

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN A ALTAS
TEMPERATURAS DE MULTICAPAS NANOESTRUCTURADAS DE 8YSZ/ α -Al₂O₃
DEPOSITADAS SOBRE ACERO POR SPUTTERING

OSCAR MAURICIO SÁNCHEZ QUINTERO

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
MAESTRÍA EN INGENIERIA CON ENFASIS EN INGENIERIA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2016

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN A ALTAS
TEMPERATURAS DE MULTICAPAS NANOESTRUCTURADAS DE 8YSZ/ α -Al₂O₃
DEPOSITADAS SOBRE ACERO POR SPUTTERING

OSCAR MAURICIO SÁNCHEZ QUINTERO

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de
Magister en Ingeniería con énfasis en Ingeniería de Materiales

Director, Gustavo Adolfo Zambrano Ph. D.
Profesor titular Departamento de Física.

Co-director Julio Cesar Caicedo Angulo Ph. D.
Profesor Escuela de Ingeniería de Materiales

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
MAESTRÍA EN INGENIERIA CON ENFASIS EN INGENIERIA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2016

Nota de Aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Santiago de Cali, febrero de 2016

DEDICATORIA

A mis padres, René y Luddy, a mi hermano Andrés, quienes me apoyaron incondicionalmente y fueron mi principal motivación para cumplir con esta meta de mi vida, a mis amigos, compañeros y profesores por su compañía y enseñanzas

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gustavo Zambrano por su gran dedicación y apoyo académico y personal en la dirección de este trabajo.

Al Dr. Pedro Prieto y a la Dra. María Elena Gómez por brindarme la oportunidad de trabajar en el Grupo de Películas Delgadas y por sus valiosos aportes académicos.

Al Dr. William Aperador de la Universidad Militar Nueva Granada, por su apoyo en la caracterización electroquímica a altas temperaturas, y su asesoría en la implementación de la técnica.

A los doctores en Ingeniería Julio Cesar Caicedo, Leonid Ipaz, y al estudiante de Doctorado en Ingeniería Cesar Amaya, los cuales con sus valiosos aportes hizo posible la realización de este trabajo.

A la Dra. Aura Elvira Narvárez, Subdirectora del Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria de la Regional Valle del Cauca – CDT-ASTIN SENA, y el personal de trabajo.

Al Departamento de Física de la Universidad del Valle y en general a todos los integrantes y profesores del Grupo de Películas Delgadas.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	14
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	16
3. OBJETIVOS	19
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	19
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
4. . MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	20
4.1. RECUBRIMIENTOS TIPO BARRERA TÉRMICA	20
4.2. MATERIALES.....	23
4.2.1. Óxido de circonio (ZrO_2).....	27
4.2.1.1. Polimorfismo del Óxido de circonio (ZrO_2)	28
4.2.1.2. Estabilización mediante Y_2O_3	30
4.2.2. Alúmina fase alfa ($\alpha-Al_2O_3$).....	37
4.2.2.1. Propiedades de la alúmina fase alfa ($\alpha-Al_2O_3$)	41
4.2.2.2. Conductividad térmica de la alúmina fase alfa ($\alpha-Al_2O_3$)	43
4.3. CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS.....	44
4.3.1. Implicaciones de la corrosión en caliente	48
4.4. RECUBRIMIENTOS TIPO MULTICAPAS	51
4.4.1. Clasificación de los recubrimientos multicapa	52
5. . DETALLES EXPERIMENTALES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	55
5.1. METODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA	55
5.1.1. Sistema de pulverización catódica asistido con campo magnético (magnetron sputtering).....	57
5.2. PROCESO DE OBTENCION DE LAS MULTICAPAS.....	58
5.3. TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	61
5.3.1. Caracterización estructural por Difracción de Rayos-X (DRX).....	61
5.3.2. Caracterización química por Espectroscopia Energía Dispersiva (EDS)	62
5.3.3. Caracterización morfológica.....	63
5.3.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	63
5.3.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	66

5.3.4. Caracterización electroquímica por espectroscopia de impedancias electroquímicas	67
5.3.4.1. Curvas Potenciodinámicas Tafel	70
5.3.4.2. Evaluación de la corrosión por sales fundidas	72
6. RESULTADOS Y ANALISIS	75
6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	75
6.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS)	83
6.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	85
6.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	88
6.5. EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	94
CONCLUSIONES	112
RECOMENDACIONES.....	114
BIBLIOGRAFÍA.....	115

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 4.1. Materiales TBC y sus características	25
Tabla 4.2. Propiedades periódicas y estructura cristalina de los compuestos ZrO_2 - Y_2O_3	31
Tabla 4.3. Propiedades circonia estabilizada con itria	35
Tabla 4.4 Usos de la alúmina itria	38
Tabla 4.5. Estructura de alúmina estable (corindón) e inestables.	38
Tabla 4.6. Densidades de diferentes fases de la alúmina	41
Tabla 4.7. Coeficiente de expansión térmica lineal de la α - Al_2O_3 en función de la temperatura	42
Tabla 4.8. Calor específico y propiedades termodinámicas de la α - Al_2O_3 en función de la temperatura	42
Tabla 4.9. Conductividad térmica de un cristal de α - Al_2O_3	43
Tabla 5.1. Parámetros de deposición crecimiento de las películas de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$	60
Tabla 6.1. Parámetros de red para YSZ (tetragonal) en la orientación del plano (101)	79
Tabla 6.2. Parámetros de red α - Al_2O_3 (hexagonal) en la orientación del plano (104)	79
Tabla 6.3. Composición química superficial de recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$	84
Tabla 6.4. Composición química muestra polvo 8YSZ vs recubrimiento $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$	84
Tabla 6.5. Cuadro comparativo de la rugosidad de saturación σ_{SAT} , longitud de correlación ξ_{II} , y exponente de rugosidad α , para los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con diferente número de bicapa y tamaño de ventana	92
Tabla 6.6. Parámetros obtenidos del procedimiento de ajuste de los datos de impedancia para las curvas de EIS de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ sobre acero AISI 304 a diferentes temperaturas de ensayo y con la variación del número de bicapas	98
Tabla 6.7. Resultados de la prueba potenciodinámica	102

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 4.1. Aumento en la temperatura operacional del motor vs, desarrollo de materiales en un motor de turbina Nombre de la figura	21
Figura 4.2. Esquema ilustrativo de un sistema TBC	23
Figura 4.3. Gráfica de conductividad térmica vs coeficiente de expansión térmica	25
Figura 4.4. Elementos principales sistema de barrera térmica y sus requerimientos.	27
Figura 4.5. Representación de los tres polimorfismos de la circonia.	28
Figura 4.6. Formación vacancias de O^{2-} al interior de la red de ZrO_2 dopado con Y_2O_3	34
Figura 4.7. Diagrama de fases sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$	36
Figura 4.8. Estructura de corindón ($\alpha-Al_2O_3$)	40
Figura 4.9. Diagrama de fases del sistema $V_2O_5 - Na_2O$	46
Figura 4.10. Mecanismo de precipitación del óxido y sus compuestos en la sal fundida	50
Figura 4.11. Diferentes tipos de recubrimientos multicapa (a) recubrimientos con un número pequeño de capas simples, (b) recubrimientos con un alto números de capas simples no- isoestructuradas (c) recubrimientos con un alto número de capas simples isoestructuradas (superredes	52
Figura 4.12. Diferentes naturalezas de interfaz en recubrimientos multicapas o en sistemas substrato/capa	53
Figura 4.13. Parámetros de un recubrimiento en forma de multicapa	54
Figura 5.1. Esquema del proceso de pulverización catódica	55
Figura 5.2. Esquema del funcionamiento del magnetrón sputtering	58
Figura 5.3. Sistema de recubrimientos duros CDT ASTIN-SENA y esquema del proceso de depósito de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$	59
Figura 5.4. Características del experimento de difracción de rayos X	61
Figura 5.5. Representación del volumen de análisis creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra	63
Figura 5.6. Interacción de los rayos X y la materia	64
Figura 5.7. Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido	65
Figura 5.8. Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica	67

Figura 5.9. Representación esquemática del equipo de EIS. A= electrodo auxiliar, T= electrodo de trabajo, R= electrodo de referencia	68
Figura 5.10. Circuito eléctrico equivalente y Diagrama de Nyquist	70
Figura 5.11. Diagrama de Evans, pendientes Tafel teóricas	71
Figura 5.12. Arreglo experimental para el ensayo de EIS	73
Figura 5.13. Perfil de calentamiento en función del tiempo.	74
Figura 6.1. Difractogramas de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ a diferente número de bicapas.	76
Figura 6.2. Difractogramas ampliados de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ alrededor de los picos: a) $t(101)$ de 8YSZ y b) (104) de $\alpha-Al_2O_3$ y (002) de 8YSZ	77
Figura 6.3. Variación de los parámetros de red de 8YSZ en función del número de bicapas, a) parámetro a_0 b) parámetro c_0 .	79
Figura 6.4. Variación de los parámetros de red de $\alpha-Al_2O_3$ en función del número de bicapas, a) parámetro a_0 b) parámetro c_0 .	80
Figura 6.5. Desajuste de la red en función del número de bicapas	81
Figura 6.6. Variación de del ancho a la mitad de la altura del pico en función del número de bicapas, a) $\alpha-Al_2O_3$ b) 8YSZ	81
Figura 6.7. Variación de del ancho a la mitad de la altura del pico en función del número de bicapas, a) $\alpha-Al_2O_3$ b) 8YSZ	82
Figura 6.8. Micrografía SEM donde se originan los espectros de EDS	83
Figura 6.9. Micrografías SEM superficiales recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con diferentes números de multicapas: a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$ y e) $n = 70$.	85
Figura 6.10. Micrografías SEM transversal de recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con diferentes números de multicapas: a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$ y e) $n = 70$.	86
Figura 6.11. Espesor recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con $n = 10$.	87
Figura 6.12. Imágenes AFM recubrimientos tipo multicapa de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$: a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$ y e) $n = 70$ bicapas, a un tamaño de $3 \mu m \times 3 \mu m$.	88
Figura 6.13. Influencia del número de bicapas sobre a) el tamaño de grano y b) la rugosidad de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ sobre sustratos de acero AISI 304.	89
Figura 6.14. Imágenes de AFM del recubrimiento $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ a: a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$, e) $n = 70$ a un tamaño de ventana de $5 \times 5 \mu m$	90
Figura 6.15. Curva de rugosidad en función del tamaño de ventana para imágenes del recubrimiento de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ $n = 1$	91

Figura 6.16 Variación de la rugosidad de saturación, σ_{SAT} , con el número de bicapas de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$.	92
Figura 6.17 Variación de la longitud de correlación lateral, ξ_{II} , con el número de bicapas de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$	93
Figura 6.18 Variación de la coeficiente de rugosidad, α , con el número de bicapas de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$	94
Figura 6.19. Diagramas de Nyquist obtenidos para recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ sobre acero AISI 304 a una temperatura de ensayo de a) 600, b) 650 y c) 700 °C.	95
Figura 6.20. Diagrama de fases del sistema $V_2O_5 - Na_2O$ mostrando la composición y las temperaturas del ensayo de corrosión a altas temperaturas.	96
Figura 6.21. Circuitos equivalente usados para el ajuste de los datos de impedancia para a) el acero AISI 304, recubrimientos $n=1$ y $n=30$ a 700 °C y, $n=10$ y $n=70$ a 700 °C; y b) para los recubrimientos restantes	97
Figura 6.22. Resistencia a la polarización de los recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ a las tres temperaturas de ensayo en función del número de bicapas.	99
Figura 6.23. Curvas de polarización Tafel del sustrato de acero 304 y de los recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con diferente número de bicapas a una temperatura de ensayo de a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C	100
Figura 6.24. Curvas de polarización Tafel del recubrimiento monocapa de YSZ y de los recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con diferente número de bicapas y a una temperatura de ensayo de a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C	101
Figura 6.25. Velocidad de corrosión de los recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$, como función del número de bicapas	103
Figura 6.26. Factor de porosidad de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ en función del número de bicapas para las tres temperaturas de ensayo	104
Figura 6.27. Micrografías SEM 500X luego del ensayo de corrosión en sales fundidas a una temperatura de 600 °C para los recubrimientos tipo monocapa de a) Al_2O_3 , b) YSZ, y multicapa de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con c) $n=1$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$	105
Figura 6.28. Micrografías SEM 500X luego del ensayo de corrosión en sales fundidas a una temperatura de 650 °C para los recubrimientos tipo monocapa de a) Al_2O_3 , b) YSZ, y multicapa de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con c) $n=1$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$	106
Figura 6.29. Micrografías SEM 500X luego del ensayo de corrosión en sales fundidas a una temperatura de 700 °C para los recubrimientos tipo monocapa de a) Al_2O_3 , b) YSZ, y multicapa de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con c) $n=1$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$	107
Figura 6.30. Micrografía SEM a 500X, recubrimiento monocapa de YSZ, después del ensayo corrosión a 600 °C	108

- Figura 6.31. Micrografía SEM a 500X y EDS, recubrimiento monocapa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, después del ensayo corrosión a 600 °C 109
- Figura 6.32. Micrografía SEM a 500X y EDS, recubrimiento de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con $n= 50$, después del ensayo corrosión un temperatura de a) 600 °C, b) 650°C y c) 700 °C 110
- Figura 6.33. Difractogramas del recubrimiento tipo monocapa de 8YSZ antes y después del ensayo de corrosión a una temperatura de 600 °C. 111

RESUMEN

El objetivo es estudiar el comportamiento a la corrosión en caliente y los cambios morfológicos del sistema multicapa [YSZ/ α -Al₂O₃]_n, con diferente número de bicapas (n=1, 10, 30, 50 y 70), manteniendo constante el espesor (1.8 μ m), depositados sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio, mediante un sistema multi-blanco de pulverización catódica por magnetrón r.f. (13.56 MHz) a una temperatura de 250 °C, a partir de blancos estequiométricos de 8YSZ y α -Al₂O₃. Los recubrimientos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) en sección transversal que corrobora que los recubrimientos depositados presentan una superficie homogénea y que la formación de la bicapa de [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n se reproduce correctamente. La composición química para n=1 se obtuvo a través de espectroscopia de energía de dispersión de rayos-X (EDS), donde se evidencia similitudes con la composición química apropiada para recubrimientos de barrera térmica. La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD), mostró la coexistencia de α -Al₂O₃, con su estructura romboédrica en su orientación preferencial (104), y la fase tetragonal de 8YSZ con la orientación t(101). Para la evaluación de la corrosión a altas temperaturas se realizó en ensayo con sales fundidas de una composición de 43% mol V₂O₅ – 57 % mol Na₂SO₄, a tres temperaturas 600, 650 y 700 °C, con el objeto de analizar por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas potenciodinámicas, donde muestra que con el incremento del número de bicapas, la velocidad de corrosión presenta una disminución. Los datos de EIS fueron interpretados basados en circuitos eléctricos equivalentes mediante un procedimiento de ajuste adecuado, usando el software elaborado por Echem Analyst™. La morfología se estudió mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), mostrando una reducción del tamaño de grano superficial del 23%, con el incremento del número de bicapas de n = 1 a n =70 y una uniformidad del recubrimiento.

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos de barrera térmica, Zirconia estabilizada con Itria, corrosión en caliente, multicapas, sputtering.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos son una barrera efectiva para evitar el deterioro acelerado de un material causados por diferentes fenómenos: corrosivos, térmicos, de desgaste etc.; ya que dicho recubrimiento busca impedir que el sustrato sea afectado negativamente por el medio que lo rodea. En este sentido, la obtención de materiales en forma de película delgada presenta una amplia gama de posibilidades, ya que permiten controlar las propiedades tanto físicas como químicas del material mediante la variación de los parámetros de deposición. Dentro de las técnicas de deposición utilizadas, la deposición física en fase vapor, PVD [1] , Physical Vapor Deposition - por sus siglas en inglés, permite variar las condiciones de deposición de una manera controlada.

En aplicaciones de alta temperatura los óxidos cerámicos son los materiales predilectos, varios de los cuales son empleados como refractarios, sin embargo las características excepcionales de la circonia estabilizada con itria (YSZ del acrónimo en inglés – Ytria Stabilized Zirconia), que cuenta con una baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y un alto coeficiente de expansión térmica y que en forma de película delgada [2] son usados como recubrimientos protectores de unión en películas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [3, 4]; y en aplicaciones como recubrimiento tipo barrera térmica (TBC del acrónimo en inglés – Thermal Barrier Coatings) para la protección de componentes en la industria que estén expuestos a altas temperaturas [5] en donde es más comúnmente utilizado.

Una tendencia actual es la síntesis y deposición de materiales a escala nanométrica. Dentro de este grupo encontramos las multicapas y las heteroestructuras y/o superredes, las cuales son materiales en forma de películas que contienen capas de dos materiales diferentes apilados uno encima del otro [6]. En el caso de las multicapas implica el uso de varias capas donde la primera proporciona una excelente adherencia al sustrato y las siguientes se diseñan para generar la alta dureza, resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y resistencia a la corrosión.

En este sentido, la propuesta de trabajo de maestría surgió del hecho de poder explotar el gran potencial de las películas nanoestructuradas de YSZ depositadas por pulverización catódica, en lo relacionado con sus propiedades térmicas, a la par de películas delgadas de alúmina fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) que presentan una estabilidad química a altas temperaturas, y además, aprovechando el grado de control microestructural que ofrece el procesamiento de materiales por plasma mediante la técnica de pulverización catódica r.f asistida con campo magnético (magnetron sputtering r.f.), en forma de recubrimiento multicapa. Con esa idea, se depositaron recubrimientos en multicapas de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ variando el número de bicapas en 1, 10, 30, 50 y 70 y como consecuencia, la periodicidad espacial en $\lambda = 1.8 \mu\text{m}$, $\lambda = 180 \text{ nm}$, $\lambda = 60 \text{ nm}$, $\lambda = 36 \text{ nm}$ y $\lambda = 26 \text{ nm}$, manteniendo el espesor total de película constante $1.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$; para estudiar el efecto de la variación del periodo sobre el comportamiento frente a la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su influencia sobre su estructura cristalina microestructura y morfología.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

En aplicaciones de alta temperatura los óxidos cerámicos son los materiales más usados, varios de los cuales son empleados como refractarios, y por las características excepcionales de la circonia estabilizada con itria ($ZrO_2-Y_2O_3$) tales como su baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y a la erosión y un alto coeficiente de expansión térmica (comparado con otros cerámicos), lo hacen el material más comúnmente utilizado en la industria para aplicaciones como recubrimiento tipo barrera térmica [5].

