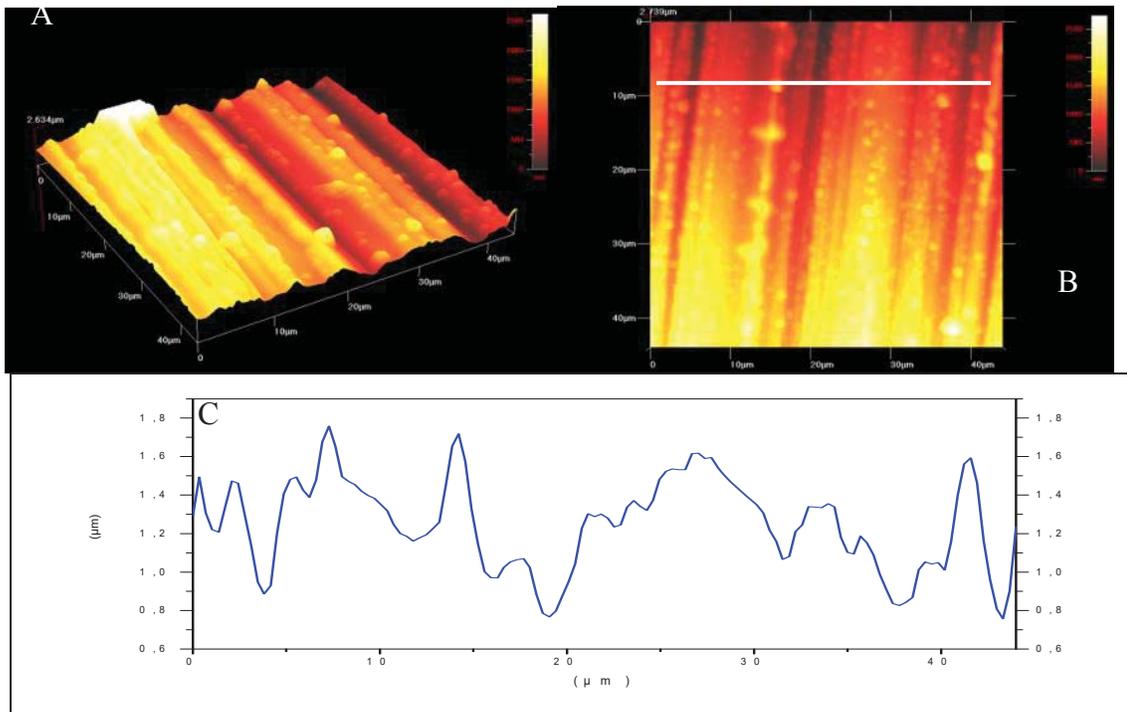


Figura III.10. Micrografías de MFA en A).-3D, B).- 2D y C).-Diagrama de perfilometría de la muestra M5.

La figura III.11, A).- Es la micrografía en 3D de la muestra M6, se observa una película con una altura máxima  $2.49 \mu\text{m}$ , formada por pequeños aglomerados de partículas las cuales se distribuyen en todo el sustrato siguiendo su forma debido a el voltaje de 4 volts y 3% de dopante utilizado en la fabricación de la película, B).- Muestra la micrografía en 2D en la cual se observa que está formada en su mayoría por aglomerados de partículas del orden de  $0.73 \mu\text{m}$ . y C).- La gráfica correspondiente al análisis de perfilometría presentando partículas con una altura promedio de  $2.0 \mu\text{m}$

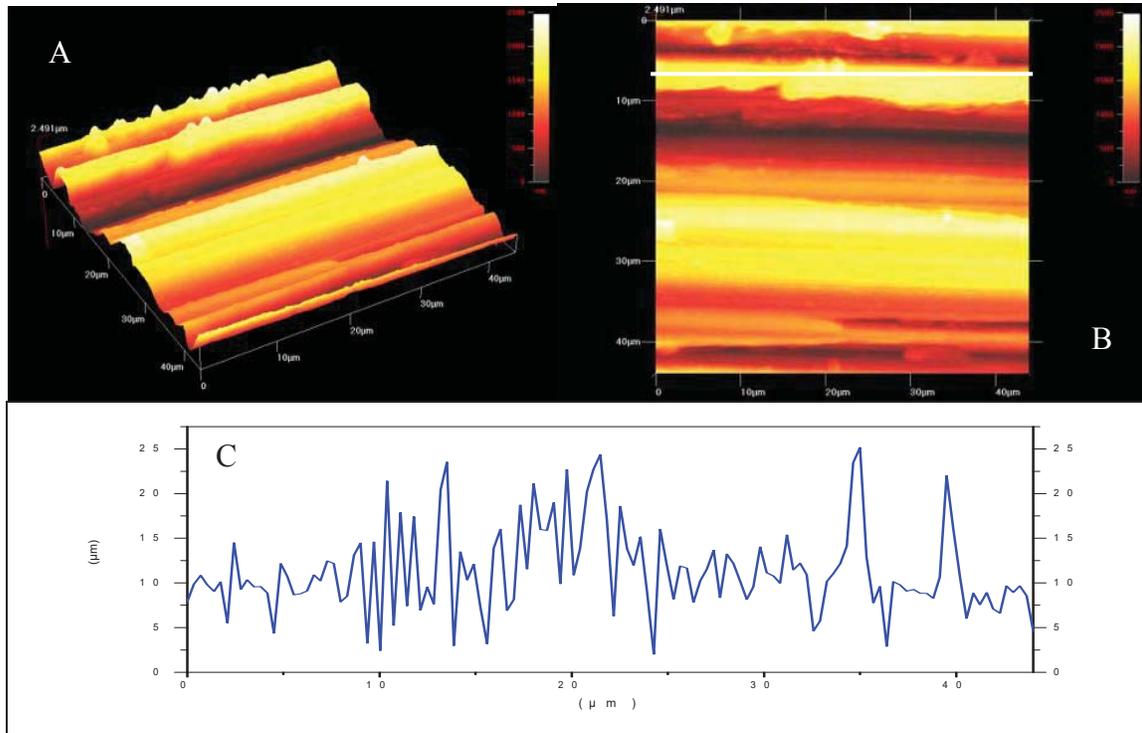


Figura III.11. Micrografías de MFA en A).-3D, B).- 2D y C).-Diagrama de perfilometria de la muestra M6.

La figura III.12, A).- De la muestra M7 en 3D la cual presenta pequeños aglomerados de partículas formando montículos de gran tamaño distribuidos en el todo el sustrato con una altura máxima de 3.93 μm como consecuencia del voltaje utilizado, B).- Muestra la micrografía en 2D en donde se observan partículas aglomeradas con un tamaño promedio de 1.15 μm. y C).-Muestra la gráfica de perfilometría con partículas de una altura promedio de 1,05 μm.

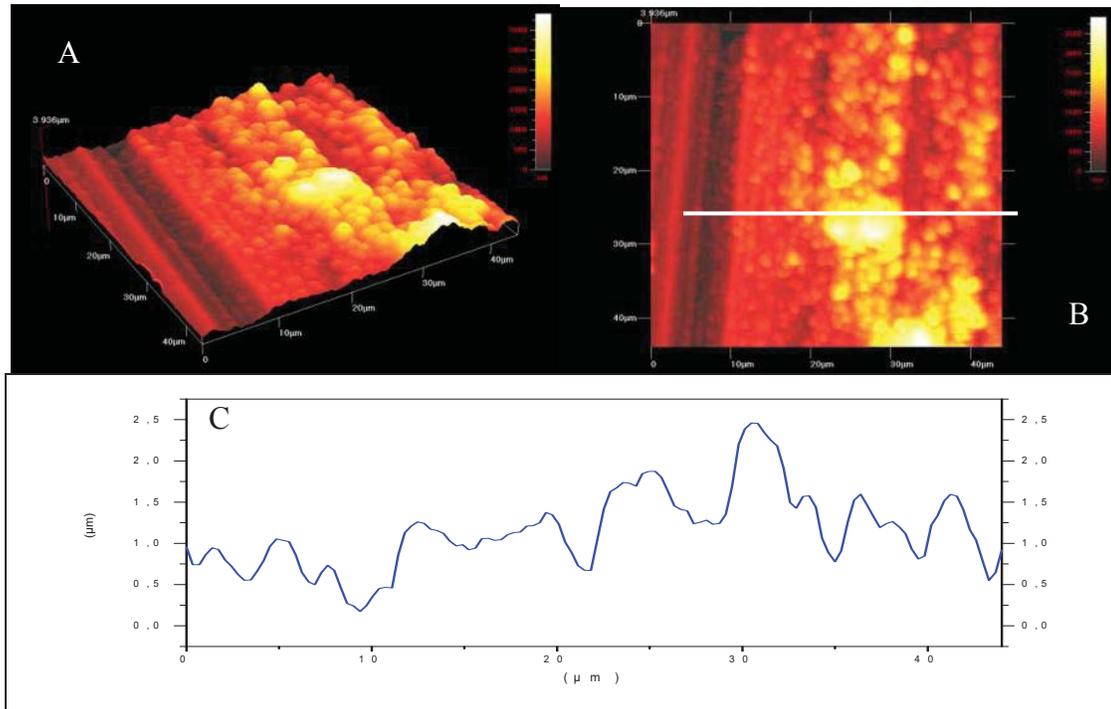


Figura III.12. Micrografía de MFA en A).-3D, B).-Micrografía de MFA en 2D y C).- Diagrama de perfilometría de la muestra M7.

La figura III.13, A).- presenta la micrografía de la muestra M8 en 3D en la cual se observa una película en su mayoría formada por pequeñas partículas con una altura máxima  $2.60 \mu\text{m}$ , B).- Muestra la micrografía en 2D en donde se observan partículas aglomeradas con un tamaño promedio de  $0,86 \mu\text{m}$ , esto porque se fabricó con un voltaje de 4 volts, una capa y 3% de dopante. y C).- Presenta la gráfica de perfilometría con partículas con una altura máxima de  $1.0 \mu\text{m}$

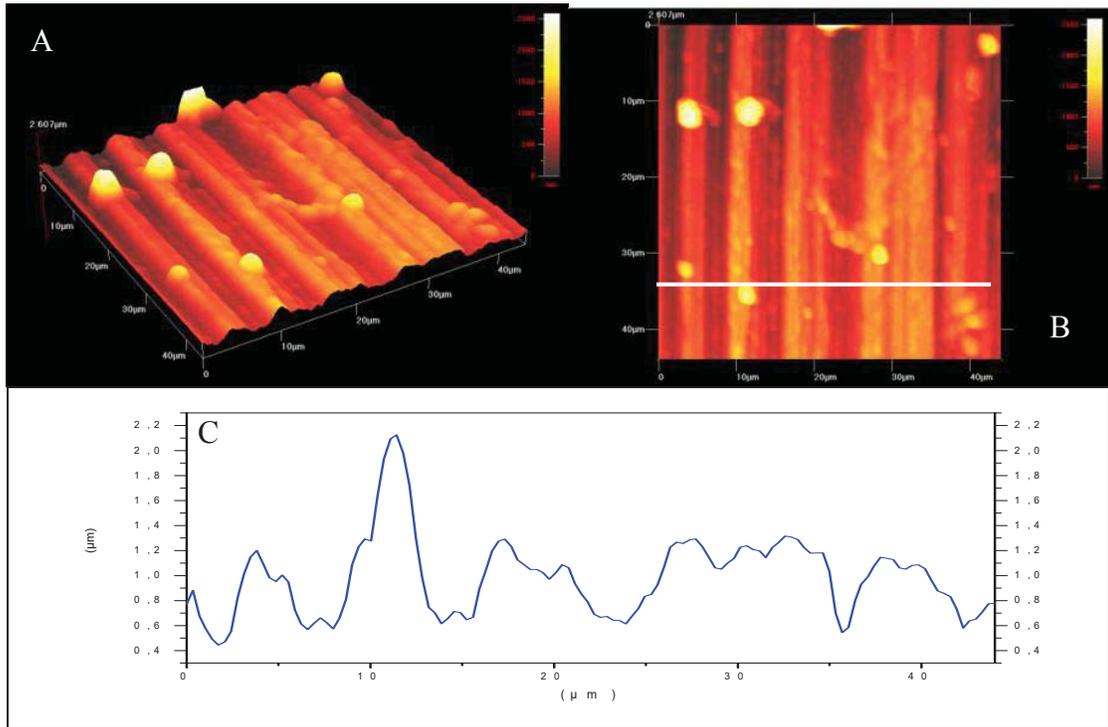


Figura III.13. Micrografías de MFA en A).-3D, B).- 2D y C).-Diagrama de perfilometría de la muestra M8.

En las muestras M5,M6,M7 y M8, las cuales se obtuvieron utilizando un voltaje bajo de 4 volts y se observa claramente la topografía de las películas la cual presenta una rugosidad baja en el área de barrido sin grandes crestas predominantes. Las muestras M6 Y M8 presentaron los valores de altura más bajos ya que se fabricaron con niveles de voltaje y números de capas bajos. Una rugosidad baja favorece la resistencia a la corrosión y la permeabilidad de hidrógeno.

En la tabla III.2, se muestran los valores de rugosidad promedio de las películas de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , así como la del sustrato de acero, donde se observa que los valores de rugosidad de las muestras M3 y M8 presentan valores menores al del sustrato de acero sin recubrir.

---

---

Muestra	Rugosidad
Acero	378.3
M1	556.0
M2	487.2
M3	325.4
M4	453.7
M5	476.9
M6	548.6
M7	642.1
M8	323.6

Tabla III.2. Tabla de valores rugosidad promedio obtenidos mediante MFA.

La muestra M8 presenta un valor menor de rugosidad promedio que el resto de las muestras elaboradas, esta se elaboro utilizando 4 volts, 3% de dopante y 1 capa de recubrimiento. En las muestras preparadas con tres capas se observa que el valor de rugosidad aumenta en comparación con las preparadas con una capa.

### III.4. Difracción de rayos X de haz rasante (RX).

Por medio de la difracción de rayos X de haz rasante se determinaron las fases presentes en las muestras M1 a M8, este análisis se le realizó a la película ya depositada sobre el sustrato de acero inoxidable 304.

En la figura III.14, se observan los difractogramas de rayos X de haz rasante correspondiente a las muestras M1 a M8, en los cuales se aprecian los picos de difracción característicos de las especies cristalinas del sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$ . Así como la señal del acero inoxidable 304 ( $\alpha$ ) como son: hierro, cromo, níquel, ausenita, etc. En el difractograma se aprecian la fase tetragonal (t) y cúbica (c), buscada en la fabricación de películas cerámicas de  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

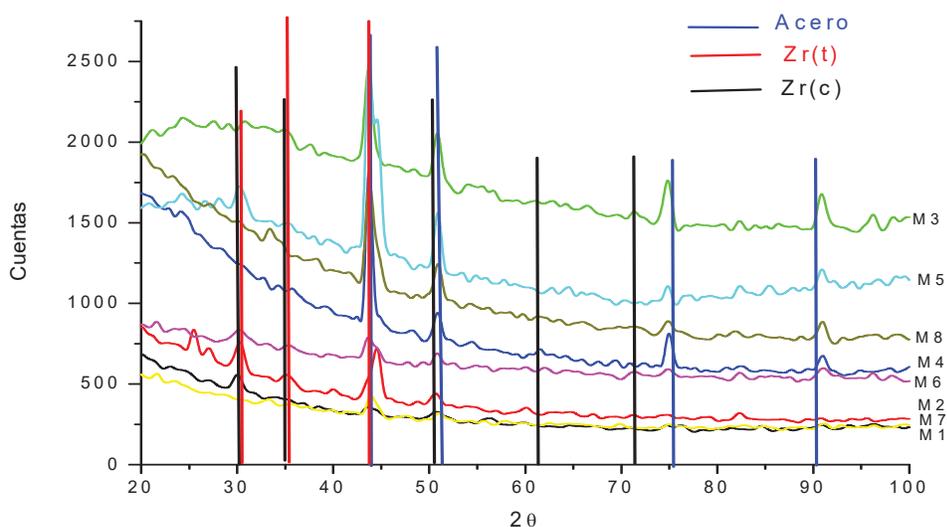


Figura III.14. Difractograma de las muestras M1 a M8 obtenido por haz rasante donde se observan las fases cúbica y tetragonal.

En la figura III.15 se muestran los difractogramas de las muestras M1, M3, M5 y M7 donde se observa el efecto del dopante y el número de capas con respecto a la intensidad de la señal obtenida. En el difractograma de la muestra M1, se observa el pico característico correspondiente al plano (111), (200) y (220) de la fase cúbica, donde se aplicó un voltaje de 8 volts, 6% de dopante y tres capas

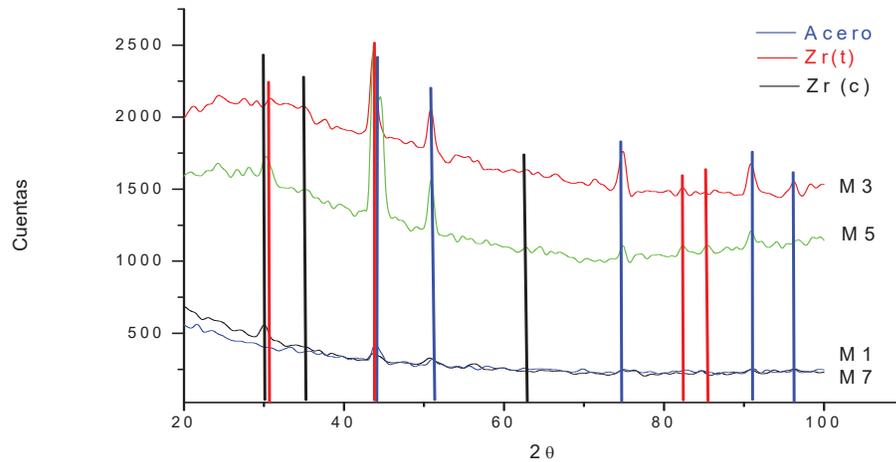


Figura III.15. Difractograma de las muestras de tres capas de depósito, M1 M3, M5 y M7 obtenido por haz rasante.

Se presentan pequeños picos de circonia cubica y tetragonal que se traslapan en las posiciones (111) y (002), se observa que los picos de mas intensidad pertenecen a la señal de los elementos que conforman el sustrato de acero inoxidable como el hierro, níquel y cromo.

El la figura III.16 se muestran los difractogramas de las muestras M2, M4, M6 y M8 donde se aprecia el efecto de la concentración de dopante y los picos de la fase tetragonal de la circonia. La muestra M4 presentó la señal del sustrato con las reflexiones en los planos (111) y (002). las muestras presentan la fase cúbica y tetragonal de acuerdo con el bajo porcentaje de dopante utilizado

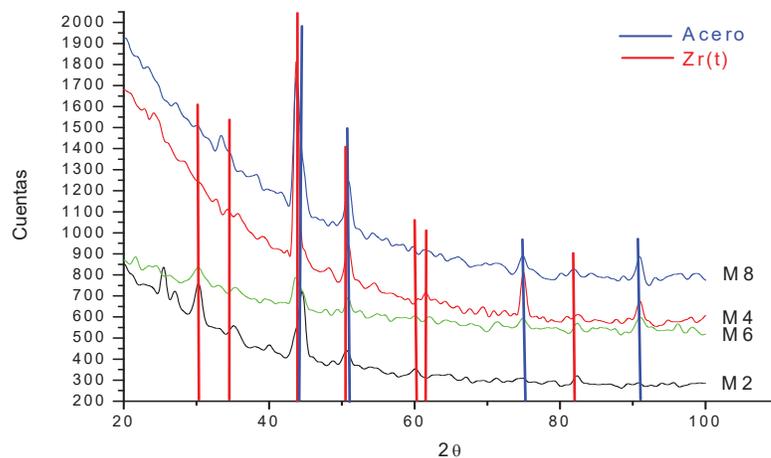


Figura III.16. Difractograma de las muestras de una capa de deposito, M2, M4, M6 y M8 obtenido por haz rasante.