El rápido progreso en la síntesis y procesamiento de materiales a escala nanométrica ha creado una demanda por un mayor entendimiento científico de dispositivos a nanoescala, y materiales nanoestructurados. Dentro de este grupo encontramos las multicapas y las heteroestructuras y/o superredes las cuales son materiales en forma de películas que contienen capas de dos materiales diferentes apilados uno encima del otro. En multicapas las películas pueden ser amorfas o policristalinas, mientras que en las superredes las películas son monocristalinas [6].

Para aplicaciones a altas temperaturas, secuencias de multicapas de Al_2O_3 , ZrO_2 y $ZrO_2:Y_2O_3$ pueden diseñarse como sistemas de recubrimientos nanoestructurados, ya que granos y partículas a escala nanométrica son una estrategia nueva y efectiva para reducir la tasa de transferencia de calor [7]. Científicamente el campo de investigación está abierto y actualmente hay en todo el mundo un gran número de investigaciones en curso en ciencia básica: multicapas de materiales amorfos/cristalinos; mecanismos de conducción y dispersión en superredes, papel de las interfaces; reducción del tamaño de grano, forma y cantidad de nanoporos, efecto del ángulo incidente de vapor (VIA), etc.

Una línea actual de investigación que se trabaja, es la deposición de la YSZ sobre sustratos metálicos, en donde una primera capa por ejemplo Al_2O_3 , proporciona una buena adherencia al sustrato y la siguiente se elige para promover el potencial aislante del recubrimiento, formando una nueva estructura con propiedades físicas diferentes que dependen frecuentemente de los parámetros de deposición. Para depositar estos recubrimientos se utilizan técnicas tales como deposición física del vapor por haz de electrones (EB-PVD – Electron Beam Physical Vapor Deposition) [8, 9] y rociado térmico,

en especial plasma spray (PS) [10, 11]. Sin embargo, dentro de los procesos PVD la técnica magnetrón sputtering es un método complejo para depositar películas delgadas, ya que pequeños cambios en los parámetros de deposición implican cambios radicales en la microestructura y propiedades de la película [12] como ha sido observado en estudios realizados por diversos autores [13-16], en donde se han encontrado importantes relaciones entre los parámetros y las propiedades de películas delgadas basadas en circonia.

Aprovechando el grado de control superior que ofrece el procesamiento de materiales por plasma sobre las propiedades térmicas y de resistencia a la corrosión en un material que actualmente tiene importantes aplicaciones tanto científicas como tecnológicas, en este trabajo se obtuvo la síntesis y caracterización de este tipo de materiales para poder explotar el gran potencial de las películas de YSZ, en posibles aplicaciones tales como recubrimiento tipo barrera térmica para dispositivos intercambiadores de calor, como recalentadores de un generador de vapor para la generación de corriente eléctrica o alabes de turbina de aviones, en las que están sujetos a la acción conjunta de un ambiente corrosivo a altas temperaturas (mayores a 600 °C) y en la que involucran el contacto de materiales metálicos con los gases producto de la combustión que contienen impurezas con altas concentraciones de compuestos de vanadio, sodio, azufre y potasio [17]. Esta clase de compuestos (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , V_2O_5) forman un sistema binario que sufre una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a los 600 °C, causando la fusión y formando una capa estable de electrolito sobre la superficie metálica, que dan lugar a una corrosión acelerada del material en aquellas zonas donde la temperatura está comprendida entre los 600 °C y 1.000 °C [18]. El ataque destructor de la sal sobre el metal es debido a la difusión del azufre en la aleación, que promueve la formación de diversos sulfuros, que empobrecen el contenido de níquel y cromo en zonas locales, para el caso de los aceros inoxidable [19].

Como se ha mencionado los recubrimientos tipo barrera térmica han demostrado ser una tecnología eficiente en la reducción de la temperatura de la superficie en servicio hasta de 300 °C [20], y por lo tanto toma relevancia los estudios enfocados a los diversos mecanismos de degradación presentes durante el uso a altas temperaturas, como son los cambios en la microestructura, la oxidación, y la corrosión en caliente, los cuales pueden actuar de forma independiente o conjunta. Por lo tanto un campo de investigación gira

alrededor de evaluar mejoras en el comportamiento frente a la corrosión a altas temperaturas como lo exponen Vijay Kumar y Sidhu [21, 22].

Se hace necesario entonces proveer a la pieza de un sistema de protección contra la corrosión/oxidación a altas temperaturas que a la vez permita disminuir los gradientes térmicos generados durante la operación. En ese sentido, los alcances de la física de superficies, junto con los desarrollos del estado sólido han permitido el estudio de materiales en forma de películas delgadas que permiten diversos tipos de mejoramientos superficiales [12]. Esta es una línea actual de investigación que se trabaja en el Grupo de Películas Delgadas [23-25]. En consecuencia, se opta por analizar la opción de utilizar un sistema que consistente en un recubrimiento que actúe como barrera aislante térmica y contra la corrosión/oxidación a alta temperatura del substrato metálico. Este sistema estará basado en películas tipo multicapas de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$, dado que uno de los métodos para mejorar la resistencia a la corrosión a altas temperaturas de los recubrimientos tipo barrera térmica (YSZ) [26], es la deposición de una capa densa de Al_2O_3 ya que reduce la filtración de la sal fundida [27].

3. OBJETIVOS

Basados en el anterior planteamiento del problema el trabajo de maestría se orientó hacia los siguientes objetivos

3.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar capas de 8YSZ, α -Al₂O₃ y multicapas de [8YSZ / α -Al₂O₃]_n variando el número de bicapas, sobre aceros AISI 304 y silicio con el fin de evidenciar el cambio en la resistencia a la corrosión a altas temperaturas respecto al sustrato sin recubrimiento y en función del número de bicapas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener mediante la técnica magnetrón sputtering reactivo capas de 8YSZ, α -Al₂O₃ y multicapas [8YSZ / α -Al₂O₃]_n sobre sustratos de acero AISI 304, y sobre silicio (100), variando el número de bicapas (n = 1, 10, 30, 50 y 70), para un espesor constante de $1.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ que da como resultado la variación del periodo de las multicapas, $\lambda = 1.8 \mu\text{m}$, $\lambda = 180 \text{ nm}$, $\lambda = 60 \text{ nm}$, $\lambda = 36 \text{ nm}$ y $\lambda = 26 \text{ nm}$, respectivamente.
- Caracterizar de forma estructural, electroquímica y morfológicamente los sistemas propuestos.
- Determinar la resistencia a la corrosión a altas temperaturas para los diferentes sistemas propuestos.

4. . MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

4.1. RECUBRIMIENTOS TIPO BARRERA TÉRMICA

Un recubrimiento tiene la finalidad de mejorar ciertas propiedades superficiales del material sobre el cual es depositado, como por ejemplo la resistencia al desgaste de toda herramienta de corte, pieza o matriz de conformado, la resistencia a la corrosión de componentes utilizados en la industria farmacéutica, de alimentos y petroquímica, recubrimientos con propiedades ópticas depositados al interior de las farolas de los automóviles que permiten una mayor luminiscencia, e incluso en aplicaciones de tipo decorativo y en la biomedicina. Debido a que la tecnología de los recubrimientos permite la mejora superficial de ciertas propiedades, logra abaratar costos en cuanto al aumento de la vida útil de las piezas, lo que conlleva a un ahorro por paradas no programadas durante el proceso productivo, e incluso abre la posibilidad de reemplazar el material base (herramienta, y/o componente), por uno que implique menores costos pero con propiedades similares, como es el caso de la posibilidad de utilizar aceros nacionales recubiertos con multicapas de HfN/VN como alternativa ante los insertos de tungsteno importados a un mayor costo. [28]

Los recubrimientos tipo barrera térmica (de las siglas en inglés TBC) deben poseer propiedades tales como: baja conductividad térmica, alto coeficiente de expansión térmica, resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión a altas temperaturas y buena resistencia al choque térmico. Su función, es aislar los componentes de las partes que se encuentran en la trayectoria del flujo principal de calor, logrando que la temperatura del metal sea más baja disminuyendo la fatiga térmica que se presenta al interior de la pieza. Como resultado tendremos una mejora en el desempeño, un tiempo de vida útil del componente más largo, diseños más simplificados y, en algunos casos, la substitución por substratos metálicos menos costosos [29].

La historia de los TBC's se remonta a inicio de la década de los años 40 en cuya época no se tenía mucha confianza en el vuelo de un avión impulsado por un motor a reacción, ya que los materiales empleados en las partes del motor, no podían sobrevivir más allá de unos pocos cientos de horas a las temperaturas de operación. En 1950 los primeros aviones de combate a reacción cruzaban los cielos de Corea, los siguieron en 1960 los aviones comerciales, y a finales de 1980 el mercado de la aviación comercial dio alcance al militar,

y aunque esto se debe a varios factores, es claro que el desarrollo de los materiales que componen el motor jugó un papel importante. En los primeros años la búsqueda por mayores temperaturas fue dominada por el desarrollo de materiales y métodos de procesamiento. La aparición de súper-aleaciones al inicio de la década de los 50's, mejoras considerables en las tecnologías de fundición y en 1960 el sistema de refrigeración para los álabes de turbina, permitieron incrementar la temperatura de operación (Figura 4.1) [30].

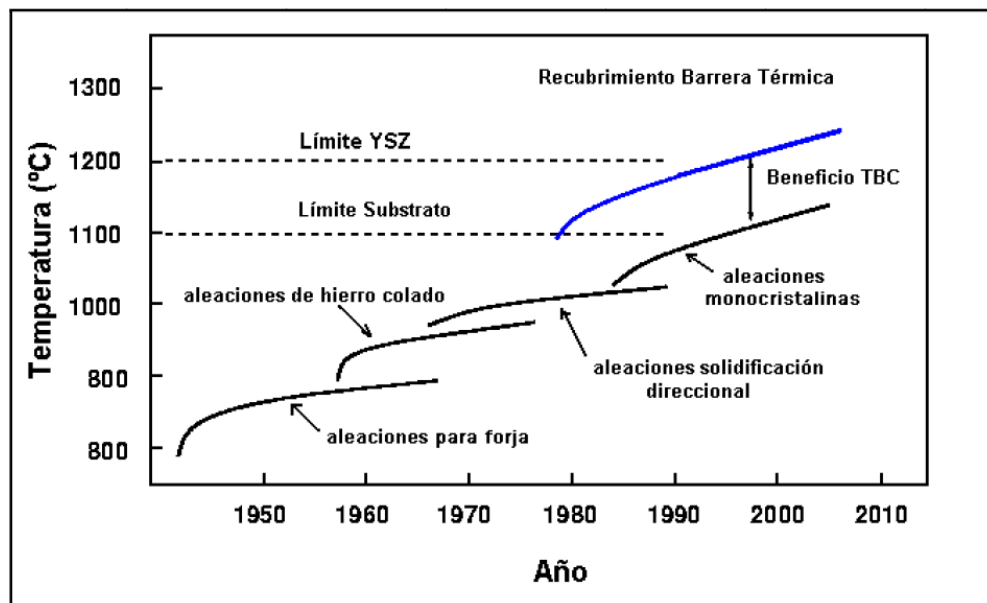


Figura 4.1. Aumento en la temperatura operacional del motor vs, desarrollo de materiales en un motor de turbina. [31]

Todo el desarrollo previo de las aleaciones fue encaminado al mejoramiento de las propiedades mecánicas permitiendo temperaturas del componente más altas. Sin embargo, los bajos contenidos de cromo y aluminio hacen que estos materiales no tengan la resistencia intrínseca necesaria para a la oxidación y corrosión requerida para una operación durante largo tiempo, asociada al funcionamiento de una pieza a un ambiente de alta temperatura. De acuerdo con esto, y con el fin de mejorar la eficiencia en los ciclos, deben aplicarse recubrimientos a los componentes metálicos para aumentar la resistencia a la oxidación/corrosión, aplicando capas cerámicas aislantes para disminuir la temperatura en las partes más calientes. [31, 32].

Los primeros propósitos de los recubrimientos basados en Al, Pt-Al, MCrAlY entre otros, fue mitigar la pobre resistencia a la oxidación de la aleación base. Posteriormente un segundo tipo de recubrimiento sería depositado sobre las partes expuestas a altas temperaturas conocidos como barreras térmicas (TBC). Los primeros recubrimientos para aplicaciones aeroespaciales eran esmaltes cerámicos y capas de circonia estabilizada con calcio depositadas sobre la boquilla de escape de un avión-cohete tripulado en los sesenta, el cual se cree fue el primer uso de TBC's en vuelos tripulados [33].

La selección de materiales para un sistema TBC (Figura 4.2) está limitada por algunos requisitos básicos: (1) un alto punto de fusión, (2) no presentar transformaciones de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura de operación, (3) conductividad térmica baja, (4) ser químicamente inerte, (5) poseer una expansión térmica similar al sustrato metálico, y (6) tener una buena adherencia al metal base. El número de materiales que pueden utilizarse como TBC's es muy limitado, solo unos pocos cumplen con estos requisitos [33]. Ahora bien, son cuatro los constituyentes principales actuales de un sistema térmico de protección: (i) el TBC, (ii) el sustrato de superaleación (aleaciones base níquel), (iii) un recubrimiento de unión con alto contenido de aluminio (Bond Coat – BC por sus siglas en inglés) entre el sustrato metálico y el TBC, y (iv) un óxido térmicamente crecido (Thermal Grown Oxide - TGO por sus siglas en inglés), predominantemente alúmina que se forma entre el TBC y el BC. El TBC es el aislante, el TGO sobre el BC provee la protección contra la oxidación y la aleación soporta las cargas estructurales [34]. El TGO es un producto de reacción que se forma por la oxidación selectiva a altas temperaturas del oxígeno con el aluminio. Ya que el TBC es transparente a este elemento, la reacción toma lugar durante la operación del motor. Este TGO se compone principalmente de las fases metaestables polimorfas de Al_2O_3 (fases gamma y theta) que son muy expansivas, llegando a alcanzar espesores hasta de 5 μm , en la interfase del TBC y el BC, por lo cual es la causa principal de falla catastrófica del recubrimiento por pérdida de adhesión de la capa cerámica superior, dejando expuesto el sustrato metálico a los gases de combustión.

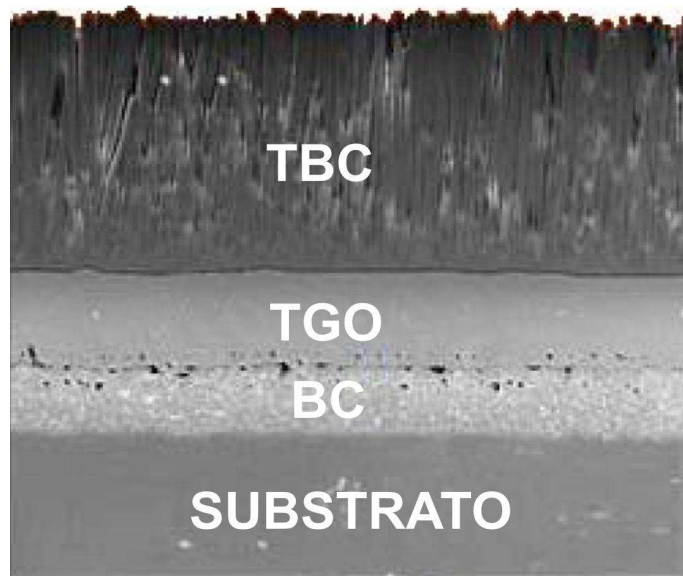


Figura 4.2. Esquema ilustrativo de un sistema TBC. [34]

4.2. MATERIALES

Mientras la función principal del TBC es como barrera térmica, el ambiente extremadamente agresivo en el cual debe funcionar, demanda que deba enfrentar otras funciones. En particular, para resistir las tensiones producto de las expansiones térmicas asociadas con calentamientos y enfriamientos, ya sea como resultado de una operación normal o como consecuencia de paradas inesperadas, los recubrimientos deben ser capaces de soportar grandes esfuerzos sin fallas.

Otro requisito quizá menos obvio es que el material del recubrimiento sea termodinámicamente compatible con el óxido formado por la oxidación del recubrimiento de unión (BC). De hecho, la elección de superaleaciones base Ni para aplicaciones en turbinas está basada en su capacidad para formar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de lento crecimiento, bajo condiciones oxidantes típicas de operación (Al_2O_3 tiene la más baja difusividad al oxígeno entre los óxidos comunes). Esto sugiere que la compatibilidad con Al_2O_3 sea una limitante adicional en la búsqueda de nuevos materiales TBC, aunque es posible abordar esto con un recubrimiento de dos capas, una capa interna compatible con alúmina, y una capa externa capaz de prolongar la exposición a altas temperaturas y que sólo necesite ser compatible con la capa subyacente [35].

La circonia estabilizada con itria en un rango de (7-8YSZ) es el material más ampliamente estudiado y usado como TBC porque proporciona el mejor desempeño en aplicaciones a alta temperatura como motores diesel y turbinas de gas. Mayores contenidos de itria ofrecen una mejora en el potencial aislante [5, 36], sin embargo se ha observado en recientes medidas que por encima de un 8mol. %Y₂O₃ no se presenta una mejora en el potencial aislante del recubrimiento [37].