### III.5. Espectroscopia de fotoelectrones (XPS).

Por medio de la espectroscopia de fotoelectrones se obtuvieron espectros de las muestras M1 (4volts, 3capas y 6% de dopante), M2 (4volts, 3capas y 6% de dopante) y M4 (4volts, 3capas y 6% de dopante). Con el objeto de corroborar información de la composición química superficial de la película de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . El espectro de XPS de la muestra M1 se muestra en la figura III.17, en esta figura se observan los picos principales y las energías de enlace respectivas de O 1s (530 eV), Zr 3d (182 eV), Mn 2p<sub>3/2</sub> (641 eV), N 1s (395 eV) y Y 3d<sub>5/2</sub> (182 eV).

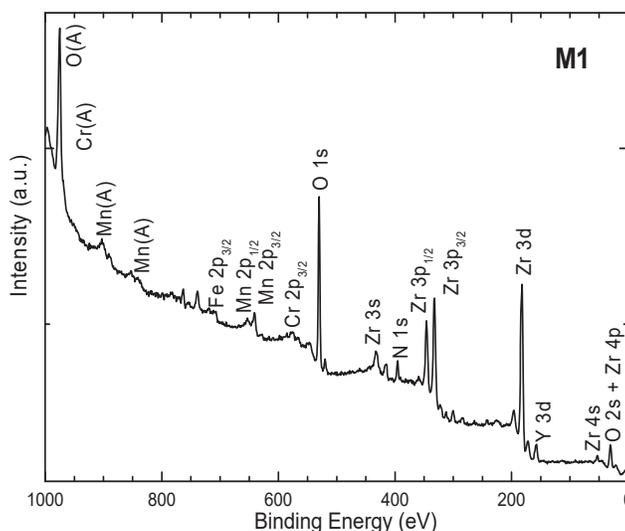


Figura III.17. Espectro de XPS de la muestra M1 sobre sustrato de acero 304.

En figura III.18, se observa a detalle el espectro de XPS en la región principal de energía del pico de Zr 3d<sub>5/2</sub>(182 eV), donde la posición y forma indica la presencia del compuesto  $ZrO_2$  con una oxidación completa .

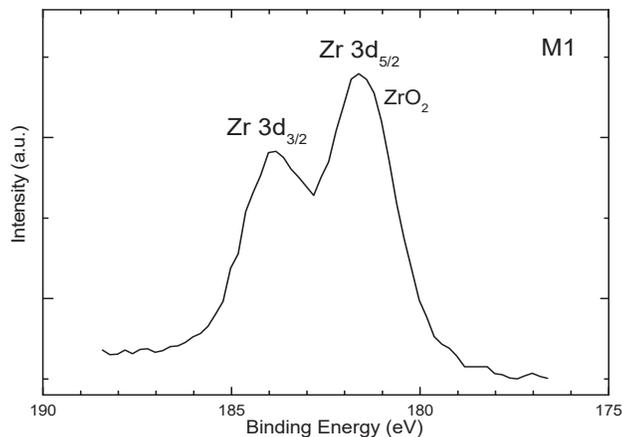


Figura III.18. Análisis del pico del  $ZrO_2$  del espectro de XPS en la muestra M1.

En el espectro de XPS de la figura III.19, de la muestra M1 se observa a detalle la posición y forma característica del pico correspondiente a  $Y 3d_{5/2}$  el cual tiene una energía de enlace de (156.7eV) indicándonos la presencia del compuesto  $Y_2O_3$  en solución sólida.

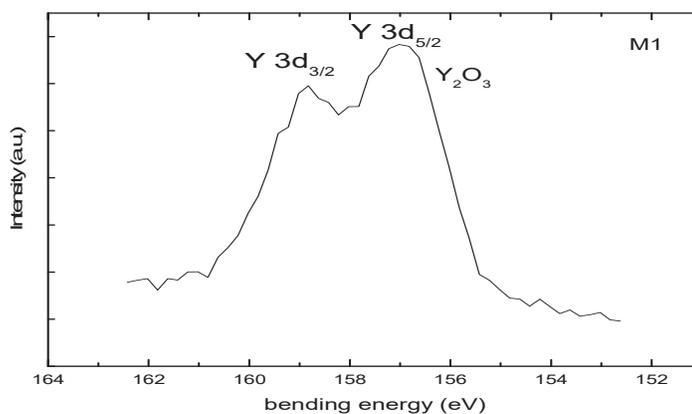


Figura III.19. Muestra M1 espectro de alta resolución del Y.

En el espectro obtenido por XPS de la muestra M2 (figura III.20), se observan los picos característicos de los elementos Zr y Y. Así como los picos de los elementos que conforman el sustrato con sus respectivas energías de enlace como el Fe, Mn, Cr, Ni, C y O. En el espectro se observa una disminución de intensidad de los picos relacionados con el porcentaje de itria y circonia utilizado en el diseño experimental.

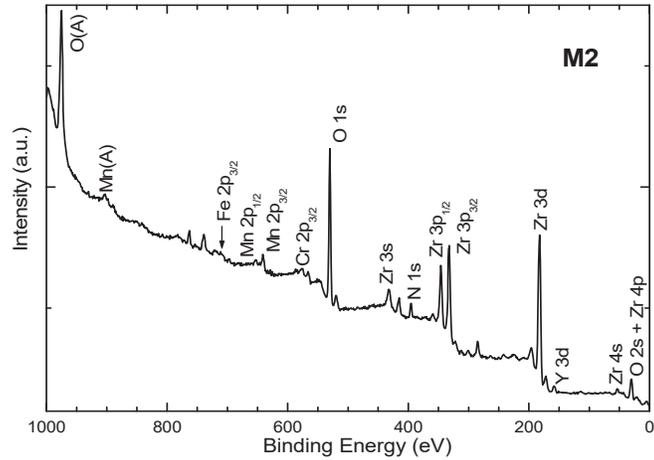


Figura III.20. Espectros de XPS de la muestra M2.

En el espectro de XPS de la figura III.21, de la muestra M1 se observa el pico característico del elemento de  $Zr3d_{5/2}$  y tiene una energía de enlace de 182 eV, lo que nos indica que la película esta formada por partículas de  $ZrO_2$ .

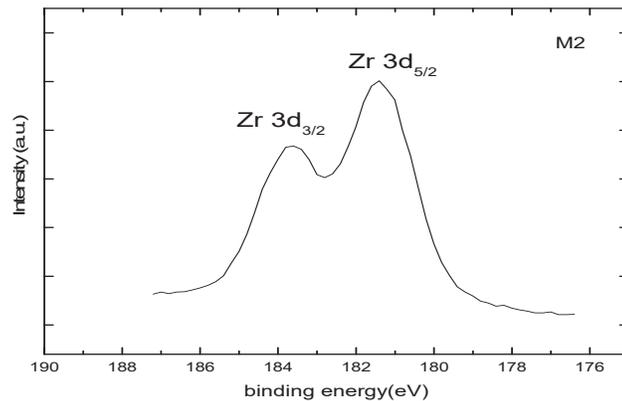


Figura III.21. Espectros de XPS de  $ZrO_2$  de la muestra M2.

En el espectro de XPS de la figura III.22, se observa el pico característico del enlace del elemento  $Y_2O_3$ , el cual aparece con la señal de  $Y3d_{5/2}$  y tiene una energía de 156.7eV, pudiendo comprobarse que se tiene una película en solución sólida de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

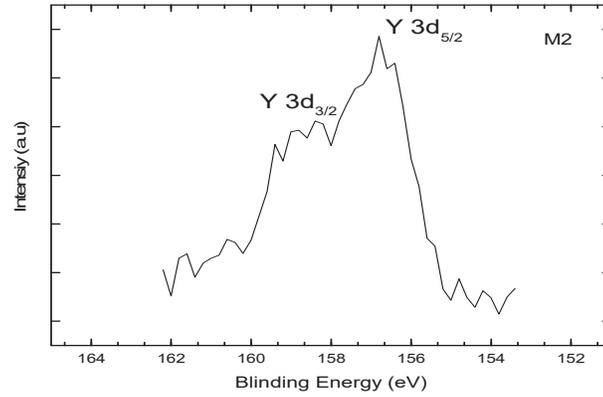


Figura III.22. Espectros de XPS de  $Y_2O_3$  de la muestra M2.

La figura III.23, muestra el espectro de XPS de la muestra M5 donde se observan los picos característicos de los elementos que forman la película de circonia-itra, en la cual aparece la señal del Zr y Y, y presentándose una disminución en la intensidad debido a que esta película se preparó a 4 volts.

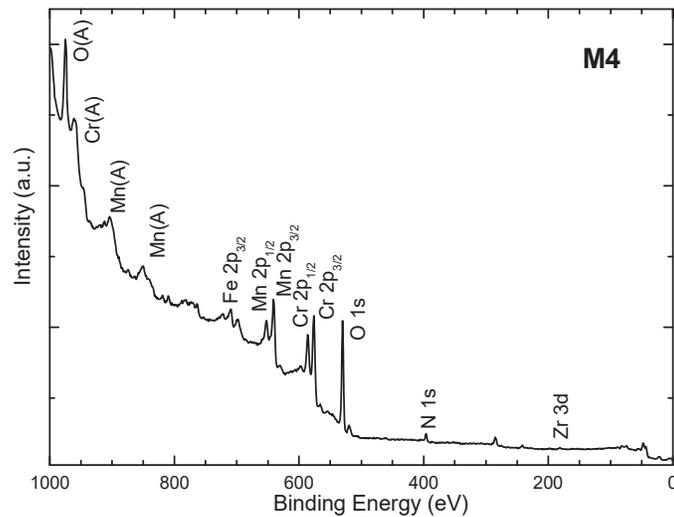


Figura III.23. Espectros de XPS de la muestra M4

### III.6. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Los polvos que conforman la película de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  fueron analizados por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM) donde se obtuvieron imágenes de alta resolución y sus correspondiente EDS.

En la figura III.24, se muestra la imagen de campo claro obtenida por TEM, en la imagen se muestra granos de tamaños manométricos del orden 10 a 15 nm.

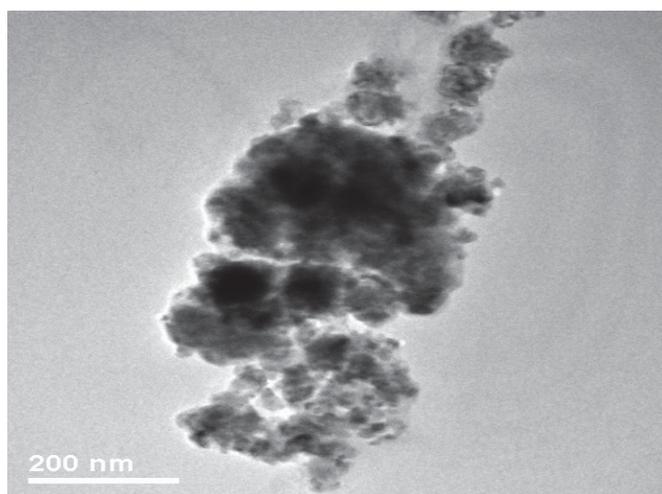


Figura III.24. Imagen de campo claro de TEM.

En la figura III.25, se muestra el EDS obtenido de los polvos de la muestra M2 que tiene un contenido de 3% de dopante, en la cual se muestran los picos correspondientes de los elementos Zr y Y de la película depositada, así como los pertenecientes al sustrato de acero inoxidable 304.

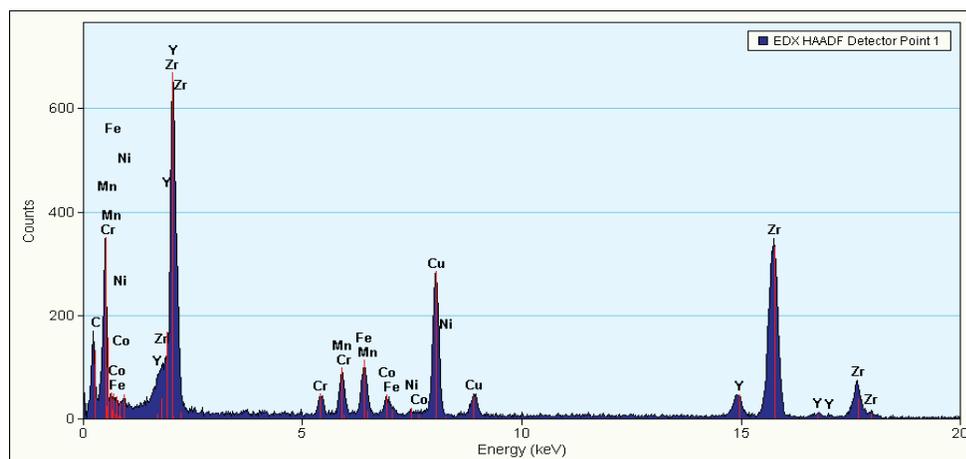


Figura III.25. EDS de los polvos de circonia estabilizada con itria.

La tabla III.3, muestra los resultados del análisis elemental de Zr-Y de la película realizada con una concentración del 6%, encontrados por EDS en polvos obtenidos de película depositada sobre el sustrato de acero inoxidable de la muestra M2, donde podemos corroborar que la solución sólida presenta concordancia con la concentración itrio utilizada.

ELEMENTO	%PESO
Y	10.703
Zr	89.295

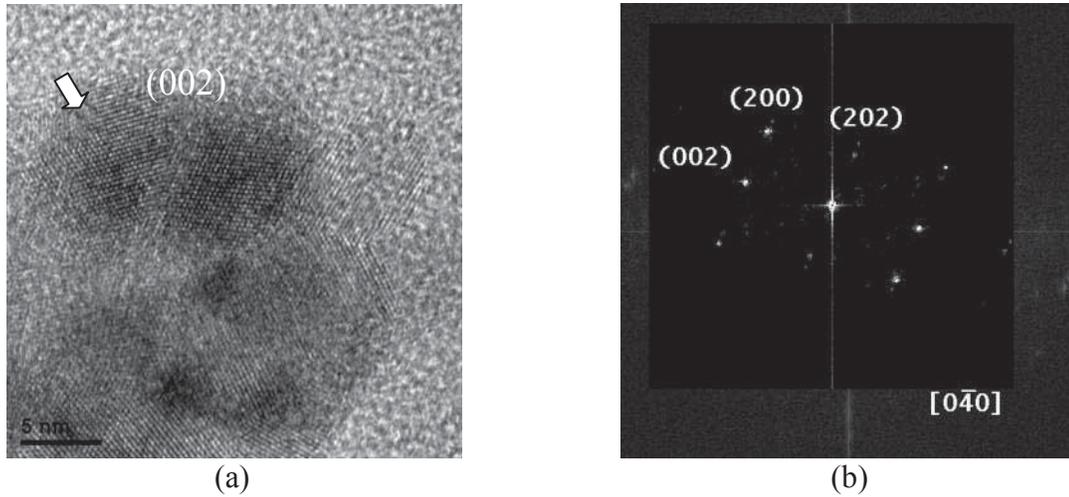
Tabla III.3. Concentración de los elementos de Zr-Y obtenidos por EDS de la muestra M1 con 6% de dopante.

Se observa en la tabla III.4, la concentración encontrada en el EDS de la muestra M2 de circonia-itria con 3% de dopante. La cual presenta concordancia con la concentración utilizada.

ELEMENTO	%PESO
Y	4.687
Zr	95.312

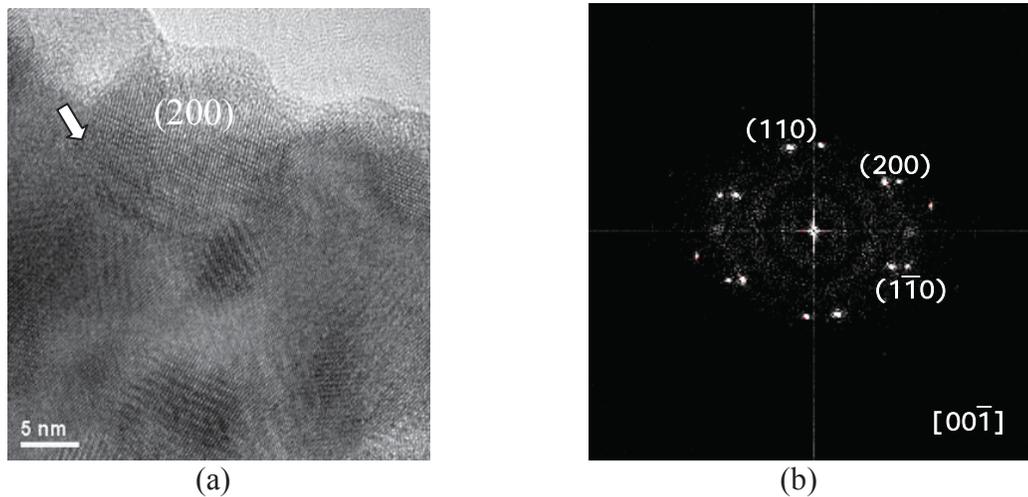
Tabla III.4. Concentración de los elementos Zr-Y de la muestra M2 al 3%.

La figura III.26a, obtenida por MET presentan precipitados de ZSY del orden de 10 nm de diámetro con distancias entre los planos atómicos de 0.288 nm en el plano (002), con 90° entre planos atómicos. Los planos indexados corresponden a la fase cúbica. La figura III.26 b, muestra la transformada de fourier con su respectivo eje de zona ( $\bar{0}40$ ).



La figura III. 26. a) HRTEM imagen de YSZ. b) FFT.

En la figura III.27a, se observan precipitados del orden de 8 nm de diámetro con distancias entre los planos atómicos de 0.183 nm en el plano (200). Determinando la presencia de la fase tetragonal. En la figura III.27b, se muestra la transformada de fourier con su respectivo eje de zona.



La figura III. 27. a) HRTEM imagen de YSZ. b) FFT.

Por medio de TEM se comprobó que las películas de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  presentan fase tetragonal y cúbica.

### III.7. Resultados de los ensayos de permeabilidad de hidrógeno.

La tabla III.5, muestra la difusividad obtenida, por permeación de hidrógeno en un medio de cloruros por el método de Devanathan y Starchursky.

Numero de muestra	Difusión ( $D_{\text{eff}}$ )
<b>Acero</b>	$6.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M1</b>	$2.19 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M2</b>	$1.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M3</b>	$1.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M4</b>	$2.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M5</b>	$3.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M6</b>	$1.71 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M7</b>	$2.24 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$
<b>M8</b>	$1.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$

Tabla III.5. Valores de difusividad.