Recubrimientos de YSZ han probado ser los más resistentes contra la corrosión de Na₂SO₄ y V₂O₅ que los recubrimientos de ZrO₂ estabilizados por CeO₂, CaO y MgO, los cuales también han sido estudiados [38]. La mayor desventaja de la YSZ es el límite de la temperatura de operación (<1473 K) para tiempos de operación prolongados. A temperaturas más altas, ocurren transformaciones de fase de cúbica/tetragonal a monoclinica (m), conduciendo a la formación de grietas en el recubrimiento. Estas capas, poseen una alta concentración de vacancias del ión oxígeno, lo cual a altas temperaturas permite su transporte y la oxidación del BC, en la interfase TBC/BC, conocida como la formación del óxido térmicamente crecido (TGO) sobre la superficie del BC. Esto conlleva a la escamación del cerámico y por tanto al modo de falla predominante en el recubrimiento. Este problema se ha superado en cierto punto proporcionando un BC resistente a la oxidación tales como alúmina y mullita. Impurezas de silicio (tan bajas como 1 wt.%) en recubrimientos YSZ tienen un fuerte efecto perjudicial sobre el tiempo de vida durante ciclos térmicos. El silicio en los límites de grano conduce a cambios en el tamaño y forma de los granos y puede disolver la Y₂O₃ de la YSZ en estas regiones generando una desestabilización localizada. También puede causar superplasticidad en ZrO₂ policristalina, incrementos dramáticos en las tasas de sinterización y disminuciones en la conductividad eléctrica. Sin embargo, este material tiene una conductividad del oxígeno mucho más baja que la YSZ y es por eso que una capa delgada de este óxido sobre la superficie del BC como barrera de difusión, podría mejorar la resistencia a la oxidación del TBC [33]. En la tabla 4.1 se presentan diversas características de materiales utilizados en recubrimientos de barrera térmica.

Tabla 4.1. Materiales TBC y sus características [33].

Material	Ventajas	Desventajas
7-8YSZ	<ul style="list-style-type: none"> - Alto coeficiente de expansión térmica - Baja conductividad térmica - Alta resistencia al choque térmico 	<ul style="list-style-type: none"> - Sinterización por encima de 1473 K - Transformación de fase (<1443 K) - Corrosión - Transparente al oxígeno
Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> - Alta resistencia a la corrosión - Alta dureza - No es transparente al oxígeno 	<ul style="list-style-type: none"> - Transformación de fase (1273 K) - Alta conductividad térmica - Bajo coeficiente de expansión térmica

Como podemos apreciar en la figura 4.3, la YSZ posee un coeficiente de expansión térmica α relativamente alto de $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ - $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (en comparación con otros cerámicos) y una conductividad térmica (κ) cercana a 2.3 W/(m.K) a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, para un material denso [34],. Esto reduce la diferencia entre los coeficientes de expansión entre el cerámico y el metal sobre el cual es depositado.

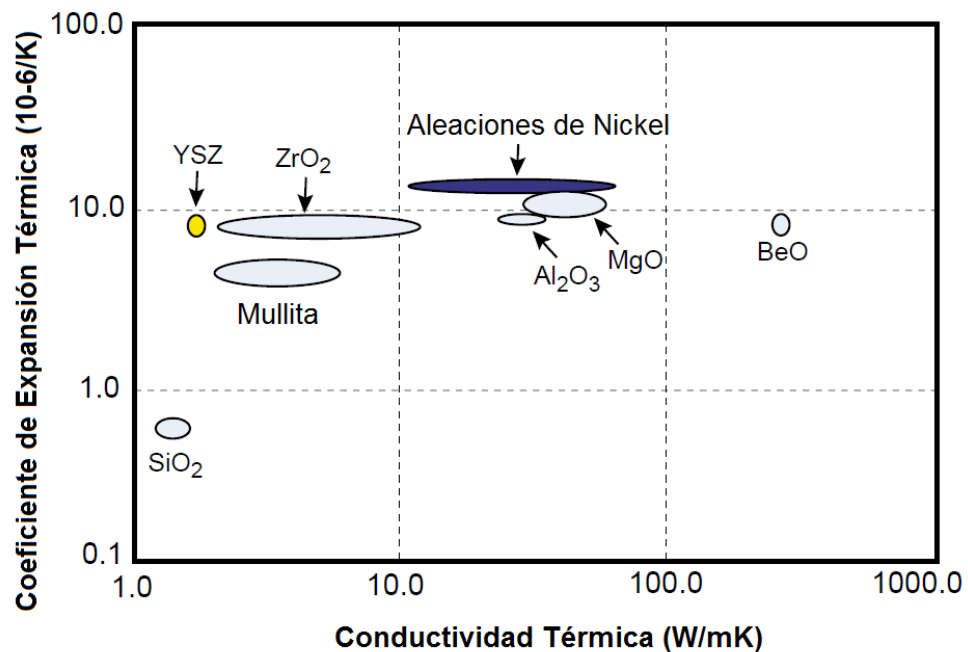


Figura 4.3. Gráfica de conductividad térmica vs coeficiente de expansión térmica [39].

Una parte importante en la estabilidad y tiempo de vida de un sistema TBC es el recubrimiento de unión (BC), el cual forma una capa de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) entre su superficie y el recubrimiento cerámico superior. Algunas de las funciones que cumple esta capa son: i) proveer una textura de superficie para mejorar la adhesión con la capa cerámica de YSZ, ii) reducir la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica (CET) entre el sustrato metálico y el TBC; y iii) proporcionar una resistencia contra la oxidación al sustrato de superaleación [7]. Los BC están divididos en dos categorías. Para aplicaciones a alta temperatura en el rango de 800-1200°C estos recubrimientos son generalmente del tipo MCrAlY, donde M puede ser Ni, Co una combinación de estos, o Fe donde la adición de Cr, Al y trazas de Y forman una capa de óxido densa, adherente y protectora [5]. También en algunos casos pueden presentarse pequeñas cantidades de Ni-Y intermetálico. La segunda categoría consiste de una barrera de difusión de aluminio con elementos tales como Fe, Pt y Ni, los cuales son depositados en película delgada por electroplateado sobre la superaleación y posteriormente el Al es adicionado por cementación o deposición química del vapor (CVD).

El contenido de aluminio en los sistemas MCrAlY es de cerca del 6 wt. % para favorecer la formación de alúmina a alta temperatura. Recubrimientos de unión con 18-22 wt. % Cr y cerca de 8-12wt.% en Al, generalmente se desempeñan mejor a altas temperaturas donde el modo de falla dominante es la oxidación (por encima de 900°C) [40]. La interfase entre el TGO y el BC es otro elemento crítico, ya que esta puede fragilizarse por segregación, particularmente de S debido a que este migra durante la exposición térmica a la interfase, donde elementos dopantes tales como el Y suprimen (pero no eliminan) la fragilización. A pesar de esto, los BC base aluminio (NiAl, PtAl, FeAl) presentan un ciclo de oxidación mucho más largo que los sistemas NiCoCrAlY [34]. En la figura 4.4 se presentan los cuatro elementos de un sistema de barrera térmica con algunos de los requerimientos que deben cumplir los materiales candidatos.

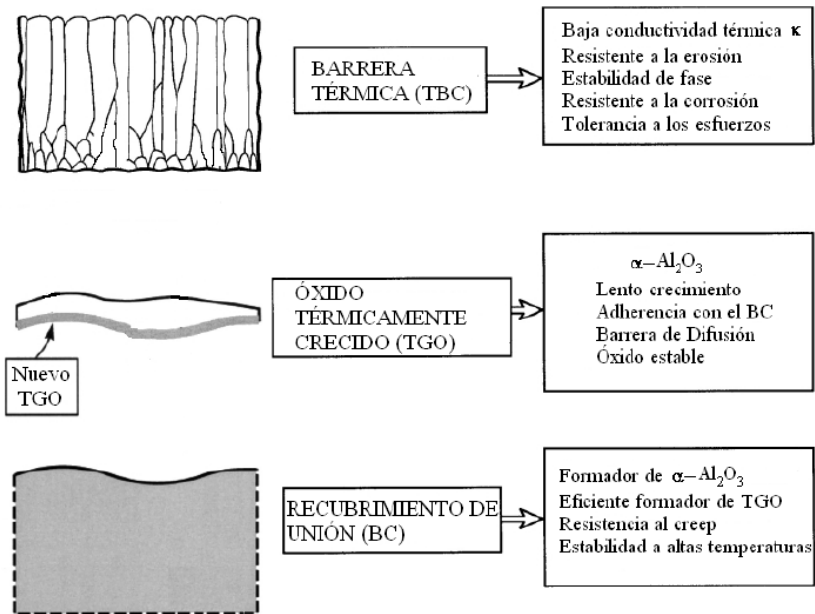


Figura 4.4. Elementos principales de un sistema de barrera térmica y sus requerimientos. [41]

4.2.1. Óxido de circonio (ZrO_2)

El óxido de circonio ó circonia es un material cerámico excepcional debido principalmente a su gran número de aplicaciones. Desde hace más de 50 años el circonio (ZrO_2) ha atraído la atención de un gran número de investigadores y actualmente el conocimiento de este material es importante desde los primeros estudios, los cuales fueron iniciados por Ryshkewitch (1960) y Garvie (1970). El circonio está comercialmente disponible en dos formas básicas: naturalmente, como el mineral baddeleyite y sintéticamente como derivado de arena del circón (ZrSiO_4), el cual típicamente contiene impurezas tales como Al_2O_3 , HfO_2 y TiO_2 [42].

Debido a sus propiedades térmicas (baja conductividad térmica y alto coeficiente de expansión térmica), una constante dieléctrica elevada, propiedades ópticas, alto índice de refracción, baja absorción sobre un amplio espectro desde la región del UV (sobre los 240 nm) al IR medio, propiedades mecánicas (elevada tenacidad de fractura, resistencia al choque térmico) y propiedades de resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas; hacen del circonio un material muy importante en aplicaciones tanto científicas como tecnológicas tales como intercambiadores de calor, componentes de turbinas de aeronaves,

y de plantas generadoras de energía, capas resistentes al calor [43], recubrimientos ópticos [44], capas de acople (buffer layers) para crecimiento de superconductores [45], materiales dieléctricos para celdas de memoria [46], sensores de oxígeno [47] y conductores iónicos [48].

4.2.1.1. Polimorfismo del Óxido de circonio (ZrO_2)

La circonia pura es un material polimórfico el cual se presenta en más de una forma cristalina bajo diferentes condiciones de temperatura y presión, lo cual influye notablemente en sus propiedades. Estas transformaciones polimórficas son del tipo desplazamiento, en donde ocurre una distorsión de la estructura cristalina en la cual esta se acomoda de manera diferente pero manteniendo el número de coordinación del compuesto. Las transformaciones de desplazamiento con carácter simple ocurren rápidamente, por ello su conocimiento es fundamental ya que se pueden presentar fallas en el producto terminado que contenga cantidades apreciables de este material. En el caso de la ZrO_2 se presentan tres fases cristalinas a diferentes temperaturas las cuales se muestran en la figura 4.5

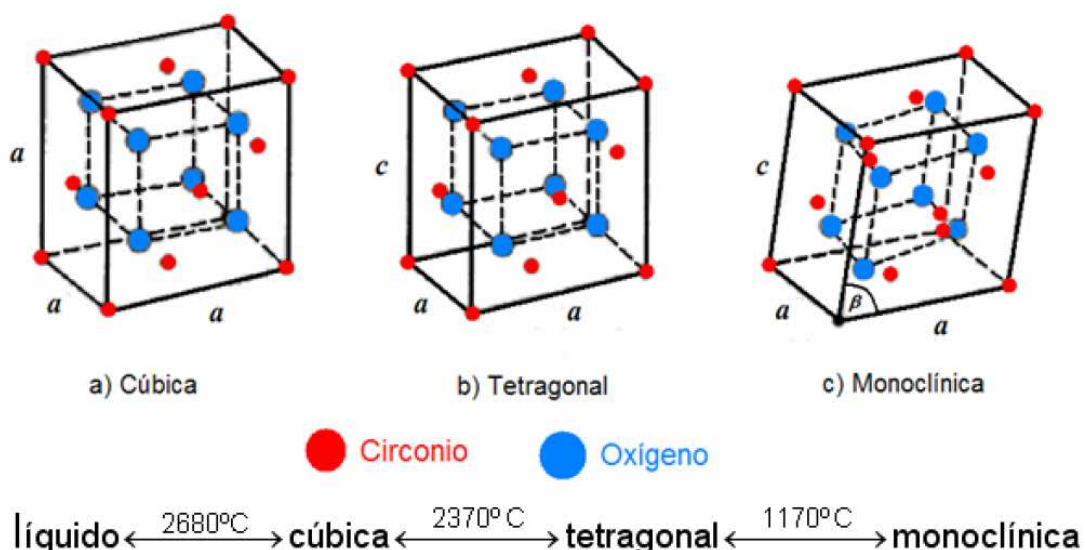


Figura 4.5. Representación de los tres polimorfismos de la circonia [41].

A muy altas temperaturas ($>2370\text{ }^{\circ}\text{C}$) el material tiene una estructura cúbica tipo fluorita, entre $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ la circonia exhibe una estructura tetragonal que corresponde a una distorsión de la fluorita y entre los $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la temperatura ambiente el material presenta la simetría monoclinica.

Ruff y Ebert en un estudio clásico en 1929, utilizando difracción de rayos X, fueron los primeros en establecer la simetría monoclinica para la circonia. Ellos mismos también utilizarían la misma técnica a altas temperaturas para estudiar la transformación tetragonal-monoclinica. Posteriormente Smith y Cline en un artículo publicado en 1962, fueron los primeros en detectar la fase cúbica de la circonia utilizando difracción de rayos X a altas temperaturas [49].

La fase termodinámicamente más estable de la circonia a temperatura ambiente es la monoclinica, sin embargo estas transformaciones en materiales cerámicos pueden venir acompañadas de un cambio de volumen durante el calentamiento o enfriamiento, las cuales de no estar controladas correctamente harán que el material se agriete y falle [50]. La transformación reversible de tetragonal a monoclinica está acompañada de un rápido incremento del 3 al 5% en volumen, el cual es suficiente para exceder el límite elástico de los granos de ZrO_2 causando el agrietamiento [51]. Debido a esto, el uso de circonia pura en elementos estructurales es inviable a altas temperaturas. La expansión térmica de la circonia monoclinica es fuertemente anisotrópica, ocurriendo un cambio abrupto de los parámetros de red durante la transformación. La condición necesaria y suficiente para que ocurra es que sea un cambio estructural en estado sólido, el cual se produce sin difusión y donde el movimiento de cada átomo implicado es menor que un espaciado interatómico. Este movimiento cooperativo de átomos, ocurre, por un mecanismo de cizallamiento y por tanto está controlado por la energía de deformación de desplazamiento de cizalla. La transformación tetragonal-monoclinica es una transformación sin difusión, es decir que la cantidad de fase transformada cambia variando la temperatura más no presenta transformaciones al variar el tiempo a una temperatura fija [49].

Estudios de monocristales de circonia, utilizando dilatometría, muestran que la transformación de tetragonal a monoclinica presenta una histéresis térmica considerable, la cual es atribuida a la gran diferencia en el volumen específico de las fases [52, 53]. Este

tipo particular de transformación por desplazamiento también se ha estudiado extensivamente en metales y se denomina transformación martensita, la cual ha sido bien documentada para las transformaciones en aceros austenita-martensita (cúbica-tetragonal), en los cerámicos por el BaTiO₃ (tetragonal-cúbico) y el cambio de tetragonal-monoclínica en ZrO₂ [53]. El rasgo más importante de este tipo de transformación es la existencia de una única correspondencia entre la celda unidad de la fase tetragonal y la fase monoclínica, lo cual implica que el cambio de microestructura puede ser el equivalente de una deformación homogénea de la fase tetragonal, puesto que en la circonia siempre el eje c de la celda tetragonal es paralelo a uno de los ejes de la celda monoclínica.

4.2.1.2. Estabilización mediante Y₂O₃

Trabajos presentados por Pengtao Gao y L. J. Meng [13, 54], muestran la influencia de los parámetros de deposición sobre la estructura cristalina, índice de refracción, rugosidad y tamaño de grano. De estos estudios se concluye que películas delgadas de ZrO₂ se componen principalmente de la fase monoclínica, presentando pequeñas trazas de fase tetragonal a altas presiones de pulverización catódica [13], siendo indiferente a la potencia o la distancia blanco-substrato [54].

Jung y Westphal [14] examinaron la influencia del bombardeo iónico de baja energía (0- 30 eV) sobre la estructura y propiedades de películas de ZrO₂ producidas por magnetron sputtering reactivo. Ellos encontraron que la fase tetragonal fue obtenida debido a un bombardeo iónico de 30 eV y que la estructura monoclínica se presentó a 10 eV, mientras que películas depositadas sin ningún tipo de bombardeo fueron amorfas.