En general los valores del coeficiente de difusividad ( $D_{\text{eff}}$ ) son menores para los recubrimientos de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , comparados con el del acero 304, ya que tanto para el acero sin recubrir como los distintos recubrimientos los valores de  $D_{\text{eff}}$  están dentro del orden de magnitud de  $10^{-6}$ , la muestra M3 presenta la menor difusividad de todas las muestras. Dentro de las características de preparación, un valor de difusividad menor nos indica que el recubierto acero presentara menos corrosión y fragilización por la presencia del hidrógeno en el medio. Así, los valores de difusividad del sustrato y de las películas de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  están en el rango de magnitud de  $10^{-6}$ .

### III.8. Resultados de los ensayos de corrosión.

En el caso de curvas de polarización, la densidad de corrosión,  $i_{\text{corr}}$ , se determinó empleando el método de extrapolación de Tafel<sup>[33]</sup>. Las curvas de polarización se realizaron en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 0.5M, presentando un segmento anódico y uno catódico. La intersección de las dos tangentes trazadas a la parte lineal asociada con los dos segmentos se define como  $i_{\text{corr}}$ . El potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$  es el potencial que corresponde al valor mínimo de la densidad de corriente. Como se muestra en la figura III.28, donde las muestras M2, M4 y M8 presentan la mayor protección en la solución de ácido sulfúrico, comparados con el acero inoxidable, estas muestras fueron preparadas con concentraciones bajas de dopante. Los valores de  $i_{\text{corr}}$  menor indican el carácter protector de las películas cerámicas de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  en relación al sustrato.

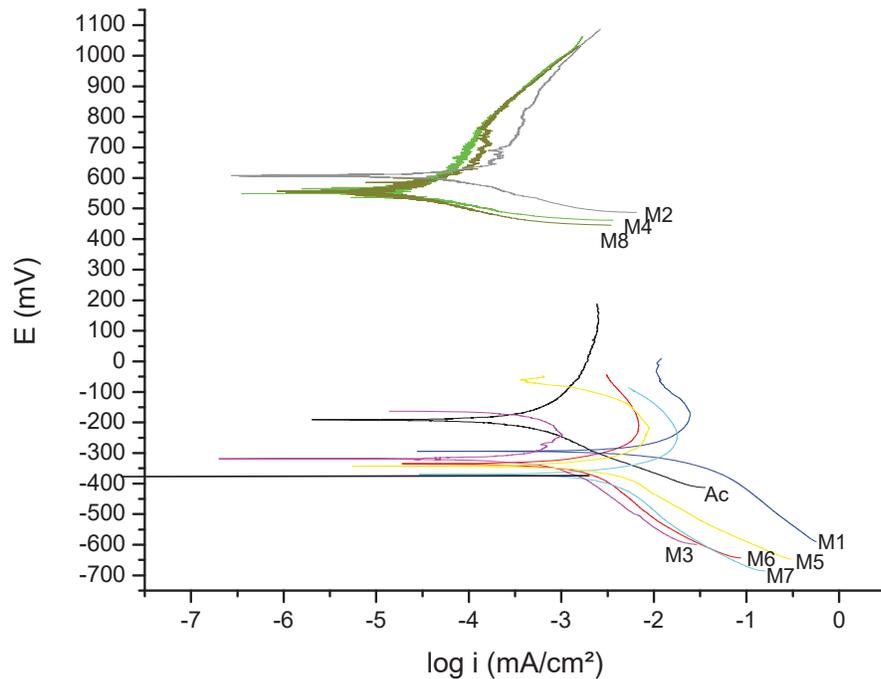


Figura III.28. Curvas de polarización.

La tabla III.6, muestra los valores de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) obtenidos de las muestras y del sustrato de acero inoxidable. Donde se observa que algunos recubrimientos que tienen un valor mas negativo que el del sustrato de acero inoxidable, estos son mas activos químicamente y propensos a la corrosión.

Muestra	$E_{\text{corr}}$ (V)
Acero	-195
M1	-300
M2	600
M3	-321
M4	550
M5	-335
M6	-340
M7	-370
M8	555

Tabla III.6. Tabla de valores obtenidos de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

La tabla III.7, muestra los valores de  $i_{\text{corr}}$  obtenidos de las muestras y el sustrato de acero en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M. las muestras M2, M4 y M8, presentan la mejor resistencia a la solución de sulfuros comparadas con el acero inoxidable.

Muestra	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
Acero	$9.6 \times 10^{-5}$
M1	$3.8034 \times 10^{-3}$
M2	$1,71 \times 10^{-2}$
M3	$1.324 \times 10^{-4}$
M4	$1,16 \times 10^{-2}$
M5	$1.0825 \times 10^{-3}$
M6	$3.325 \times 10^{-4}$
M7	$6.988 \times 10^{-4}$
M8	$1.03 \times 10^{-2}$

Tabla III.7. Tabla de valores  $i_{\text{corr}}$ .

Se calculó la velocidad de corrosión que sufre la película, los valores resultantes se muestran en la tabla III.8, en la cual se observan el desgaste por corrosión de las muestras en milímetros por año.

Muestra	Velocidad de corrosión (mm/año)
Acero	$1.1122 \times 10^{-3}$
M1	$4.40816 \times 10^{-2}$
M2	$1.981 \times 10^{-4}$
M3	$1.5341 \times 10^{-3}$
M4	$1.341 \times 10^{-4}$
M5	$1.25463 \times 10^{-2}$
M6	$3.8535 \times 10^{-3}$
M7	$8.0992 \times 10^{-3}$
M8	$1.196 \times 10^{-4}$

Tabla III.8. Tabla de valores de velocidad de corrosión en milímetros por año.

De acuerdo con los datos obtenidos los valores de las muestras M2 M4 y M8 presentan menor desgaste comparado con el valor obtenido para el acero inoxidable, así mismo la muestra M5 que fue realizada con 6% dopante, 3capas y 4 volts, presentó el valor de desgaste por corrosión más alto de  $1.25 \times 10^{-2}$ . En este caso, a medida que el espesor del recubrimiento aumenta, la probabilidad de la existencia de defectos aumenta, así como el valor de rugosidad y el fluido corrosivo encuentra una mayor penetración o difusión a través de su espesor, contribuyendo así al aumento de la velocidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ). El efecto de la concentración de dopante sobre la velocidad de corrosión para los recubrimientos se puede observar al comparar los valores de las muestras M1 (6%) y M2 (3%), donde los valores obtenidos se diferencian en dos ordenes de magnitud. Donde la muestra M2 presenta una fase tetragonal que disminuye la velocidad de corrosión y la M1 una mezcla de fases cubica-tetragonal la cual aumenta la velocidad de corrosión.

### III.10. Diseño experimento (análisis).

#### III.10.1 Análisis de datos de Rugosidad.

Estos diseños experimentales se realizaron por medio del programa Estadística, usando los datos de la matriz del diseño experimental y los valores de la variables a analizar como se presentan en la tabla III. Por medio de la aplicación del diseño experimental de analizaron los datos obtenidos de rugosidad para evaluar la respuesta de las variables utilizadas en este trabajo.

MUESTRA	VARIABLES ENTRADA			VARIABLES SALIDA		
	CONC. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N. CAPAS	VOLTAJE	PERM.	CORR:	RUG.
M1	+1	+1	+1	2.19x10 <sup>-6</sup>	4.40816 x10 <sup>-2</sup>	556
M2	-1	+1	+1	1.63 x10 <sup>-6</sup>	1.981 x10 <sup>-4</sup>	487,2
M3	+1	-1	+1	1.45 x10 <sup>-6</sup>	1.5341 x10 <sup>-3</sup>	325,4
M4	-1	-1	+1	2.01 x10 <sup>-6</sup>	1.341 x10 <sup>-4</sup>	453,7
M5	+1	+1	-1	3.45 x10 <sup>-6</sup>	1.25463 x10 <sup>-2</sup>	476,9
M6	-1	+1	-1	1.71 x10 <sup>-6</sup>	3.8535 x10 <sup>-3</sup>	548,6
M7	+1	-1	-1	2.24 x10 <sup>-6</sup>	8.0992 x10 <sup>-3</sup>	642,1
M8	-1	-1	-1	1.65 x10 <sup>-6</sup>	1.196 x10 <sup>-4</sup>	323,6

Tabla III.8. Matriz del diseño experimental completo con variables de respuesta.

La tabla III.9, muestra los resultados de la estimación de los factores obtenidos para la rugosidad promedio obtenida por MFA. En la interpretación de los datos, el desarrollo del proceso indica que el valor medio de la rugosidad para los ocho casos estudiados es de 476.6875.

EFECTO	VALOR
Media	476.6875
Error Estandar.	73,4125
Factor V( VOLT.)	-21.1125
Factor N (N. CAPAS)	40.4875
Factor C (CONC.)	23.4125
VN	23.4125
VC	-38.2875
NC	-24.1375

Tabla III.9. Tabla de estimación de los efectos de las variables.

Con los valores obtenidos se puede determinar el efecto de respuesta de cada variable utilizada en función de la analizada que, para este caso, corresponde a la rugosidad, donde el voltaje disminuye el valor de rugosidad al pasar del nivel bajo (-) al alto(+) en el proceso. Así, el factor de número de capas influye aumentando el valor de la variable de rugosidad al pasar del nivel bajo(-) al alto(+) en el proceso para todas las condiciones de los otros factores. De manera análoga, el factor número de capas es el más significativo y aumenta la rugosidad y el factor de concentración aumenta la rugosidad al pasar del nivel bajo (-) al alto (+) en el proceso para todas las condiciones de los otros factores. El significado de las interacciones en el proceso es que, al combinar los niveles de los dos factores, la interacción NC es la que mas aumenta el valor de la rugosidad.