Debido a que la estructura cristalina de la circonia es dependiente de la temperatura, la transición de fases es un factor limitante puesto que la expansión de volumen puede causar grandes tensiones residuales e incluso conducir a la delaminación en películas de ZrO₂, así que es importante estabilizar las fases de alta temperatura a temperatura ambiente para muchas aplicaciones. La introducción de óxido de itrio (Y₂O₃) o otros óxidos tales como MgO, CaO ó CeO₂ los cuales se disuelven en la circonia, pueden disminuir e incluso eliminar estos cambios en la estructura cristalina estabilizando la fase tetragonal y cúbica a

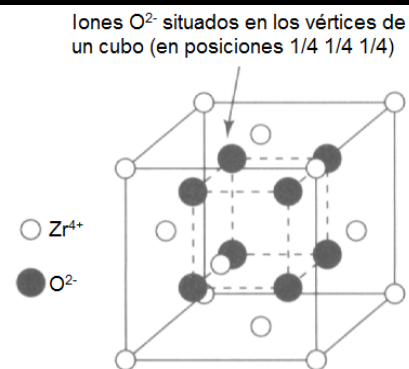
temperatura ambiente. Los cationes que forman tienen un radio iónico inferior al 40% del tamaño del radio del Zr^{4+} . Otros óxidos no pueden ser empleados por que no forman solución sólida con la circonia debido a la diferencia en tamaño entre el Zr (grupo IV) y los cationes estabilizantes que tienen un tamaño mayor, siendo imposible el acceso de estos a la estructura cristalina. Algunos de estos datos son proporcionados en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Propiedades periódicas y estructura cristalina de los compuestos ZrO_2 - Y_2O_3 . [41]

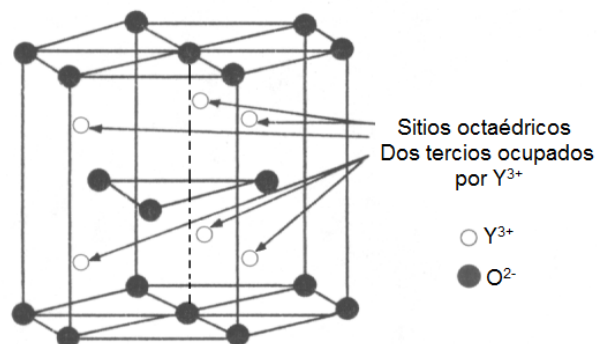
Propiedad periódica	Zr	Y
Valencia	4+	3+
Radio iónico (nm)	0.081	0.090

Estructura cristalina

ZrO_2 estructura tipo fluorita (AX_2)
 Red de Bravais: FCC
 Iones/celda unidad: $4Zr^{4+} + 8O^{2-}$
 Cerámicos Típicos: UO_2 , ThO_2 , CaF_2



Y_2O_3 estructura tipo corindón (M_2X_3)
 Red de Bravais: Hexagonal (aprox.)
 Iones/celda unidad: $12Y^{3+} + 18O^{2-}$
 Cerámicos típicos: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 - α



En el sistema $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ no se cumplen las reglas de Hume-Rothery, sin embargo los principios de formación de soluciones sólidas son aplicables a los compuestos, en cuyo caso la disposición de los O_{2-} no se ve afectada [50, 55]. La sustitución de un ión por otro es común en la formación de cristales cerámicos. Hay varios factores que determinan el grado de sustitución que puede ocurrir en soluciones sólidas, por tanto se han ideado varias reglas que expresan estos factores. Estas reglas reflejan variaciones en la energía libre que se compone de varios términos. La disminución en la energía libre que resulta de un aumento en la entropía requiere que haya por lo menos una pequeña solubilidad de átomos extraños en cualquier estructura. Los factores que permiten la sustitución son los siguientes [53, 55]:

- Factor Tamaño. Si el tamaño de dos iones difiere por menos del 15% las condiciones son favorables para la formación de soluciones sólidas sustitutivas. Si la diferencia en el tamaño relativo del ión es mayor del 15%, la sustitución es generalmente limitada y usualmente menor que una fracción del 1%. Este factor es en gran medida el más importante para los compuestos iónicos.
- Factor de Valencia. Si el ión agregado tiene una valencia diferente de la del ión huésped, la sustitución es limitada. Esto puede ocurrir, pero son necesarios otros cambios estructurales para mantener la neutralidad de carga total.
- Afinidad Química. Cuanto mayor es la reactividad química de los dos materiales cristalinos, más limitada será la solubilidad sólida, puesto que una nueva fase es generalmente más estable. Para los óxidos esta restricción es generalmente implícita en factores de valencia y del tamaño del ión.
- Tipo de estructura. Para una completa solubilidad sólida los dos miembros deben tener el mismo tipo de estructura cristalina. Es claro por ejemplo, que el TiO_2 no podría formar una serie completa de soluciones sólidas con el SiO_2 . No obstante esto no restringe la solución sólida limitada.

En la circonia estabilizada, el Y_2O_3 actúa como soluto hallándose disuelto en el ZrO_2 , que actúa como disolvente. Esta particular configuración se conoce como solución sólida por sustitución, ya que los átomos de Y^{3+} están sustituyendo a los átomos de Zr^{4+} en los lugares correspondientes de la red. Esta configuración tiene tendencia a presentarse cuando el tamaño de los átomos no difiere mucho [55].

Con base en los factores mencionados, se puede obtener una estimación del grado de solución sólida sustitutiva que se espera obtener. En general la carga de iones en un compuesto afecta la naturaleza de la sustitución, ya que no es posible reemplazar aleatoriamente todos los iones de Zr^{4+} por iones Y^{3+} , ya que esto sería equivalente a formar una solución sólida de Y_2O_3 en ZrO_2 , puesto que cada uno de los cuales tiene diferente fórmula y estructura cristalina. Por lo tanto solo es posible obtener una solubilidad sólida parcial [55]. Para los óxidos, los factores principales son los tamaños relativos y las valencias del ión. Aunque diversos tamaños del ión imposibilitan la formación de soluciones sólidas, las diferencias de valencia se pueden con frecuencia sortear de otras maneras. Una de estas maneras es generar una vacancia atómica. Este tipo de solución sólida en la cual diferentes iones y vacancias atómicas son generadas en las proporciones correctas para obtener la neutralidad eléctrica es frecuente. Por ejemplo las adiciones del CaO a ZrO_2 forma una solución sólida con la estructura cúbica fluorita en la cual iones de Ca^{2+} substituyen iones de Zr^{4+} , y cada vez que esto sucede, un espacio del ion O^{2-} queda vacante para mantener la relación catión-anión de 1:2.

En el caso del Y_2O_3 la menor valencia del Y^{3+} proporciona una carga neta negativa al compuesto de óxido, dando lugar a una situación muy inestable. Por tanto una regla básica adicional para la formación de soluciones sólidas en compuestos es la conservación de la neutralidad de carga. Como consecuencia la introducción de dos iones de Y^{3+} debe estar acompañada por la creación de una vacancia de oxígeno en la subred [56] (ver figura 4.6).

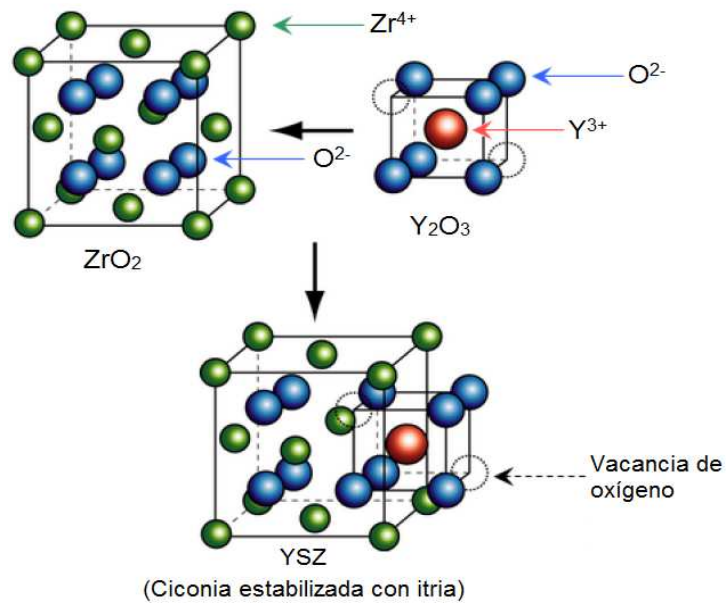


Figura 4.6. Formación de vacancias de O^{2-} al interior de la red de ZrO_2 por dopado con Y_2O_3 . [56]

Esta distorsión interna de la subred de oxígeno genera un cambio de la celda unidad, como consecuencia, la celda tetragonal se ajusta a una mínima energía la cual es obtenida para una relación $c/a = 1.02$ [56]. Recientes estudios han demostrado que la estabilización de la ZrO_2 tetragonal por dopaje con Y_2O_3 se atribuye a la disminución en el número de coordinación alrededor de los iones Zr^{4+} [57]. La presencia de vacancias y de átomos sustitucionales de Y^{3+} , hace el entorno atómico de la YSZ muy diferente a la estequiometría a alta temperatura de los polimorfismos cúbico y tetragonal de ZrO_2 pura, cuyos cationes están ubicados en las 8 esquinas y coordinados con los aniones en sus posiciones tetraédricas. En la YSZ el número de coordinación promedio del catión se encuentra en el rango entre 7 y 8. Esta es una reducción gradual con el incremento de Y_2O_3 [58] de acuerdo con la ley de Vegard's la cual plantea que las dimensiones del parámetro de red varían linealmente con la concentración del soluto adicionado. Li et. al [59] analizó la estructura cristalina de circonia estabilizada con itria utilizando espectroscopia de absorción de rayos X y confirmó, que las vacancias de oxígeno están introducidas en posiciones más cercanas al ión de Zr^{4+} que al de Y^{3+} , permitiendo que el número de coordinación de la ZrO_2 sea similar al arreglo monoclinico, el cual es la forma polimórfica cuya energía libre es la más baja y por tanto la más estable. Algunas propiedades de este material son resumidas en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades circonia estabilizada con itria [41].

Oxido de circonio estabilizado con Y_2O_3 (Y-PSZ)	
Propiedades mecánicas	
Densidad (gm/cm ³)	6
Resistencia a la flexión MPa	900
Módulo elástico (GPa)	200
Dureza (GPa)	12
Tenacidad de fractura KIC (Mpa.m ^{1/2})	13
Máximo uso a temperatura sin carga (°C)	2400
Propiedades térmicas	
Conductividad térmica (W/m.K)	1.5 – 2
Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C)	10.3

La estabilización de la circonia puede ser total o parcial. Una circonia parcialmente estabilizada (PSZ) generalmente consiste en una mezcla de estructuras cúbicas, tetragonales o monoclinicas. Las soluciones sólidas con una estabilización total de la fase cúbica de la circonia son conductoras del ión oxígeno y por lo tanto son utilizadas en sensores para optimizar la relación aire-combustible en motores de combustión interna. El interés en la circonia parcialmente estabilizada es grande debido a su comportamiento mecánico ya que exhiben una mayor dureza y tenacidad de fractura [47].

El diagrama de fases propuesto por Scott [60], es comúnmente aceptado para el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 puesto que está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores. Los límites de la zona de coexistencia de las fases cúbica y tetragonal aún no son conocidos con exactitud lo que puede inducir diferencias de hasta un 3% en la proporción de fases presentes. El diagrama tiene la particularidad que la transformación eutectoide, la cual se produce a una temperatura relativamente baja (565 °C), no se presenta en condiciones de enfriamiento típicas del proceso de estos materiales debido a que por debajo de 1200 °C la difusión catiónica es muy lenta.

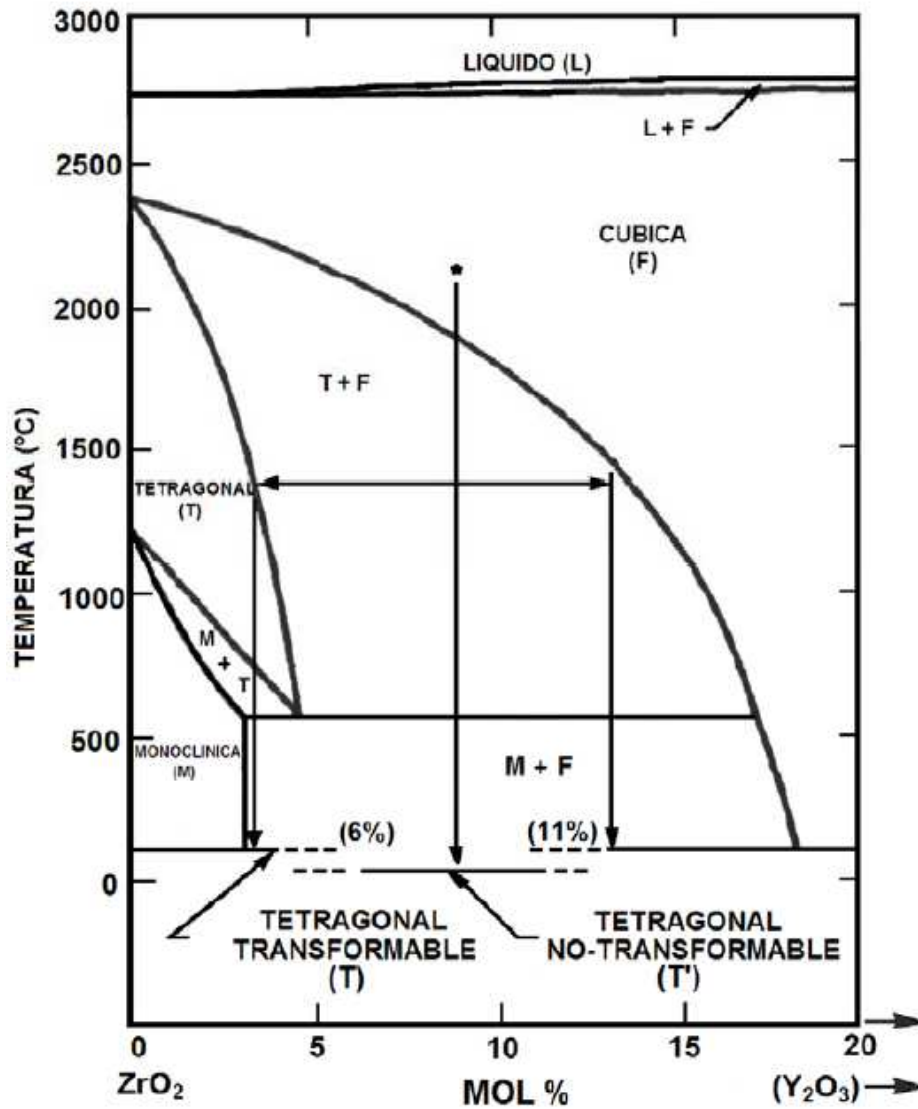


Figura 4.7. Diagrama de fases sistema ZrO₂ - Y₂O₃ [60].

Las principales composiciones utilizadas tienen proporciones entre 2 y 3% molar, obteniéndose una microestructura de granos tetragonales. Para proporciones más altas 5-8% molar la estructura es parcialmente estabilizada (PSZ) presentando granos cúbicos con precipitados tetragonales. Para el caso del presente trabajo se utilizó un contenido de 8% molar de Y₂O₃ ya que estas composiciones son consideradas el "estado del arte" en lo que respecta a materiales disponibles para sistemas TBC debido a su comportamiento mecánico y a un superior ciclo de vida en cuanto a resistencia a la erosión y delaminación del recubrimiento.

La estabilización parcial de estructuras a alta temperatura de la circonia por la adición de dopantes tales como el Y_2O_3 trae consigo dos efectos. El primero como lo mencionamos anteriormente consiste en una mejora en la tenacidad de fractura por transformación de fase. El segundo efecto que permite utilizar este material como recubrimiento tipo barrera térmica es la disminución en la conductividad térmica del cerámico

4.2.2. Alúmina fase alfa ($\alpha-Al_2O_3$)

La alúmina (Al_2O_3) es uno de los materiales cerámicos más importantes, tanto pura o como un componente de cerámica y vidrio. Algunos usos de esta se presentan en la Tabla 4.4. Su utilidad se deriva de la variedad de sus propiedades. Gracias a que tiene una alta temperatura de fusión (2054 °C), es químicamente muy estable y no reactiva, da lugar a aplicaciones como componentes de alta temperatura, sustratos para catálisis, e implantes biomédicos; por su dureza y resistencia a la abrasión, que se encuentran entre los más altos de los óxidos, es útil para materiales abrasivos, cojinetes, y herramientas de corte; debido a la alta resistencia eléctrica de la alúmina, se utiliza pura y como material de aisladores eléctricos y sus componentes. Cuenta con una transparencia óptica excelente, y junto con aditivos tales como el cromo y el titanio, es importante como una piedra preciosa (zafiros y rubíes); y también debido a su alta temperatura de fusión, ser químicamente inerte, y transparencia óptica, es muy útil para las lámparas de la calle que contienen el arco voltaico. [61, 62].

La bauxita es la principal fuente de alúmina, y contiene gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$, que es la fase estable de $Al(OH)_3$ a temperatura y presión ambiente. La estructura de las fases de alúmina y alúmina hidratada se listan en la tabla 4.5.

La fase estable de aluminio a diferentes temperaturas y presión ambiental (una atmosfera, o 1.01×10^5 Pa) es el corindón o $\alpha-Al_2O_3$. En forma de un solo cristal, el corindón se llama zafiro. No se ha observado experimentalmente un cambio de fase de corindón hasta después de 175 GPa de presión [63, 64], sin embargo un cálculo predice que el corindón debe transformar a la estructura Rh_2O_3 (II) a aproximadamente 78 GPa y a una estructura de perovskita cúbica a 223 GPa [65]. La estructura Rh_2O_3 (II) tiene un patrón de rayos-X cerca de la estructura de corindón, por lo que la transformación puede haberse perdido en los estudios experimentales.

Tabla 4.4. Usos de la alúmina [66].

Usos de alúmina	
<u>Alúmina solida</u>	
Componentes para hornos	
Substratos electrónicos	
Aisladores eléctricos	
Herramientas de corte	
Rodamientos	
Bujías	
<u>Polvos de alúmina</u>	
Abrasivos	
Pellets de catálisis	
<u>Recubrimientos de alúmina</u>	
Protección contra la oxidación del aluminio y aleaciones de aluminio	
Capacitores	
Transistores	
Bioceramicos	
<u>Fibras de alúmina</u>	
Aislante térmico	
Retardante de llama	
<u>Alúmina como componente de:</u>	
Cerámicos y vidrios	
Aislantes eléctricos	
Porcelanas	

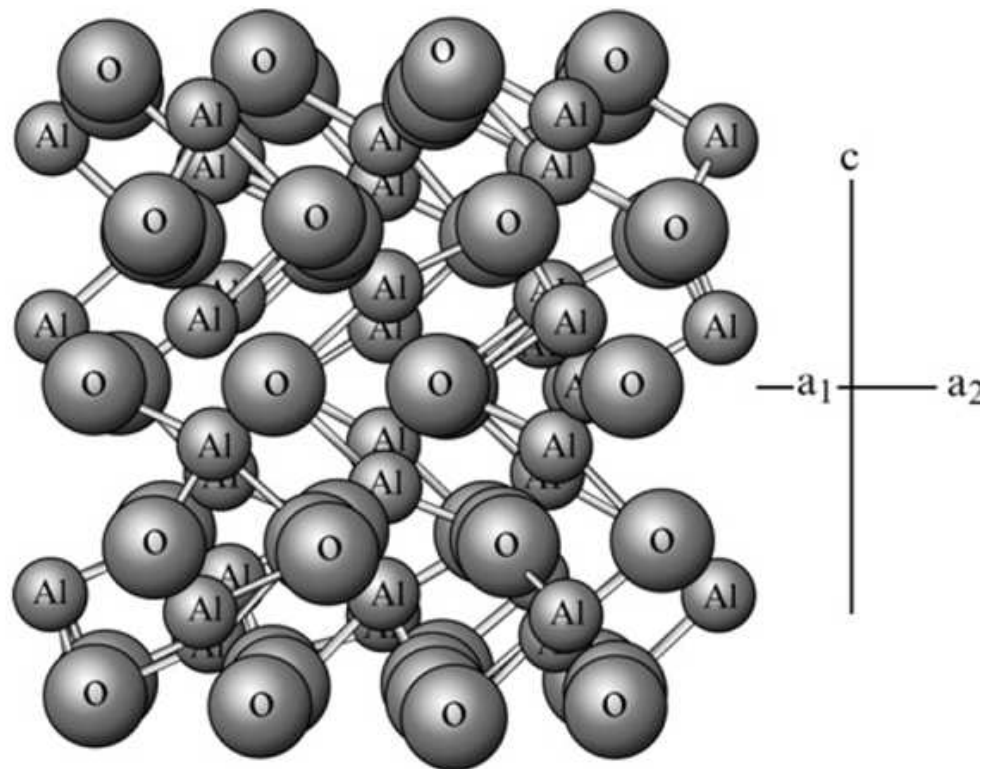
Tabla 4.5. Estructura de alúmina estable (corindón) e inestables [66].

Designación	Estructura	Parámetros de red, ángulo (Å)		
		A	b	c
Corindón	Hexagonal (romboedral)	4.758		12.991
Eta	Cubca (espinel)	7.90		
Gamma	Tetragonal	7.95		7.79
Delta	Tetragonal	7.97		23.47
Theta	Monoclínica	5.63	2.95	11.86 103° 42'
Kappa	Ortorrómbica	8.49	12.73	13.39

La estructura de corindón que se muestra en la figura 4.8, se compone de iones de oxígeno ligeramente distorsionados en una estructura hexagonal compacta (romboédrica), con grupo espacial R3c, mientras que los iones de aluminio ocupan dos tercios de los sitios octaédricos en la red de oxígeno. Los parámetros de red de corindón presentados en la Tabla 4.5 son para una celda unidad hexagonal que contiene 12 moléculas de Al_2O_3 . Los parámetros de red son romboédricos $a = 5.128 \text{ \AA}$ y $\alpha = 55.28$.

Las diversas estructuras metaestables de la alúmina son menos densas que el corindón. Varias estructuras alotrópicas se han sugerido, pero no están tan bien comprobadas como las de la Tabla 4.5. Todas estas alúminas metaestables tienen el oxígeno empaquetado de tal forma que se acerca empaquetamiento cúbico. Por lo general, alúminas eta o gamma se forman a bajas temperaturas, y se transforman en la secuencia gamma (γ) \rightarrow delta (δ) \rightarrow theta (θ) \rightarrow alfa (α) alúmina con aumento de las temperaturas. Sin embargo, muchas otras variantes son posibles, como la fase gamma formada a altas temperaturas y una transformación directa a alfa [67]. Factores como el tamaño de las partículas, la velocidad de calentamiento, las impurezas, y el ambiente puede influir en la cinética de la transformación y la secuencia de fases. Por encima de unos 1200 °C, sólo la fase alfa (corindón) suele estar presente.

A partir de aleaciones usados como sustratos, se puede formar alúmina (Al_2O_3) metaestable polimorfa como las fases gamma- theta en ambientes oxidantes entre una temperatura de 830 -1180 °C [68, 69]. La fase termodinámicamente estable de la alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se forma típicamente en tiempos de oxidación más largos y/o más altas temperaturas. Niveles de óxido metaestable que consiste en las fases gamma y theta contienen defectos en la red que difícilmente actúan como una capa protectora para una posterior oxidación de las aleaciones del sustrato en comparación con una fase estable de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [44]. También es bien sabido que la transformación a fase alfa de fases polimorfos metaestables implica grandes cambios en el volumen (~ 13%) y de morfología.



CORINDÓN: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Figura 4.8. Estructura de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [70].

Óxidos metaestables, en un sistema TBC, tienden a formarse entre la capa de adherencia (BC) y el recubrimiento final en una atmósfera que contiene oxígeno a altas temperaturas, por lo que están presentes en la interfase. La transformación de estos óxidos metaestables a la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas de funcionamiento más altas promueve el desprendimiento del recubrimiento final, dada los cambios de volumen. Por lo tanto, con el fin de mejorar la durabilidad del TBC, este tipo de recubrimientos debe contener una fina capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la interfaz con los óxidos no metaestables. El procedimiento estándar que se utiliza en aplicaciones prácticas para preparar la capa de adherencia para la deposición de capa superior promueve la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, también resulta en una severa contaminación de la superficie del recubrimiento y acelera la oxidación de la capa de unión (BC) [71]. Algunos estudios han revelado que un paso pre-oxidación que forma un TGO de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la capa de adherencia reduce la oxidación adicional de la capa de adherencia y mejora la durabilidad de la TBC [72-74]. Aunque en general es preferible realizar pre-oxidación por encima de 1180 °C para producir una

delgada capa de óxido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y evitar la producción de óxidos metaestables, el tratamiento a alta temperatura degrada la capa de adherencia o causa la oxidación excesiva. Por lo tanto, la pre-oxidación debe llevarse a cabo a temperaturas más bajas y con menor tiempo de oxidación para formar una delgada capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Matsumoto [74] informó que la oxidación previa de CoNiCrAlY bajo una presión parcial de oxígeno baja (P_{O_2}) y a una temperatura de 1050 °C durante 4 horas, condiciones que los cálculos termodinámicos predicen que sólo $\alpha\text{-(Al, Cr)}_2\text{O}_3$ será producida, dio lugar a la formación de una densa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con granos grandes, que funciona como una capa de protección excelente contra la posterior oxidación de la aleación del sustrato.

4.2.2.1. Propiedades de la alúmina fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La densidad de la fase alfa alúmina a 25 °C es 3.96 g cm⁻³, lo que da un volumen específico de 25.8 cm³ mol⁻¹ o 0.0438 Nm³ por molécula de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Densidades de otras fases de alúmina se muestran en la tabla 4.6.

El coeficiente de expansión térmica de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas se da en la Tabla 4.7. A menudo, un valor promedio del coeficiente de expansión térmico se da en un rango de temperaturas, pero la pendiente del gráfico de longitud vs temperatura a diferentes temperaturas, es una forma más precisa de describir α .

El calor específico, la entropía, el calor y la energía libre de Gibbs de formación de alúmina se presentan en la tabla 4.8 [75]. Por encima de 2467 °C, el punto de ebullición del aluminio, se produce un cambio discontinuo en el calor de formación de la alúmina.

Tabla 4.6. Densidades de diferentes fases de la alúmina [61]

Material	Densidad (g cm ⁻³)
Zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	3.96
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.2
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.2
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.3
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.56
Al(OH) ₃ gibbsita	2.42
AlOOH diáspora	3.44
AlOOH boehmita	3.01

Tabla 4.7. Coeficiente de expansión térmica lineal de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura [53]

Temperatura	$d\alpha/dT$ ($\times 10^6$ por $^\circ\text{C}$)
1000	12.0
800	11.6
600	11.1
400	10.4
200	9.1
100	7.7
50	6.5

Tabla 4.8. Calor específico y propiedades termodinámicas de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura [75]

T (K)	Calor específico	Entropía	Calor de formación	Energía libre de formación
	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$		kJ mol^{-1}	
0	0	0	-1663.608	-1663.608
100	12.855	4.295	-1668.606	-1641.692
200	51.120	24.880	-1673.388	-1612.636
298.15	79.015	50.950	-1675.692	-1582.275
400	96.086	76.779	-1676.342	-1550.226
600	112.545	119.345	-1675.300	-1487.319
800	120.135	152.873	-1673.498	-1424.931
1.000	124.771	180.210	-1693.394	-1361.437
1.200	128.252	203.277	-1691.366	-1295.228
1.400	131.081	223.267	-1686.128	-1229.393
1.600	133.361	240.925	-1686.128	-1163.934
1.800	135.143	256.740	-1683.082	-1034.096
2.000	136.608	271.056	-1679.858	-1034.096
2.200	138.030	284.143	-1676.485	-969.681
2.327	138.934	291.914	Temperatura de fusión	
2,400	139.453	296.214	-1672.963	-905.582
2,600	140.959	307.435	-1669.279	-841.781
2,800	142.591	317.980	-2253.212	-776.335
3,000	44.474	327.841	-2244.729	-671.139

4.2.2.2. Conductividad térmica de la alúmina fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La conductividad térmica de monocristales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura se da en la tabla 4.9 [53, 62]. El calor es conducido a través de un sólido no metálico por vibraciones de la red o fonones. El camino libre medio de los fonones determina la conductividad térmica y depende de la temperatura, la interacción fonón-fonón, y la dispersión de defectos en la red del sólido. A temperaturas por debajo del máximo de baja temperatura (por debajo de $-233\text{ }^\circ\text{C}$), el camino libre medio es determinado principalmente por el tamaño de la muestra debido a la dispersión de fonones de la superficie de la muestra. Por encima del máximo, la conductividad se decae aproximadamente exponencialmente debido a las interacciones de fonón fonón. A altas temperaturas (por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$), el camino libre medio del fonón es del orden de una distancia reticular, y se hace constante con la temperatura [53, 76]. La velocidad v de un fonón o una onda de sonido en un sólido se puede encontrar de la fórmula:

$$v^2 = \frac{E}{\rho} \quad (1)$$

en la que E es el módulo de Young y el ρ es la densidad, por lo que la velocidad de la alúmina es $10.1 \times 10^3\text{ m s}^{-1}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Este resultado se aproxima al valor medido de 10.845 ms^{-1} .

Tabla 4.9. Conductividad térmica de un cristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [53, 62]

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Conductividad ($\text{Js}^{-1}\text{mK}^{-1}$)
25	36
100	29
300	16
500	10
700	7.5
900	6.3
1100	5.9
1300	5.9
1500	5.4
1700	5.9

4.3. CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS.

La corrosión es la degradación de los materiales por el ambiente y puede darse a bajas temperaturas, como en soluciones acuosas, “corrosión húmeda”, donde el énfasis es la electroquímica y a alta temperatura con reacciones gaseosas, “corrosión en seco”, donde el énfasis es la difusión en estado sólido y el transporte de carga eléctrica. La velocidad de corrosión depende de las propiedades fisicoquímicas del material, la atmósfera corrosiva en que se encuentra expuesto y los productos de corrosión. En muchos sistemas de ingeniería donde se trabaja a altas temperaturas se presenta el contacto entre el material y la película de sal fundida, generando un aumento considerable en la velocidad de la corrosión sobre los materiales, provocando su deterioro. [77].

En muchas aplicaciones ingenieriles se producen depósitos de sales que modifican la velocidad de reacción del metal con el ambiente. Este tipo de ataque se presenta con frecuencia en atmósferas con gases de combustión donde se pueden formar depósitos de $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SO}_4$ y a veces cloruros [78].

Las propiedades mecánicas de una pieza de acero están en función de la composición química, del tamaño de grano, del tratamiento térmico y de su sección. Por lo cual, es difícil conseguir que un material combine todas las propiedades necesarias para obtener una pieza que soporte los diferentes tipos de ataque (a altas temperaturas) o desgastes (ya sea por causas mecánicas o causas químicas como son la oxidación y la corrosión a alta temperatura), que se presentan en los equipos y herramientas en el ámbito industrial.

El fenómeno de corrosión a alta temperatura por depósitos de salinos, provocados por las “cenizas” producto de la combustión, en muchas aplicaciones ingenieriles se producen ya que modifican la velocidad de reacción del metal con el ambiente, produciendo baños de sal fundida o películas de sal, con alta adherencia, en contacto con el metal a alta temperatura. Debido a esto hay una aceleración de la corrosión que frecuentemente ocurre en el contacto del electrolito de sal fundida con el metal o con su película de óxido protector. Es evidente entonces que las cenizas de combustión son un factor clave en el ataque corrosivo, pero si éstas fueran químicamente inertes, su relación con la operación de la tubería o componente implícito en la aplicación a alta temperatura, se reduciría al grado de

ensuciamiento, pero debido a que tienen constituyentes activos con respecto a los materiales de la tubería, su naturaleza química cobra importancia. [79, 80]

La deposición de “ceniza” es inevitable y se lleva a cabo por diferentes procesos dependiendo de la naturaleza química y del tamaño de la partícula: por difusión, por condensación y/o por procesos de impacto. La formación de depósitos del lado de los gases es un proceso complejo ya que depende de muchos factores, algunos de ellos interrelacionados; tales como de la composición del combustible y la de sus cenizas, del diseño del sistema de componentes a altas temperaturas y de los quemadores, de factores operacionales tales como la temperatura de llama, composición y temperatura de los gases de combustión, la temperatura de la superficie, la velocidad del flujo de gases, de la práctica del soplado del hollín y del grado mismo de ensuciamiento.

Entre los compuestos que forman elementos como el S, Na y V se encuentran algunos con puntos de fusión por debajo de los 550 °C, generando depósitos fundidos muy adherentes que permiten una mayor velocidad de difusión de los elementos nocivos, deteriorando el material de manera acelerada. El fenómeno corrosivo depende exponencialmente de la temperatura de la superficie externa del metal, siendo mínimo el daño hasta 590°C, normal hasta 600 °C, severo hasta 625°C y de carácter catastrófico por encima de esta temperatura. Además, las irregularidades en el mecanismo corrosivo pueden inducir fallas prematuras o fracturas catastróficas a corto tiempo. Por esta razón se debe tener en cuenta la formación de compuestos de Na_2SO_4 y V_2O_5 que originan vanadatos complejos de sodio (eutécticos), cuyos puntos de fusión son del orden de las temperaturas del metal de los tubos sobre los que se han depositado y/o formado. Figura 4.9. [81-83]

El sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el pentóxido de vanadio (V_2O_5) son las sales más comunes en los depósitos involucradas en la corrosión por sales fundidas, y provienen de combustibles que contienen contaminantes como azufre “S” y vanadio “V” en ambientes que pueden contener cloruro de sodio “NaCl”. Durante la quema de combustibles con exceso de oxígeno forman el Na_2SO_4 , el V_2O_5 y el NaVO_3 , entre otros. Las sustancias que contienen vanadio, son muy dañinas y contribuyen al aumento de la corrosión en los equipos de procesos de combustión.

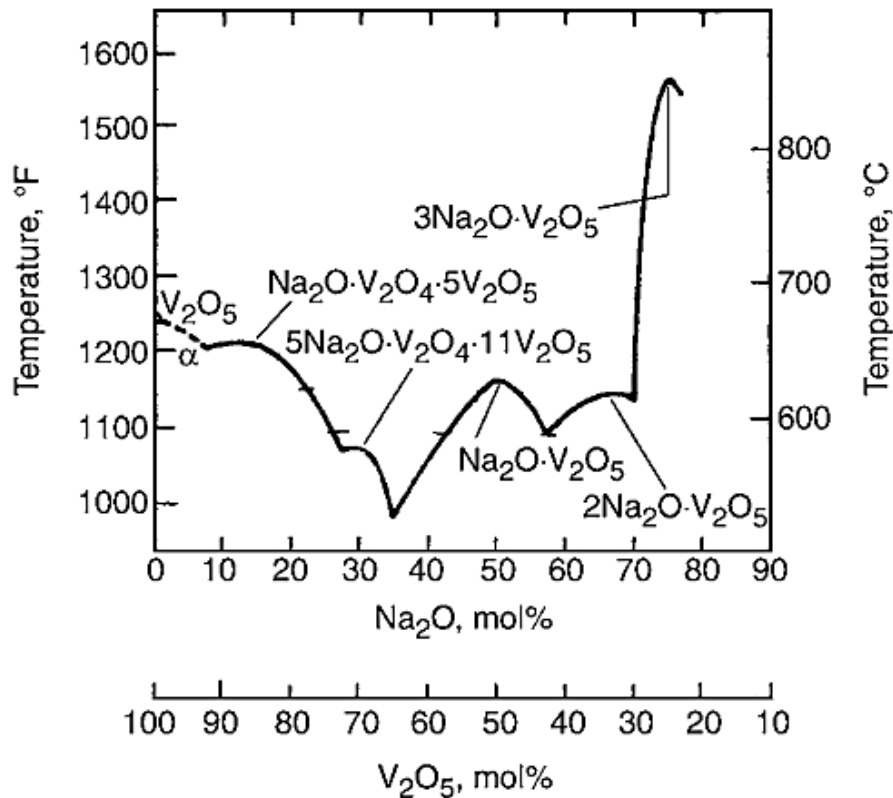


Figura 4.9. Diagrama de fases del sistema V₂O₅ – Na₂O [84].