La ecuación III.1, es la que se obtiene del análisis estadístico de acuerdo con los valores obtenidos:

$$\text{Rugosidad} = 476.68 + 1/2(-21.1125V + 40.4875N + 23.4125C + 23.4125VN - 38.2875VC - 24.1375NC). \quad \text{Ec. III.1}$$

En la figura III.29, se muestra la representación gráfica del lugar que ocupan los resultados de rugosidad en el cubo con respecto a su ubicación en el diseño experimental. En el cual, se puede determinar el cambio en el valor de rugosidad de acuerdo al aumento o disminución del valor un bajo (-) al alto (+).

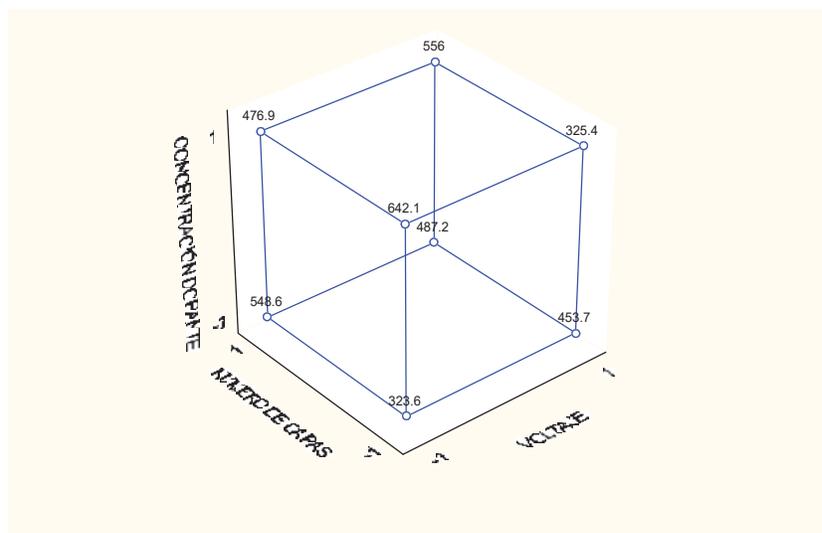


Figura III.29. Representación gráfica de los resultados de rugosidad en el cubo.

La figura III.30, muestra la representación gráfica de superficie de las variables de voltaje, número de capas y rugosidad. Donde los valores más altos de rugosidad se obtienen es la zona roja cuando se aplican número de capas y voltajes bajos.

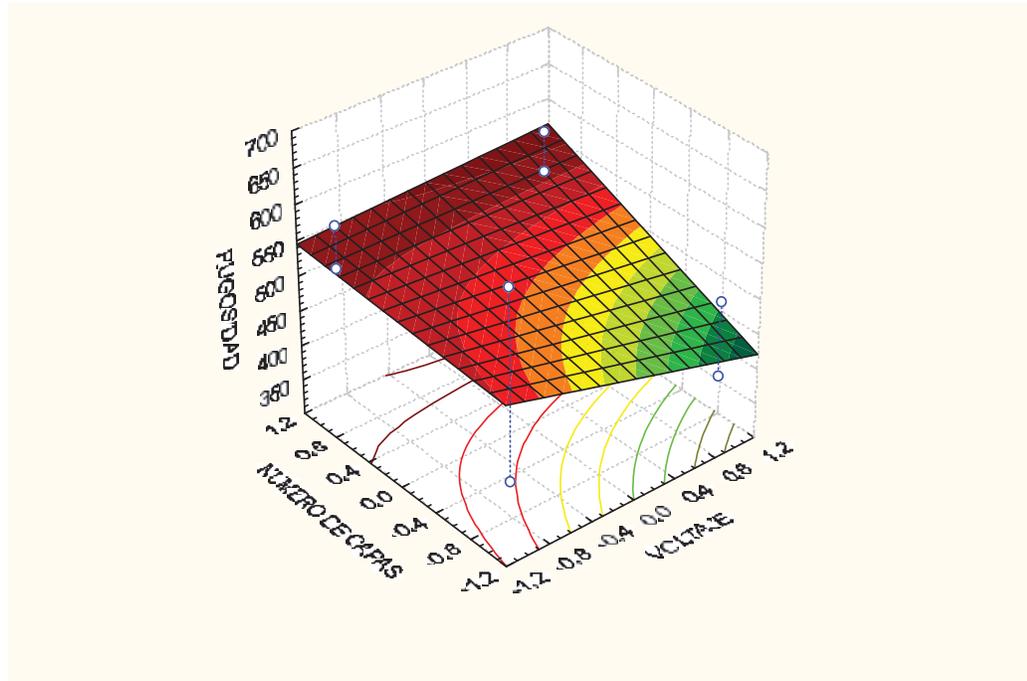


Figura III.30. Representación gráfica en 3d de la interacción de los factores de número de capas vs. voltaje.

Para obtener los valores óptimos de cada una de las variables en función de la ecuación obtenida para la rugosidad, se utiliza la ecuación III.1. De la cual se deriva en función de cada una de las variables para obtener tres ecuaciones representativas:

$$-10.55625 + 11.7062N - 19.1437C = 0$$

$$20.4375 + 11,7062V - 12.0687C = 0$$

$$11.7062 - 19.143V - 12.0687N = 0$$

Despejado los valores de cada una de las variables de estas ecuaciones, se obtienen los valores óptimos de procesamiento:

V = 3.4 volts.

N = 6 capas.

C = 5 % de dopante.

Acuerdo con los datos analizados estadísticamente, los valores obtenidos se pueden aplicar para obtener mejores valores de respuesta de rugosidad, los cuales favorezcan la resistencia a la corrosión de las películas cerámicas de circonia-itra.

### III.10.2. Análisis de los ensayos de difusividad de hidrogeno.

La tabla III.10, muestra los resultados estadísticos de los valores obtenidos para la difusividad de todas las muestras del diseño. La interpretación de los datos indica que el valor medio de la permeabilidad en el diseño es de  $2.04125 \times 10^{-6}$ .

EFEECTO	VALOR
Media	$2.04125 \times 10^{-6}$
Error Std.	$3.7500 \times 10^{-9}$
Factor V( VOLT.)	$-2.2125 \times 10^{-7}$
Factor N (N. CAPAS)	$2.0375 \times 10^{-7}$
Factor C (CONC.)	$2.9125 \times 10^{-7}$
VN	$-1.1375 \times 10^{-7}$
VC	$-2.9125 \times 10^{-7}$
NC	$2.8375 \times 10^{-7}$

Tabla III.10. Tabla de estimación de los efectos de las variables.

Analizando los valores de difusividad obtenidos se determina que los factores de voltaje y concentración influyen de manera importante en la variable de respuesta. Así, el factor de voltaje influye disminuyendo el valor de la difusividad al pasar del nivel bajo(-) al alto(+) en el proceso. El factor concentración de dopante aumenta la difusividad y el factor del numero de capas aumenta la difusividad pasar del nivel bajo (-) al alto (+) en el proceso para todas las condiciones de los otros factores. La interacción en el proceso VC disminuye el valor de la difusividad.

La figura III.31, muestra la representación gráfica de los resultados de difusividad en el cubo a su ubicación en el diseño experimental y su efecto con relación al la difusividad pasar del nivel bajo al alto.

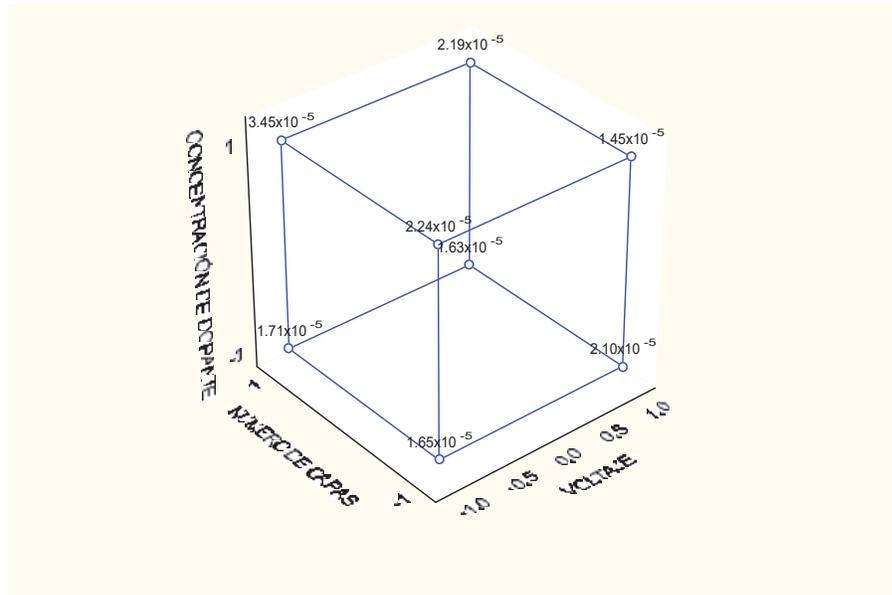


Figura III.31. Representación gráfica en el cubo de los resultados de difusividad.

De los datos analizados se obtuvo la ecuación III.2, en función de los valores de difusividad de hidrógeno obtenidos anteriormente.

$$\begin{aligned} \text{Difusividad} = & 2.041 \times 10^{-6} + 1/2(-2.212 \times 10^{-7}V + 2.037 \times 10^{-7}N + 2.912 \times 10^{-7}C - 1.137 \times 10^{-7}VN \\ & - 2.9125 \times 10^{-7}VC + 2.8375 \times 10^{-7}NC) \end{aligned} \quad \text{Ec. III.2.}$$

La figura III.32, muestra la representación de la superficie de la interacción del voltaje, por la concentración. Se obtienen valores bajos (zona verde) de difusividad al disminuir el valor de las variables de número de capas y voltaje.