Numerosos estudios han sido realizados para examinar los mecanismos de la corrosión en caliente inducidos por el Na₂SO₄ y muchos de ellos han sido desarrollados por investigadores que han encontrado que la condensación del Na₂SO₄ es necesaria para acelerar la corrosión, además la oxidación de los diferentes elementos en la aleación como Al, Cr, Mo, V, alteran el carácter ácido ó básico del depósito de sal, lo cual aumenta o disminuye la disolución de los óxidos. [18, 81, 85].

La degradación de los materiales en operación bajo condiciones severas de trabajo da como resultado una velocidad de corrosión a elevada temperatura dependiente de la composición química del depósito, que es función del contenido de contaminantes en el combustible y de la calidad de combustión, del tipo de material empleado en el proceso de fabricación del tubo, la temperatura de los gases de combustión y la temperatura de la superficie metálica. De estos cuatro factores, los más importantes suelen ser la temperatura en la interfase metal-depósito y el tipo de material empleado, debido a que sobre los otros dos factores se tiene menor posibilidad de control [86].

La mayoría de los componentes de los sistemas de conversión de energía como generadores de vapor y turbinas de combustión, entre otros, requieren trabajar por períodos prolongados de tiempo en ambientes severos, a alta temperatura y bajo esfuerzos. El diseño de tales componentes se ha basado principalmente en los requerimientos mecánicos, sin embargo, es claro que el mecanismo primordial limitante de su vida operativa es la corrosión. Entonces los componentes metálicos del generador de vapor, la turbina, el condensador, los calentadores de agua y demás equipos de centrales eléctricas, por ejemplo, se encuentran expuestos al efecto de esfuerzos, la temperatura y sustancias corrosivas, que en muchos casos, imponen unas condiciones muy nocivas para los materiales. Actualmente, la tendencia operativa se perfila hacia la obtención de mayor eficiencia, lo que se traduce en mayores presiones y temperaturas de trabajo de las instalaciones, donde se utilizan cada vez y con mayor frecuencia por razones de costo, combustibles con mayor contenido de impurezas [84].

Estas condiciones provocan en muchas ocasiones la falla de los materiales y por consiguiente salida de servicio de los componentes. Las fallas en los materiales que han sufrido una degradación metálica por corrosión de alguno de sus componentes suponen altos costos de mantenimiento, debido a paradas no programadas, dando como resultado sensibles disminuciones de la productividad de la planta, además la corrosión de las superficies de transferencia de calor en sistemas de combustión, es el mayor obstáculo para incrementar la eficiencia térmica del quemado de los combustibles en planta, debido a que el ataque a alta temperatura de la aleación, causa una disminución de la transferencia de calor por el carácter aislante del depósito. [87-89]. Además, las irregularidades en el mecanismo corrosivo pueden inducir fallas prematuras o fracturas catastróficas a corto tiempo. Por esta razón se debe tener en cuenta la formación de compuestos de Na_2SO_4 y V_2O_5 que originan vanadatos complejos de sodio (eutécticos) [77, 90].

La utilización de recubrimientos sobre componentes o productos metálicos, viene creciendo drásticamente, debido principalmente a los altos costos de los materiales avanzados y a los crecientes requerimientos de ciclo de vida de los sistemas de alto desempeño. Teniendo en cuenta la variedad de tipos de recubrimientos y la complejidad de los factores ambientales, puede usarse un material económicamente apropiado como substrato y

aplicar un recubrimiento adecuado para protegerlo del “ambiente exterior”, donde se empleará el material. Esta lógica ha llevado al rápido desarrollo de la tecnología de revestimientos para uso como parte integrante del proyecto en diversas aplicaciones de ingeniería. [40].

Para muchas aleaciones es deseable que la temperatura del metal en el ambiente de combustión permanezca debajo de 580°C, para que el efecto de la corrosión sea mínimo, aunque en el quemado de combustibles muy agresivos, los materiales utilizados en la fabricación de los intercambiadores de calor, por ejemplo desarrollan una capa protectora de óxido de cromo, óxido de aluminio y óxido de silicio, pero algunas veces estas capas están agrietadas, tienen defectos o presentan fallas por descascaramiento. Normalmente la capa de óxido protector se regenera durante el servicio, pero si los componentes de la aleación se disminuyen, entonces la actividad de la corrosión aumenta [18, 82].

4.3.1. Implicaciones de la corrosión en caliente

En la corrosión en caliente, el substrato de la aleación es separado del ambiente por una película delgada de sal fundida y una capa de óxido (caso de pasividad), pero si la reacción de disolución entre la capa de óxido y el substrato de la aleación entra en contacto directo con la sal fundida, entonces hay una aceleración de la corrosión por sales fundidas. En el $\text{NaSO}_4 - \text{NaVO}_3$ fundido la mayoría de los iones son Na , VO_3^- y SO_4^{2-} y la conductividad de esta sal fundida decrece con el incremento de NaVO_3 , pero el Na^+ es electroquímicamente inactivo y además no hace contribución en las reacciones electroquímicas de la sal fundida. Únicamente algunas de las especies minoritarias del soluto como el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ y el soluto de oxianión V_2O_5 , hacen una pequeña contribución en la conductividad de la sal fundida, ya que sirve como oxidantes para las reacciones electroquímicas, donde el comportamiento de este minoritario soluto oxidante determina el progreso de la corrosión por sales fundidas [81].

Para la corrosión en caliente activada (óxido no protector), el transporte de los oxidantes en la película delgada de la sal fundida puede convertirse en el paso determinante en la velocidad de corrosión, ya que las reacciones de corrosión son rápidas a alta temperatura.

La frecuencia de impedancia en el $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$ fundido es más baja que en el Na_2SO_4 fundido, entonces, el transporte de los oxidantes activos en el $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$ fundido es mucho más rápido que en el Na_2SO_4 puro y fundido. Esto indica que una adición de NaVO_3 al Na_2SO_4 introduce una mayor actividad del oxidante dentro del electrolito. Además, el proceso de corrosión en caliente es acelerado cuando la velocidad para el paso controlante de transporte es incrementada, ya que se ha demostrado que la actividad agregada al oxidante, es un soluto de V_2O_5 y no de VO^{-3} y que la carga se transfiere a través del sulfato-vanadato fundido, por contradifusión de diferentes iones cargados y no por el salto del electrón. Además, el proceso de corrosión en caliente depende de la concentración de las especies oxidantes activas en el soluto además del ambiente [84].

Para la corrosión en caliente activada por Na_2SO_4 , la velocidad de corrosión se incrementa si la concentración de SO_3 en el ambiente se incrementa, por ejemplo para un incremento en la concentración del oxidante activo $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (disuelto en SO_3). Para la corrosión en caliente por $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$ fundido, la velocidad de corrosión puede depender de la basicidad y la actividad de oxígeno en la sal fundida, por esto, una sal fundida poco básica con alta concentración de V_2O_5 es más corrosiva que una moderadamente más básica [79, 88]

La corrosión por sales fundidas ha sido un área activamente investigada, pero no se ha logrado un mecanismo detallado de ataque de cualquier aleación bajo cualquier condición o ambiente, aunque los ensayos de laboratorio y la observación metalográfica han confirmado la existencia de dos procesos distintos de corrosión por sales fundidas, dependiendo de su morfología y cinética de corrosión [91].

- Corrosión tipo I: La corrosión por sales fundidas “tipo I”, es observada en el rango de temperatura de 750°C a 950°C , cuando la película de sal condensada está completamente líquida y con una velocidad máxima de corrosión a 900°C , considerando que el punto de fusión del Na_2SO_4 (sulfato de sodio) puro es 884°C .
- Corrosión tipo II: Esta corrosión ocurre por debajo del punto de fusión del Na_2SO_4 puro. Los estudios hechos para este tipo de corrosión en caliente demuestran que la morfología de los productos de reacción es caracterizada por un ataque no

uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfidación cerca de la interfase aleación/capa de óxido y una disminución del Cr-Al en el sustrato de la aleación. La máxima velocidad de corrosión para las aleaciones FeCr se observa cerca de 700°C, este resultado fue interpretado por el mecanismo de disolución/precipitación. Figura 4.10.

Corrosión en recubrimientos basados en 8YSZ

Los mecanismos de degradación durante la corrosión a altas temperaturas en recubrimientos basados en 8YSZ pueden ser explicados por las siguientes reacciones [34, 92]

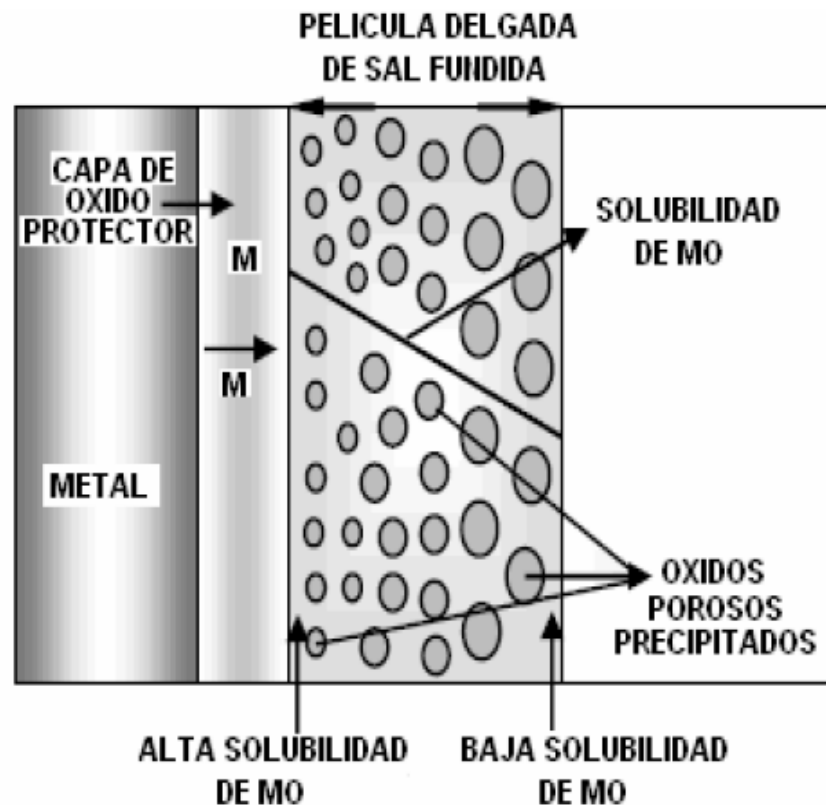
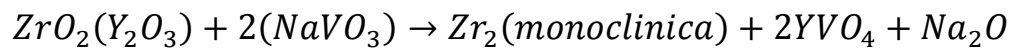
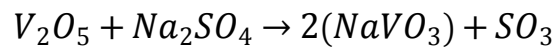


Figura 4.10. Mecanismo de precipitación del óxido y sus compuestos en la sal fundida [93]

Se inicia con la formación de NaVO_3 luego de la reacción inicial de las sales ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4$). Entonces el NaVO_3 reacciona con Y_2O_3 para producir ZrO_2 (en fase monoclinica), YVO_4 y Na_2O , que es posible no se pueda detectar fácilmente dado que durante el ensayo a altas temperaturas se sublima, como lo exponen [27, 92]

Así el comportamiento a la corrosión y falla de sistemas TBC puede presentar las siguientes etapas, de acuerdo con investigaciones previas [27, 92-94]

- La sales fundidas penetran a través de micro-grietas y poros abiertos
- Reacción de las sales fundidas con el estabilizador del óxido de zirconia (Y_2O_3)
- Transformación de fase de la zirconia, de tetragonal a monoclinica debido al agotamiento del estabilizador el cual es acompañado de una expansión volumétrica de la película.
- Formación de cristales de vanadato de itrio (YVO_4) con forma de barra y con una longitud promedio de $40 \mu\text{m}$ que crecen en la superficie y que ocasiona un estrés adicional en la película.

4.4. RECUBRIMIENTOS TIPO MULTICAPAS

El nuevo concepto de recubrimientos en forma de multicapas , endurecidos por solución de multicomponentes, basados en materiales metaestables de diferentes capas, materiales en capas nanocristalinas o capas superredes, es un concepto de avanzada y se vuelve cada vez más importante para la protección al desgaste bajo cargas extremas y complejas. Las propiedades deseadas en estos materiales son: dureza, resistencia al desgaste y resistencia al ataque químico. Entre estos recubrimientos de avanzada el concepto de multicapas parece el más versátil y prometedor con respecto a propiedades y desempeño en casi todos los campos de aplicación. En recubrimientos multicapas obtenidas por la técnica de deposición física en fase de vapor (PVD), se pueden realizar combinaciones de materiales de capa simples con propiedades y funciones muy diferentes de un lado, y por otro, una relación de interfaz específica a grano [95].

Los recubrimientos con estructura tipo multicapa se basan en el apilamiento periódico de capas alternadas de materiales diferentes, por lo cual estas estructuras mejoran la adhesión del recubrimiento al sustrato, al reducir las tensiones internas y la fragilidad del material. Además, al reducir el espesor de las multicapas, se observa una creciente reducción de las tensiones internas, un aumento de la dureza y de la carga crítica [96].

4.4.1. Clasificación de los recubrimientos multicapa

Para entender la estructura, propiedades y desempeño de los recubrimientos en forma de multicapa, es necesario hacer la distinción entre los diferentes tipos de recubrimientos (figura 4.11) y las diferentes interfaces que pueden generarse en estos sistemas (figura 4.12).

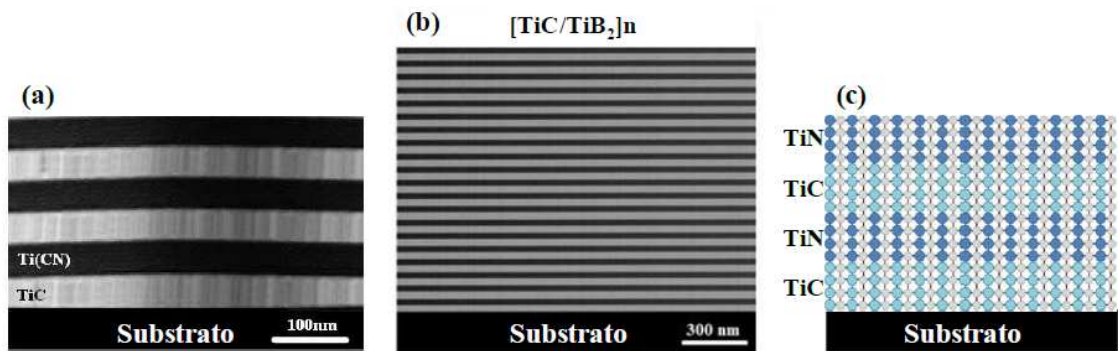


Figura 4.11. Recubrimientos tipo multicapa (a) recubrimientos con un número pequeño de capas simples, (b) recubrimientos con un alto número de capas simples no- isoestructuradas (c) recubrimientos con un alto número de capas simples isoestructuradas (superredes).[97]

Los materiales duros son aptos para formar interfaces coherentes o semicoherentes entre ellos, dando como resultado interfaces de baja energía con óptima adherencia (por ejemplo TiC/TiB₂). Interfaces entre materiales duros tipo metálico e iónico frecuentemente muestran regiones intermedias de composición variable (por ejemplo TiC/Al₂O₃), donde el comportamiento de estos sistemas depende fuertemente de la constitución y estructura de dicha fase límite. Interfaces entre materiales duros tipo covalentes suelen ser libres de quasi-interacciones con la consecuencia de originar una mala adherencia de las fases (por ejemplo B₄C/B₄C o B₄C/Al₂O₃) [98].

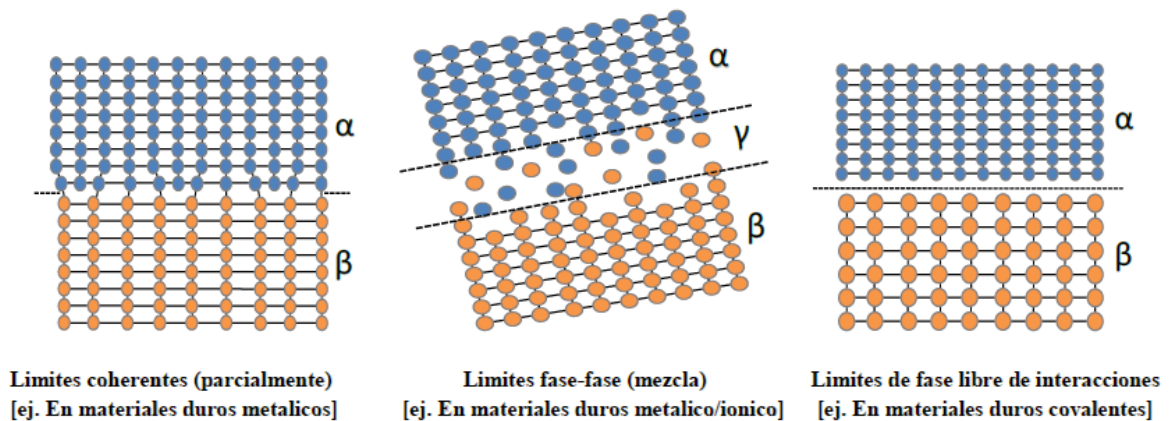


Figura 4.12. Diferentes naturalezas de interfaz en recubrimientos multicapas o en sistemas substrato/capa [98]

En la figura 4.11.a. se encuentra un ejemplo de un recubrimientos con un número limitado de capas simples, muchos de los recubrimientos preparados y usados hoy en día corresponden a este grupo, el cual tiene como objetivo fundamental interrumpir el crecimiento de grano columnar y combinar materiales en forma de capa con diferentes características funcionales [95]. En la figura 4.11.b. se encuentra un ejemplo de recubrimiento con un alto número de capas simples no isoestructuradas. Para este tipo de recubrimientos la cantidad de volumen de interfaz así como los sitios de disipación de energía son de gran importancia. La interrupción del crecimiento de grano columnar y la combinación de materiales en forma de capa con diferentes características funcionales son beneficios adicionales para este tipo de multicapas [99]. Por último, en la figura 4.11. c. se encuentra un ejemplo de un recubrimiento en forma de superredes. Para que se pueda generar un verdadero recubrimiento superred es necesario que los materiales en capa simple presenten la misma estructura cristalina, es decir que sean isoestructuradas, que presenten enlaces químicos, radio atómico y parámetros de red (a_0) similares y por último que el espesor de la capa simple este en el tamaño de las dimensiones de la red. Si esas condiciones se cumplen, es posible hablar de nuevos materiales con propiedades y características que no están relacionadas de forma directa con los materiales en capa simple que las conforman [99-101].

A nivel microestructural el parámetro característico más importante en estos sistemas es la longitud característica o la también llamada periodicidad (λ) de la multicapa o de la superred, que es igual a la suma de los espesores de los materiales de las dos capas que se alternan en la multicapa o en la superred. Por ejemplo, la capa del material metálico y la del cerámico (Figura 4.13) [99].

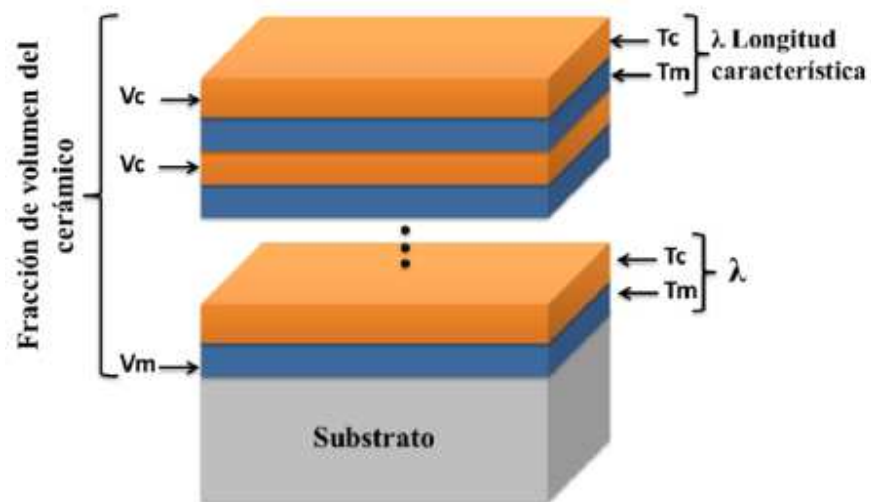


Figura 4.13. Parámetros de un recubrimiento en forma de multicapa [99].

Considerando un ejemplo particular donde se pueden depositar multicapas amorfas o policristalinas que consten de una capa metálica y otra cerámica, y si le llamamos T_m al espesor de la capa metálica y T_c al espesor de la capa cerámica, entonces λ será igual a $T_m + T_c$.

5. . DETALLES EXPERIMENTALES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

5.1. METODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

El fenómeno de pulverización catódica ha sido conocido desde 1852 y su mayor aplicación es para el depósito de películas delgadas y recubrimientos. En sus inicios a causa de la alta presión de gas usado y la alta sensibilidad del sistema la contaminación de las películas obtenidas era un hecho común, lo que conllevó a mejoras tecnológicas al funcionamiento del sistema de pulverización catódica [102].

La pulverización catódica (Sputtering) es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material mediante el bombardeo de éste por iones energéticos [103]. Dicho proceso se debe principalmente al intercambio de momento entre los iones de un gas y los átomos del material, generándose colisiones. En la figura 5.1 se esquematiza el proceso de pulverización catódica.

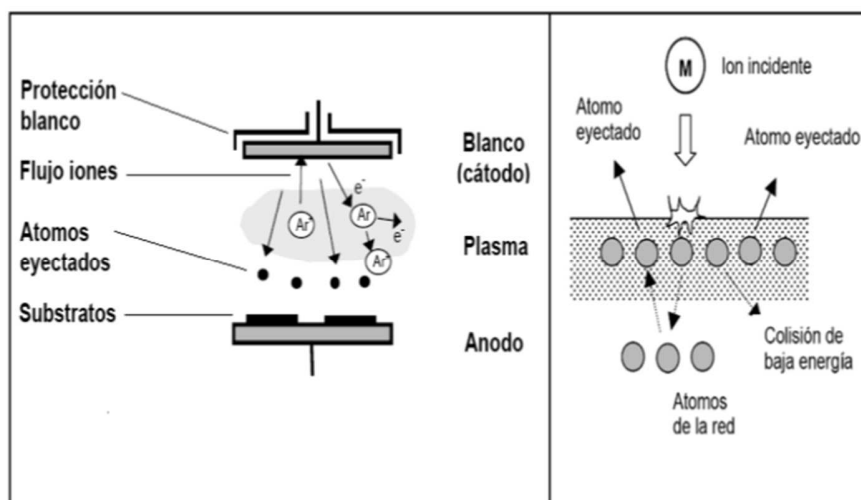


Figura 5.1. Esquema del proceso de pulverización catódica [104].

El proceso de pulverización catódica, no solo representaba la base de muchas técnicas de deposición sino que es empleado ampliamente en la limpieza de sustratos previa a otros tratamientos de deposición de películas delgadas. Algunas de las características más relevantes del fenómeno de pulverización catódica son [103]:

- Las especies arrancadas son generalmente neutras.
- La energía de los iones arrancados del blanco tiene una distribución maxweliana con una larga cola hacia las energías altas. Cuando se eleva la energía de los iones incidentes, el pico de la distribución se desplaza solo levemente hacia energías mayores, debido al efecto opuesto que proviene del hecho de que a mayor energía los iones incidentes penetran mayor distancia de la superficie del blanco.
- La eficiencia o la velocidad del proceso se mide por una variable llamada eficiencia de pulverización Y (sputtering yield) que es una medida importante de la eficiencia del proceso y se define como la razón entre el número de átomos extraídos del blanco por ion incidente y es una medida de la eficiencia de la pulverización catódica [12].

Los iones para el proceso de pulverización se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización y el origen de un plasma está relacionado con la formación de una descarga auto-mantenida luminiscente (Glow Discharge) de corriente continua tipo diodo. El sistema consiste básicamente de una cámara con dos electrodos planos, una entrada para gases, un sistema de vacío y un suministro de corriente. Al evacuar la cámara y conectar los electrodos a un voltaje, se origina una diferencia de potencial entre los dos electrodos, la cual causa un flujo de electrones del cátodo hacia el ánodo que se mueven con gran velocidad y son acelerados por el campo eléctrico existente (ver figura 5.1).

Al introducir un gas en la cámara, éste se ioniza debido a la transferencia de la energía cinética de los electrones en el momento que estos chocan con los átomos del gas. Los electrones de los átomos así liberados pueden a su vez contribuir al proceso de ionización. Los iones positivos son acelerados hacia el cátodo y lo pulverizan en un grado proporcional al nivel energético que estos poseen. Mediante la transferencia de energía de estos iones tiene lugar un desprendimiento de átomos y de electrones de la superficie del cátodo, que originan nuevamente un proceso de ionización, formándose de esta manera una cascada de electrones que se expande exponencialmente desde el cátodo hacia el ánodo. En la práctica se usa una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma, especialmente la densidad de iones y así conseguir unas condiciones de pulverización

óptimas. Entre ellas está el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia (cuando el material del blanco es aislante), el uso de campos magnéticos (para confinar las partículas del plasma y aumentar la tasa de pulverización) y la aplicación de un potencial de polarización al blanco (para lograr una mayor adherencia del recubrimiento al blanco o para obtener una fase determinada). Los átomos pulverizados, aquéllos expulsados a la fase gaseosa, no están en su estado de equilibrio termodinámico. Por tanto tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de pulverización. Esto tiene como resultado la deposición del material pulverizado en todas las superficies de la cámara [103].

5.1.1. Sistema de pulverización catódica asistido con campo magnético (magnetron sputtering)

En 1935 Penning estudio el sputtering de baja presión en el cual un campo magnético transversal fue superpuesto en un tubo de descarga d.c. El magnetron sputtering consiste en aplicación de un campo magnético sobre el material del blanco durante el proceso de pulverización. Su finalidad es confinar las partículas cargadas del plasma (electrones e iones) en las inmediaciones del cátodo con el fin de hacer más efectivo el proceso de bombardeo iónico. El campo magnético se crea usualmente mediante dos imanes permanentes, aumentando de esta manera la densidad del plasma y la velocidad de depósito, lo que redundo por lo tanto en un mayor espesor del recubrimiento. Durante el proceso de magnetron sputtering el plasma está confinado en una zona del blanco y debido a la interacción entre los campos magnéticos y eléctricos se provoca un ataque selectivo de la superficie del blanco (en forma de círculos) como se observa en la figura 5.2.

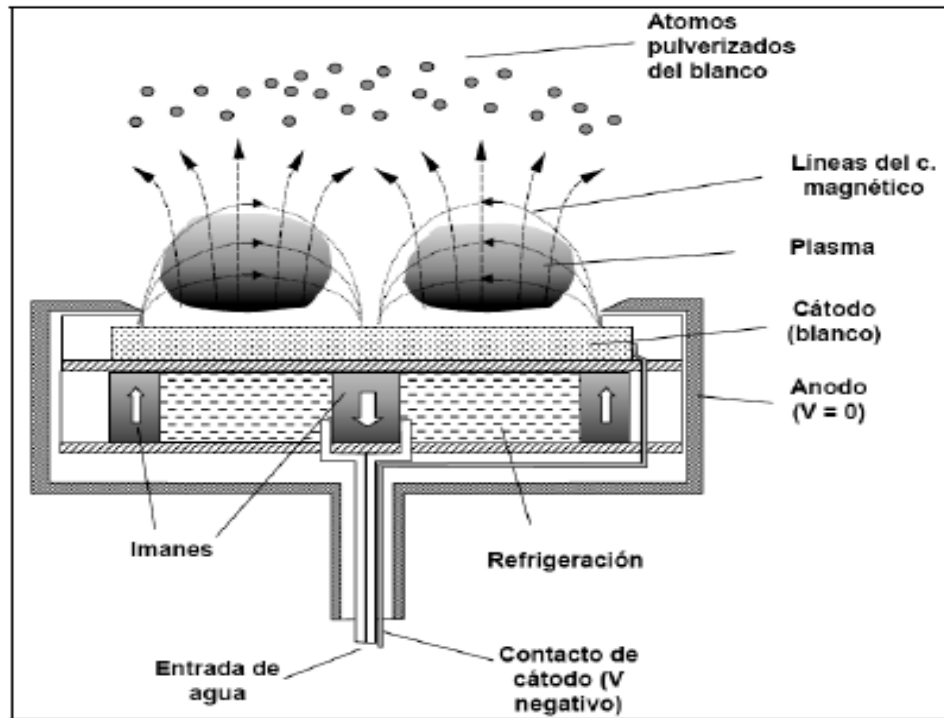


Figura 5.2. Esquema del funcionamiento del magnetron sputtering [104].

Los magnetrones pueden ser balanceados y desbalanceados. En un magnetron balanceado, el campo magnético de la base y de los imanes externos se equilibra entre ellos dando como resultado casi todas las líneas del campo en una trampa magnética para formar lazos cerrados entre los polos del imán. En el área del cátodo, se crea una región amplia que contiene un campo con las líneas del campo casi paralelas a la superficie de la blanco. En contraste, el magnetron desequilibrado tiene un desequilibrio entre los campos magnéticos de los imanes externos y de la base[105].

5.2. PROCESO DE OBTENCION DE LAS MULTICAPAS

El depósito de los recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$, con diferente número de bicapas, se realizó sobre substratos de silicio con orientación 100 y acero inoxidable austenítico AISI 304, a los cuales se les realizó previamente un proceso de pulido metalográfico hasta un acabado tipo al espejo, inicialmente sobre lijas 240, 320, 400, 600, 1000 y 1200 y después sobre alúmina con un tamaño de partícula de 1 y 0.3 μm .

Para la preparación de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$, se utilizó un sistema magnetrón sputtering multitarget INTERCOVAMEX-V4 (Figura 5.3), que consta de cuatro cañones tipo magnetrón de cuatro pulgadas de diámetro - Torus-4, tres fuentes de radio frecuencia (13.56 MHz), con sus respectivos acoples de impedancia, tres fuentes DC, sistema de bombeo turbomolecular, medidores de alta y baja presión (Pirani, cátodo frío), sistema de calentamiento por radiación (Temperatura ambiente hasta 350°C), y controladores de flujo másico digitales para cuatro gases, además de un dispositivo pasamuro el cual soporta un eje asistido por un motor regulable en velocidad el cual permite girar el sustrato.

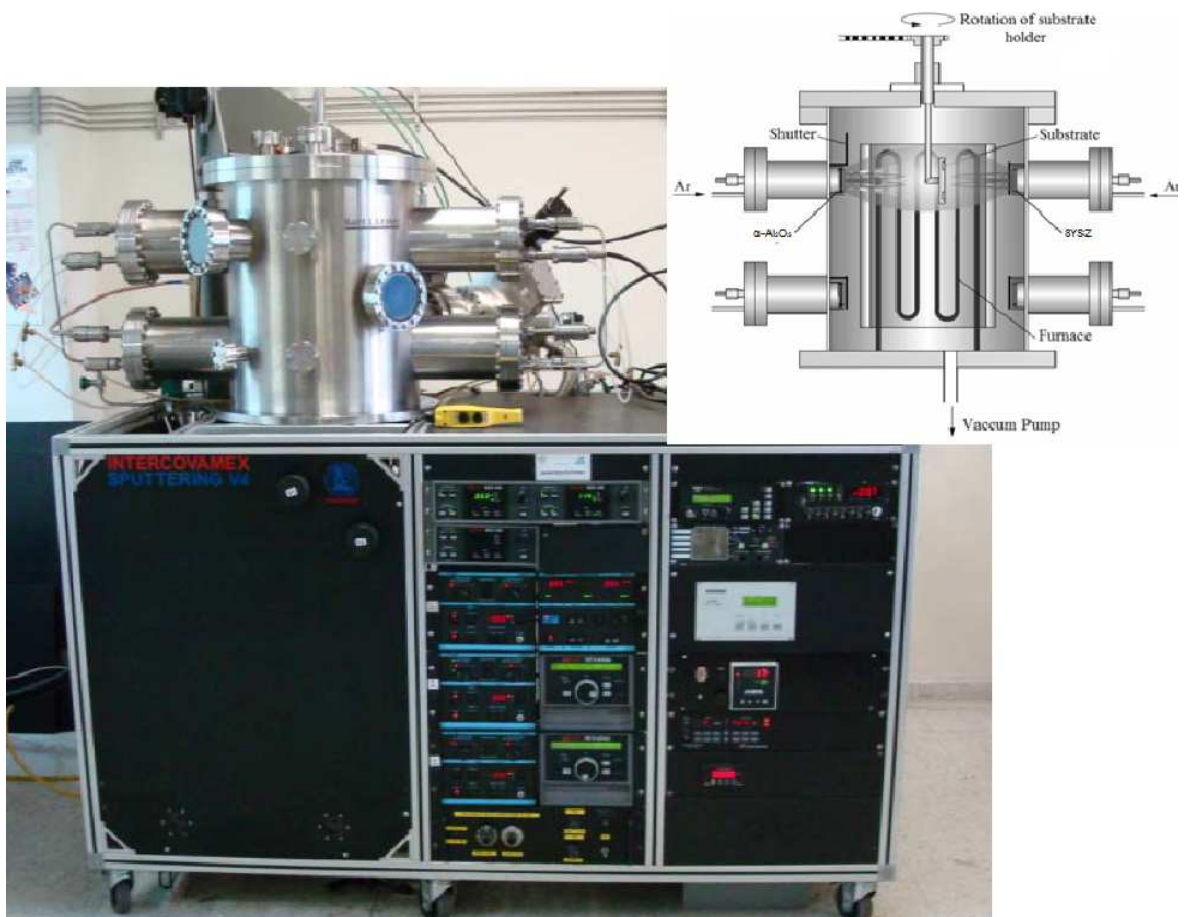


Figura 5.3. Sistema de recubrimientos duros CDT ASTIN-SENA y esquema del proceso de depósito de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$.

Se utilizaron blancos estequiométricos de circonia estabilizado con un 8% mol. de óxido de itria (8YSZ) y alúmina en fase alfa (α -Al₂O₃) con una pureza de 99,95 % y 99,99 %, respectivamente, de 4 pulgadas de diámetro y aproximadamente 5 mm de espesor. Los substratos de acero y silicio fueron limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de etanol y acetona durante 15 minutos para cada ciclo. Antes de la deposición, la cámara de vacío fue evacuada, por medio de la bomba turbomolecular a una presión base de $1,5 \times 10^{-5}$ mbar con el objetivo de reducir los efectos del aire residual. Al interior de la cámara, los substratos fueron sometidos durante 20 minutos a un voltaje bias de -400V (r.f) con una potencia de 60 W (r.f) en plasma de Ar para remover cualquier capa de óxido. Sobre los substratos, se depositó una capa intermedia consistente α -Al₂O₃ utilizando como gas de trabajo Ar (99.99% pureza). Durante la deposición de las películas de [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n, se utilizó una atmósfera de Ar (99.99% pureza) a una presión de trabajo de 4×10^{-2} mbar, a una temperatura en la cámara de 300°C. Los parámetros de deposición para el crecimiento de las películas de [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n. se resumen en la tabla 5.1

Tabla 5.1. Parámetros de deposición para el crecimiento de las películas de [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n.