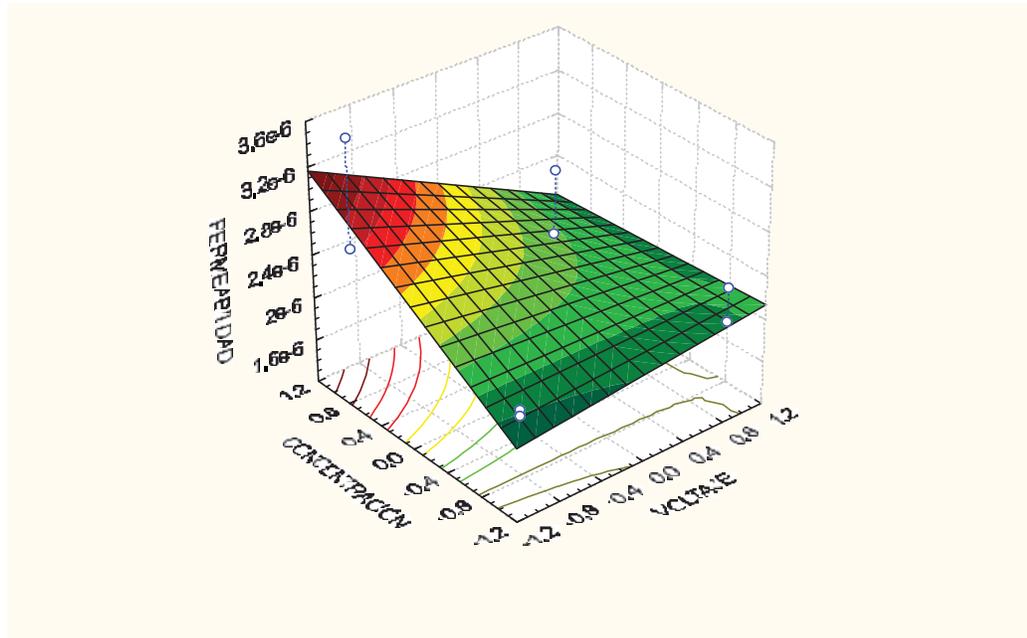


Figura III.32. Representación gráfica en 3d de la interacción de los factores de numero de capas vs. voltaje.

Los valores opimos de cada una de estas las variables en función del diseño de difusión, se determinan al derivar la ecuación III.2. De la cual se obtienen tres ecuaciones representativas:

$$\begin{aligned}
 -1.106 \times 10^{-7} - 0.5685 \times 10^{-7}N - 1.456 \times 10^{-7}C &= 0 \\
 1.0185 \times 10^{-7} - 0.5685 \times 10^{-7}V + 1.415 \times 10^{-7}C &= 0 \\
 1.456 \times 10^{-7} - 1.456 \times 10^{-7}V + 1.415 \times 10^{-7}N &= 0
 \end{aligned}$$

Despejado los valores en cada una de las variables de estas ecuaciones, se obtienen los valores óptimos de procesamiento:

- V = 15 volts.
- N = 5 capas.
- C = 6 % de dopante.

Estos valores obtenidos nos determinan que podemos obtener un valor de respuesta de difusividad de hidrógeno mas bajo que el obtenido de  $1.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$ .

### III.10.3. Análisis de los ensayos de corrosión.

La tabla III.11, muestra los valores obtenidos de los resultados estadísticos de las curvas potencioestáticas. En la interpretación de los datos del diseño el valor medio de la velocidad de corrosión para los ocho casos es de  $8.8208125 \times 10^{-3}$ .

EFEECTO	VALOR
Media	$8.8208125 \times 10^{-3}$
Error Std.	$5.22128750 \times 10^{-3}$
Factor V ( VOLT.)	$2.6661625 \times 10^{-3}$
Factor N (N. CAPAS)	$6.3490625 \times 10^{-3}$
Factor C (CONC.)	$7.7444875 \times 10^{-3}$
VN	$4.3038125 \times 10^{-3}$
VC	$3.5763875 \times 10^{-3}$
NC	$5.3995875 \times 10^{-3}$

Tabla III.11. Tabla de estimación de los efectos de las variables.

En el análisis de los valores obtenidos de velocidad de corrosión se determinó que la variable de voltaje influye aumentando el valor de la velocidad de corrosión al pasar del nivel bajo(-) al alto(+). De manera análoga el factor concentración es significativo y aumenta la velocidad de corrosión y el factor de número de capas aumenta la velocidad de corrosión al pasar del nivel bajo (-) al alto (+) en el proceso. El significado de las interacciones en el proceso es que al combinar los niveles de los dos factores la interacción NC es la más significativa y aumenta el valor de la velocidad de corrosión.

La figura III.33, muestra la representación gráfica de los valores de velocidad de corrosión con respecto a su ubicación en el cubo y efecto en la variable de respuesta.

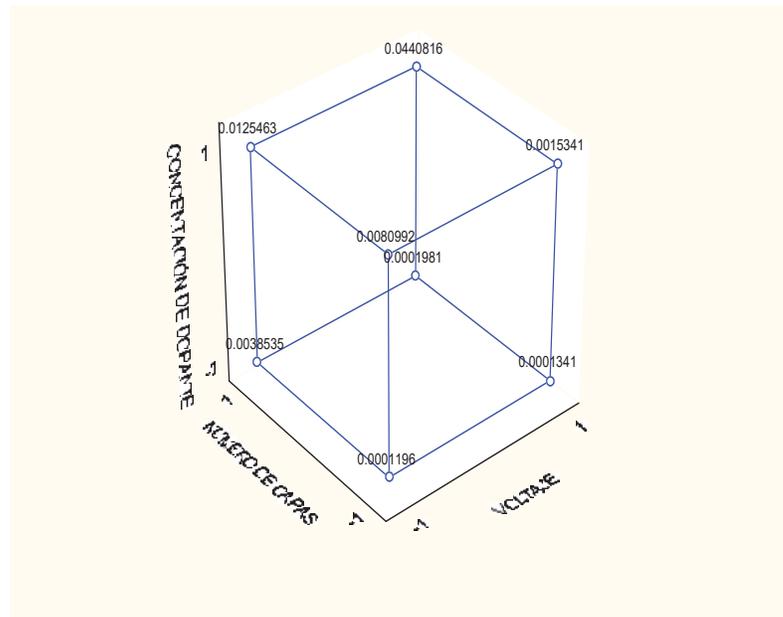


Figura III.33. Representación gráfica de los resultados en el cubo de corrosión.

La ecuación III.3, se determino con los valores de la tabla anterior obtenidos del análisis de los factores de los datos obtenidos de velocidad de corrosión.

$$i_{\text{corr}} = 8.820 \times 10^{-3} + 1/2(2.6661 \times 10^{-3}V + .34906 \times 10^{-3}N + 7.74448 \times 10^{-3}C + 4.3038125 \times 10^{-3}VN + 3.576387 \times 10^{-3}VN - 5.399587 \times 10^{-3}NC) \quad \text{Ec. III.3.}$$

La figura III.34, muestra la representación de la interacción del voltaje por la concentración. Donde se disminuye el valor de velocidad de corrosión. al utilizar número de capas y voltaje bajos, como se observa en las zonas verdes de la gráfica de la superficie.

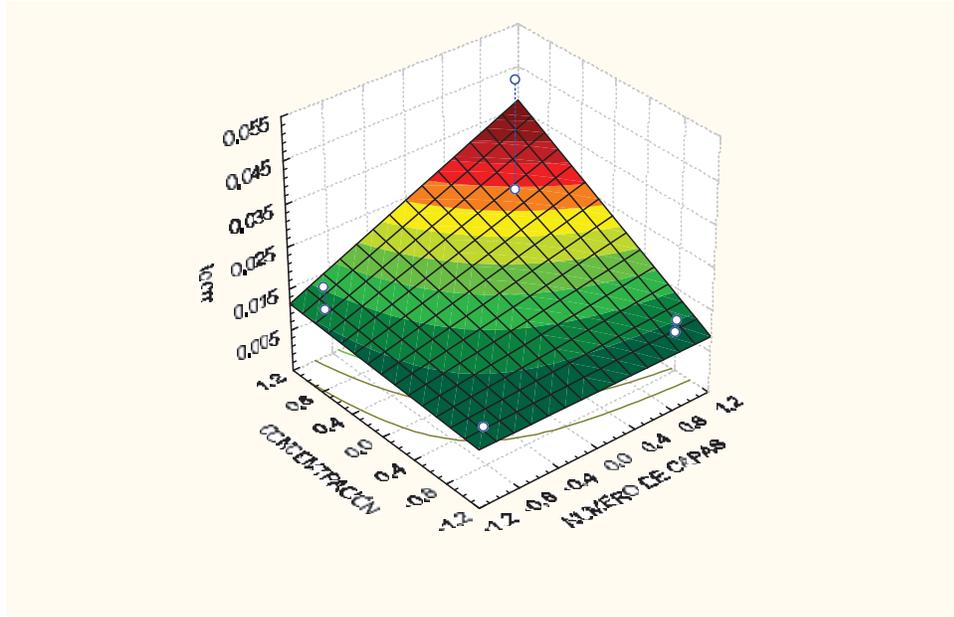


Figura III.34. Representación gráfica de la superficie en 3d de la interacción de los factores de número de capas vs. concentración en función de la velocidad de corrosión.

De la ecuación III.3, se deriva en función de cada una de las variables para obtener tres ecuaciones representativas:

$$2.666 \times 10^{-3} + 4.30381 \times 10^{-3}N + 3.5768 \times 10^{-3}C = 0$$

$$6.3490 \times 10^{-3} + 4.30381 \times 10^{-3}V - 5.3995 \times 10^{-3}C = 0$$

$$7.744 \times 10^{-3} + 3.5768 \times 10^{-3}V - 5.3995 \times 10^{-3}N = 0$$

Se obtuvieron los valores óptimos de cada una de las variables en función del diseño de velocidad de corrosión de acuerdo con la ecuación III.3. obteniéndose:

$$V = 8 \text{ volts.}$$

$$N = 1 \text{ Capa.}$$

$$C = 3.8 \% \text{ de dopante.}$$

Para obtener una velocidad de corrosión menor el cual favorezca a una mayor resistencia a corrosión, debemos usar los valores de procesamiento calculados para obtener la fase tetragonal la cual es mas utilizada como película aislante protectora contra corrosión y oxidación.