Condiciones experimentales		
Blanco	8YSZ (99.95%)	α -Al ₂ O ₃ (99.99%)
Densidad de potencia (W/cm ²)	5.09	5.73
Presión de fondo (mbar)	1,5 x 10 ⁻⁴	
Presión de trabajo (mbar)	2.1 x 10 ⁻²	
Temperatura del sustrato (°C)	250	
Flujo Ar (sccm)	50	
Voltaje de polarización BIAS(V)	-20	
Número de bicapas	1, 10, 30, 50 y70	
Distancia blanco sustrato (cm)	4 cm	
Método de deposición	Pulverización Catódica Magnetron R.F.	
Sustrato	Si (100) Acero AISI 304	
Espesor	1.8 ±0.2 μm	

5.3. TECNICAS DE CARACTERIZACION

5.3.1. Caracterización estructural por Difracción de Rayos-X (DRX)

En la figura 5.4 se muestran las características principales del experimento de XRD, donde el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre el rayo incidente y el difractado. En un experimento típico, la intensidad difractada es medida en función del ángulo 2θ y la orientación de la muestra los cuales producen el patrón de difracción.

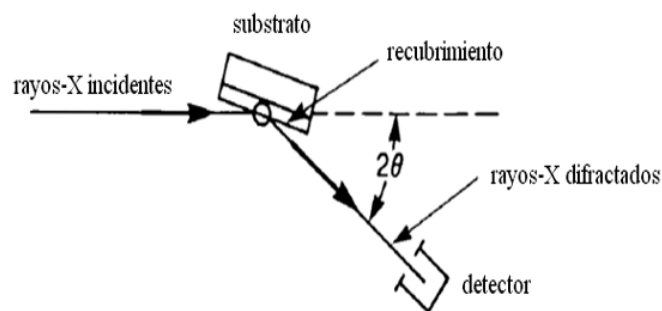


Figura 5.4. Características del experimento de difracción de rayos X [105].

Conociendo el ángulo de incidencia del rayo X para los respectivos picos, la longitud de onda del rayo incidente y mediante la ayuda de la ecuación de Bragg es posible calcular las distancias interplanares del respectivo cristal [105]:

$$(5.1) \quad n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

$$(5.2) \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

Donde:

n = es un numero entero

θ = ángulo de incidencia

λ = longitud de onda del rayo X

h,k,l = Índices de Miller de los planos cristalinos

a = Constante de la celda unitaria

d = distancia interplanar

Las mediciones de difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractómetro Siemens D5000, de geometría estándar $\theta/2\theta$, equipado con un ánodo de Cu $k\alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$), con un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 35 mA.

5.3.2. Caracterización química por Espectroscopia Energía Dispersiva (EDS)

Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS, EDX o XEDS) es una técnica analítica usada para análisis elemental o caracterización química de muestras. Se basa en el estudio de la interacción de un haz de rayos X y la muestra. Su capacidad de caracterización se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un único conjunto de picos en su espectro de rayos-X [103]. Para estimular la emisión de rayos X característico de una muestra, un haz de partículas cargadas de alta-energía, tales como electrones o protones, o un haz de rayos-X, se enfoca en la muestra que está siendo estudiada. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones del estado fundamental (o no excitado) en niveles discretos de energía o cáscaras de electrones unidos al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna, expulsándolo de la cáscara, formando un hueco donde estaba el electrón. Un electrón desde una capa externa, con mayor energía, llena el agujero, y la diferencia de energía entre la capa de mayor energía y la capa de energía más baja puede ser liberada en forma de un fotón de rayos X. El número y la energía de los rayos X emitidos desde una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva. A medida que la energía de los rayos X son característicos de la diferencia de energía entre las dos capas, y de la estructura atómica del elemento del que fueron emitidos, esto permite determinar la composición elemental de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido se utiliza para muestras relativamente gruesas (en comparación con el Microscopio de Transmisión), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra, Figura 5.5. Existen programas de distribución libre como el programa Casino (Monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids) [106], que

permite determinar el volumen de interacción del haz incidente en la muestra y determinar la relevancia de la estimación de la composición con respecto a toda la muestra.

Para el análisis composición se usó una sonda EDS LVMicroanálisis, Marca Oxford Instruments, Modelo INCA PentaFEDx3 acoplada a un SEM de la marca Jeol, Modelo JSM 6490, donde se aplicó un voltaje de aceleración de 20 keV al filamento de tungsteno en el modo de electrones retrodispersados.

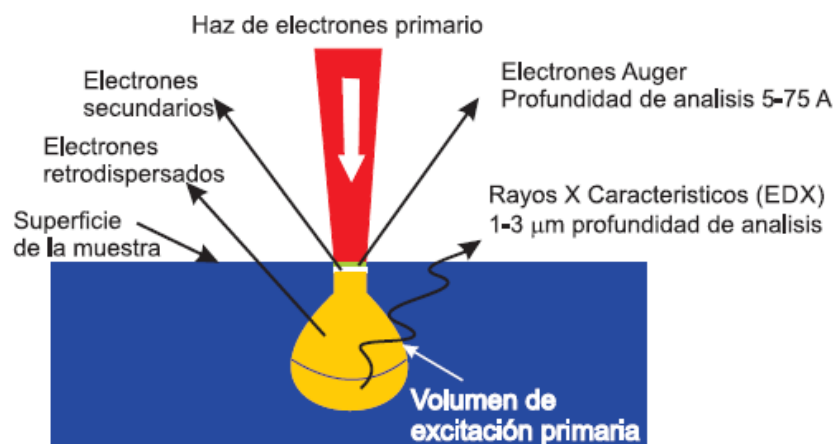


Figura 5.5. Representación del volumen de análisis creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra [107]

5.3.3. Caracterización morfológica

5.3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio de electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra barriendo la superficie con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con los electrones de la muestra produciendo varias señales que pueden ser detectadas y que contienen información acerca de la topografía superficial de la muestra y de su composición.

El haz de electrones generalmente escanea en un patrón de exploración de trama y la posición del haz se combina con la señal detectada para producir una imagen. Con el SEM

se puede conseguir una resolución mejor que 1 nm. En la figura 5.6, se observan las diferentes interacciones entre los electrones y el átomo y las posibles emisiones que pueden generarse en el átomo como respuesta a esta interacción.

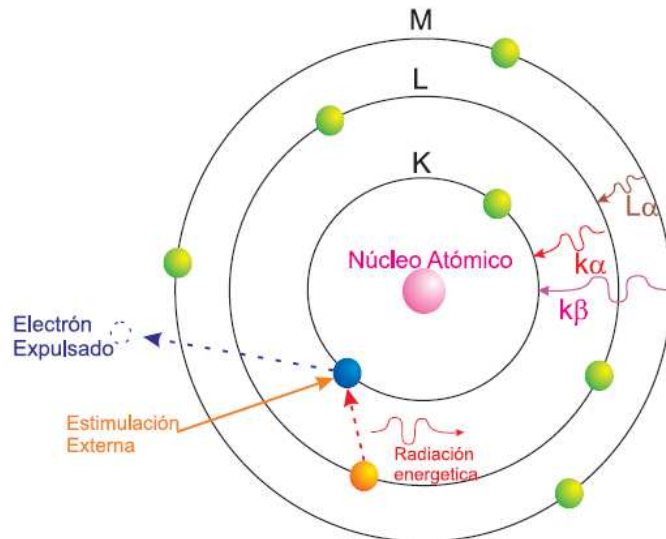


Figura 5.6 Interacción de los rayos X y la materia. [107]

Los tipos de señales producidos por la interacción de los electrones con la materia son electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, luz (catodoluminiscencia), electrones transmitidos, ver figura. 5.7. Detectores de electrones secundarios hacen parte de los sensores estándar del SEM aunque no es usual que una máquina tenga detectores para todas las señales posibles. La señal es el resultado de las interacciones del haz de electrones con átomos en o cerca de la superficie de la muestra. En el modo de detección más común o estándar, la imagen se construye con la información de los electrones secundarios (SEI). El SEM puede producir imágenes de muy alta resolución de la superficie de la muestra, que revela detalles de menos de 1 nm de tamaño. Debido a que el haz de electrones es muy estrecho, micrografías SEM tienen una gran profundidad de campo produciendo una apariencia tridimensional característica útil para la comprensión de la estructura de la superficie de una muestra.

Electrones retrodispersados (EEB) son electrones del haz que se reflejan a partir de la muestra por dispersión elástica. EEB se utilizan a menudo en SEM analítico junto con los espectros de rayos X característicos, debido a la intensidad de la señal de la EEB está

fuertemente relacionada con el número atómico (Z) de la muestra. Imágenes EEB pueden proporcionar información sobre la distribución de los distintos elementos de la muestra. Rayos X característicos se emiten cuando el haz de electrones arranca un electrón de una capa interior de la muestra, haciendo que un electrón de alta energía llene la capa liberándose energía. Estos rayos X característicos se utilizan para identificar la composición y medir la abundancia de elementos en la muestra.

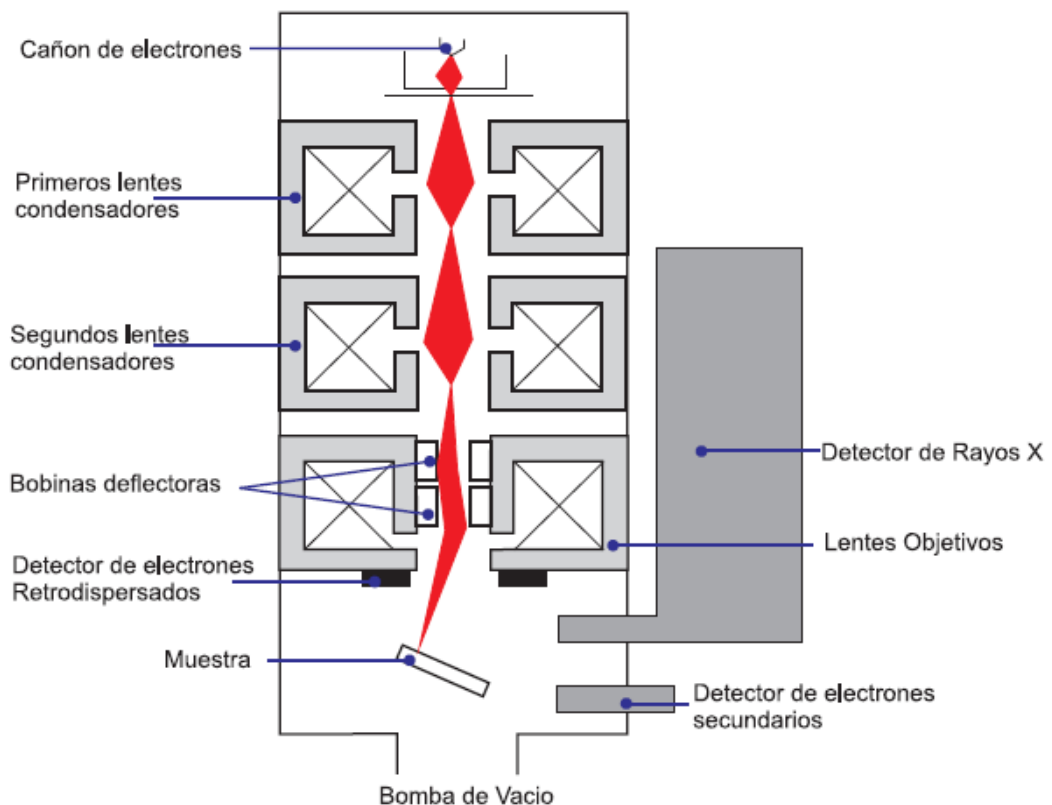


Figura 5.7. Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido[107]

La caracterización morfológica se trabajó en un Microscopio Electrónico Marca JEOL Modelo JSM 6490LV, que cuenta con un voltaje de aceleración entre 0.3-30 kV, en modos de alto (0.1mPa) y bajo vacío (1-270Pa), Magnificaciones de 5 - 300000X y detectores de electrones secundarios (tridimensionales), y retrodispersados (topográficas, composicionales y de sombra)

5.3.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), se pueden realizar medidas de fuerza entre una superficie y una punta aguda montada sobre un cantiléver que tiene una constante de resorte alrededor de 0.1-1.0 N/m, valor el cual es más de un orden de magnitud menor que la constante de resorte típica entre dos átomos. Una vez que se ha establecido el contacto entre la punta y la muestra, las fuerzas repulsivas, fundamentalmente del tipo van der Waals, producen desviaciones del cantiléver [105]. Uno de los métodos empleados para cuantificar la deflexión del cantiléver consiste en hacer incidir sobre él un láser. El haz reflejado se recoge en un fotodetector de cuatro cuadrantes capaz de determinar simultáneamente la deflexión vertical y la torsión lateral del cantiléver, con lo que se pueden obtener imágenes topográficas y de fricción.

El análisis de las imágenes permite cuantificar aspectos de la morfología de las películas, como la rugosidad superficial y el tamaño de grano [108]. La figura 5.8 describe el montaje experimental para el experimento de microscopia de fuerza atómica.

La caracterización morfológica se realizó con el equipo MFP3D de la marca Asylum Research, en el modo no contacto, con una velocidad de escaneo 0,2 hertz con una resolución de imagen de 512, con una punta de referencia AC160TS-R# de forma rectangular, y con un radio de punta de $9 \pm 2\text{nm}$, equipo que encuentra en el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle. El análisis de las imágenes se realizó mediante el software libre WSxM [109] desarrollado por la firma Nanotec,

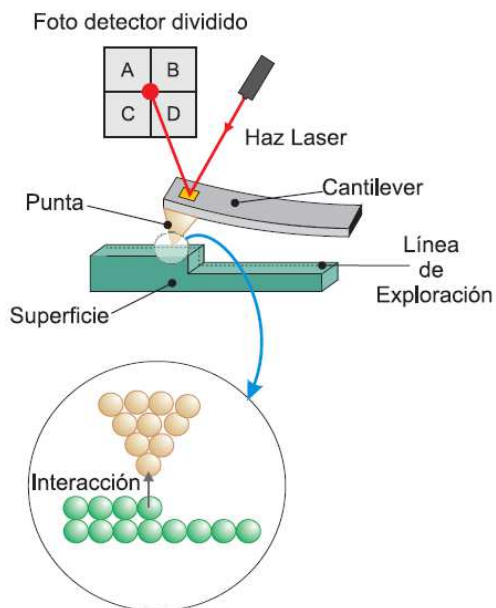


Figura 5.8. Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica [107].

5.3.4. Caracterización electroquímica por espectroscopia de impedancias electroquímicas

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada en un electrodo (material en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

La impedancia es la relación entre la tensión alterna aplicada a un circuito y la intensidad de la corriente producida. Físicamente, es la relación entre la magnitud de una acción periódica y la respuesta producida por un sistema físico. En una celda electroquímica corresponde a la relación $\Delta V/\Delta I$, es decir, la relación entre el potencial (o corriente) aplicada y la corriente de respuesta (o potencial) por el valor del factor complejo de proporcionalidad dependiente de la frecuencia. Este factor se convierte en la impedancia cuando la perturbación y la respuesta son relativamente lineales (el valor del factor es independiente de la magnitud de la perturbación) y la respuesta es solo causada por la perturbación. El valor puede ser relacionado con la velocidad de corrosión cuando la medida es hecha en el potencial de corrosión [110].

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una señal de potencial sinusoidal (V) a un electrodo y se mide su respuesta a diferentes frecuencias en corriente (I) que, como está asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

La instrumentación electrónica básica que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias, a un potencióstato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad, figura 5.9. El potencióstato aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo medida por el potencióstato es alimentada a un analizador de funciones digital el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondiente a cada frecuencia estudiada. La captura o registro de datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos se efectúa en una computadora dedicada [21].

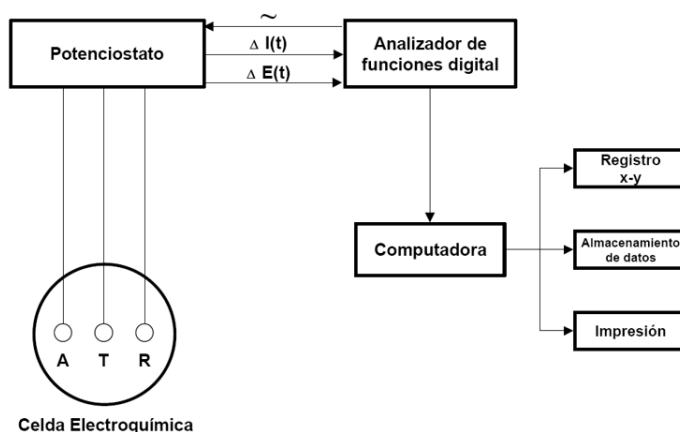


Figura 5.9. Representación esquemática del equipo de EIS. A= electrodo auxiliar, T= electrodo de trabajo, R= electrodo de referencia[111].

En el caso de estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica son reportados por los equipos en una de dos formas:

- Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (φ).
- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir la impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Bode y de Nyquist. Este último, también conocido como gráfico de plano complejo corresponde a graficar la parte real e imaginaria de la impedancia.

Estos espectros de impedancia obtenidos suelen ser modelados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos de eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes” [111].

A partir de un circuito eléctrico equivalente dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancias. Por ejemplo, en la Figura 5.10, se representa un sencillo circuito, utilizado para modelar una interfaz metal-solución conductora, del cual se han representado sus características eléctricas en un gráfico de Nyquist.

El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias. Por ejemplo se puede obtener R_p (la resistencia de transferencia de cargas del material estudiado), en las que se observa una pendiente de valor cero, C (capacidad de la interfaz estudiada) para los que se observa una pendiente de -1, y R_{ohm} (resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

Los diagramas de Nyquist se obtuvieron mediante el uso de una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV aplicado al electrodo de trabajo (muestra), y al electrodo de referencia, en un rango de frecuencia de 0,1 Hz a 300 kHz.