---

---

## CONCLUSIONES

- Se logro la codepresipitación y la depositación de las partículas circonia- itria sobre sustrato de acero inoxidable lo cual se corrobora con el microanálisis obtenido mediante MET en el cual se observan los valores encontrados de la composición utilizada (3 y 6% de dopante).
- La película depositada por EDP presenta una distribución homogénea en su composición sobre la superficie del sustrato.
- Por medio MEB se encontró la señal del circonio en todas las muestras realizadas, donde la muestra M8 (4 volts, 1capa y 3% de dopante) presenta la película mas homogénea.
- Se determinó por MFA que al usar 4 volts y una capa de recubrimiento se obtienen valores menores de rugosidad, como en la muestras M8 que presenta un valor de 323.6 nm.
- Se determinó por medio XPS la presencia de  $Y3d_{5/2}$  y  $Zr3d_{5/2}$ , con energías de enlace de 156.7 eV y 182 eV, correspondientes a los enlaces del  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  respectivamente.
- Se determinó por DRX de haz rasante que la película de circonia-itra está formada de partículas en fase tetragonal y cúbica.
- Se encontró que las muestras realizadas con 3% dopante presentan la mayor protección a los ambientes corrosivos analizados.
- Se determinó que los valores más bajos de difusividad de hidrógeno se obtienen con una capa, 4 volts y 3% de dopante.
- Se encontró por medio de la MET que las partículas que conforman la película de circonia- itria son manométricas con tamaños del orden de 15 nm.
- De acuerdo con las conclusiones anteriores, la muestra M8 presento los menores valores de rugosidad (323.6 nm),  $i_{corr}$  ( $1.03 \times 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup>) y baja difusividad de hidrógeno ( $1.65 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg). Por lo tanto esta muestra presenta buenas condiciones para su aplicación como película protectora contra ambientes corrosivos.
- Esta tesis aportan importantes datos para la optima realización de películas cerámicas de circonia estabilizada con itria de tamaños nanometricos, para su uso como conductor iónico o soporte catalítico.

---

---

## Bibliografía

1. P. Stefanov, D. Stoychev, M. Stoycheva, J. Ikonov and Ts. Marinova, XPS and SEM characterization of zirconia thin films prepared by electrochemical deposition, *Surf. Int. A.* 30, 628–631 (2000).
2. Marcos A.L. Nobre, Ricardo H.R. Castro, Douglas Gouvea, Engineering surface and electrophoretic deposition of SiC powder, *Ž. Mat. Letters* 50, 115–119 (2001).
3. J. Moon, H. Choi, H. Kim, C. Lee, The Effects of Heat Treatment on the Phase Transformation Behavior of Plasma-Sprayed Stabilized ZrO<sub>2</sub> Coatings, *Surface and Coatings Technology*. 155, 1–10 (2002).
4. H.D. Orozco Hernández, Análisis de la Correlación de Variables de Preparación de Películas de ZrO<sub>2</sub> y sus Aplicaciones Industriales, Tesis, 38-41 (2003).
5. K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compound, *J. Am. Cer. Soc.* 72 [8], 1465-68 (1989).
6. O. Fabrichnaya, Ch. Wang, M. Zinkevich, C. G. Levi, F. Aldinger, Phase equilibria and thermodynamic properties of the ZrO<sub>2</sub>-GdO<sub>1.5</sub> YO<sub>1.5</sub> system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, March (2005).
7. T. Jian Lu, C. G. Levi, H.N. G. Wadley, A.G.Evans, Distributed porosity as a Control Parameter for Oxide Thermal Barriers Made by Physical Vapor Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[12], 2937-46 (2001).
8. M. Watanabe, H. Uchida, M. Yoshida, Effect of Ionic Conductivity of Zirconia Electrolytes on the polarisation of Ceria - based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 144, No. 5, 1739-1743 (1997).
9. T. N. Blanton, D. Majumdar, D. K. Chatterjee, The use of smectite clays for formation of a ceramic case surrounding a tetragonal zirconium dioxide core, *The Rigaku Journal* Vol. 17, No. 2 (2000).
10. Ramanarayanan, S.C. Singhal, E.D. Wachsman, High Temperature Ion Conducting Ceramics, *Elec. Soc. Int.* 22-27 (2001).
11. Giedrius Laukaitis, Julius Dudonis, Darius Milcius, Deposition of YSZ Thin Films Using Electron Beam Evaporation Technique, *Materials Science*, 268-271. Vol. 11, No. 3 (2005).
12. J. Moon, H. Choi, H. Kim, C. Lee, The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma-sprayed stabilized ZrO<sub>2</sub> coatings, *Surface and Coatings Technology*, 155, 1–10 (2002).

13. M. Rohnkea, J. Janek, J. A. Kilner, R. J. Chater, Surface Oxygen Exchange Between Yttria-Stabilised Zirconia and a Low-Temperature Oxygen rf-Plasma, *Solid State Ionics*, 166, 89-102 (2004).
14. Zhenguo G. Yang, Jeff W. Stevenson, Prabhakar Singh, Solid Oxide Fuel Cells: Materials for the bipolar plates of solid oxide fuel cells are under development to reduce costs while maintaining performance and durability, *Advanced Materials & processes*, June 34-39 (2003).
15. M. Zhou, A. Ahmad, Processing and Characterization of Oxygen Sensors Prepared From Freeze-Dried Calcia-Stabilized Zirconia Powders, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3 [3], 218-224 (2006).
16. Robert L. Jones, India as a Hot Corrosion-Resistant Stabilizer for Zirconia, *J. Am. Ceram Soc.* 75.[ 7], 1818-21 (1997).
17. S. Ramanathan, K.P. Krishna Kumar, P.K. De, S. Banerjee, Role of dispersion conditions on grindability of yttria stabilized zirconia (YSZ) powders, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 28, No. 2, April, 109-114 (2005).
18. Cao G. Z, Growth of Oxide Nanorod Arrays through Sol Electrophoretic Deposition, *J. Phys. Chem.* Vol. 108, No. 52, 19921-19931 (2004).
19. A. E. Bohe, J. A. Gamboa, D. M. Pasquevich, A. J. Tolley, J. L. Pelegrina, Microstructural Characterization of  $ZrO_2$  Particles Prepared by Reaction of Gaseous  $ZrC_{14}$  with  $Fe_2O_3$ , *Journal. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4], 755-60 (2000).
20. Lawrence H. Van Vlack, *Physical Ceramic For Engineers*, Addison Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts, (1964).
21. A. H. Cottrell. *Theoretical Structural Metalurgy*, Editado por Edward Arnold (Publisher) Ltd; SBN: 7131- 2043 6 (1948).
22. H. G. Scott. *Journal of Materials Science* 10, p. 1527, (1975).
23. *Science and technology of Zirconia, Advance in Ceramic*. ISBN: 0-916094-87-1.
24. H.G. Scott. Phase relationships in the zirconia-yttria system, *Journal. Mater. Sci.*, 10, 1527-1535 (1975).
25. F. F. Lange. *Journal of Materials Science* 17, p. 235, (1982).
26. P.H. Rieth, J.S. Reed y A.W. Neumann. *Bulletin of the American Ceramic Society*, 55, 717, (1976).

27. T. K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff y B.R. Rossing, *Journal of Materials Science*, 12, p. 2421 (1977).
28. A Inchaurreza Zavala, *Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor*. Editorial Limusa, (1981).
29. P. Sarkar, P. S. Nicholson, *Electrophoretic Deposition Mechanisms, Kinetics and Application to Ceramics*, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, No. 8, pp. 1987-2002, (1996).
30. Montgomery C. Douglas, *Diseño y Análisis de Experimentos*, Grupo Editorial Iberoamericana, 241- 276 (1991).
31. S.K. Yen, I.B. Huang, Z.S. Yen, *Effects of Electrolytic Zirconium Oxide Coating on Hydrogen permeation of AISI 430 Stainless Steel*, *Corrosion* ,Vol.56, 998-1004 (2000).
32. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, , *Proceedings of Royal Society, Sect A270*, 90-102 (1962).
33. ASTM G148-97.
34. J. Genescá, Y. Meas, F. J. Rodríguez, *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, Universidad autónoma de México, 9-10 (2002).
35. M. H. Staia, L. Braganti, M. Suárez, M. R. Cruz, B. Campillos, *Caracterización Electroquímica Localizada de Recubrimientos Duros*, *Rev. Fac. Ing. de U.C.V.* Vol. 18, N° 2, 83-89 (2003).
36. ASTM G59-91
37. L. Mangonon, *Ciencia de los materiales*, Ed. Prentice Hall, 502-512 (2001).
38. Carl J. Druffner and Shamachary Sathish, *Atomic Force and Ultrasonic Force Microscopic Investigation of Laser-Treated Ceramic Head Sliders*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [12], 2122–28 (2003).
39. J. Ralston, I. Larson, M.W. Rutland, A. A. Feiler, M. Kleijn. *Atomic Force Microscopy and Direct Surface Force Measurements*, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 12, 2149–2170 (2005).
40. Howland R. Benatar L. *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*. ParK Cientific Instruments, CA USA (1995).
41. P. Bartolo-Peréz, J. L. Peña, *El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X*, *Rev. Mex. Fis.* 44(1), 1-13 (1998).

- 
- 
42. E. Cabrera, H. D. Orozco, M. C. Contreras, Síntesis of Nanostructured Zirconia Electrodeposited Films on AISI 316L Stainless Steel and Behaviour in Corrosion Resistance Assessment, *Material letters* 58, 191-195 (2003).

: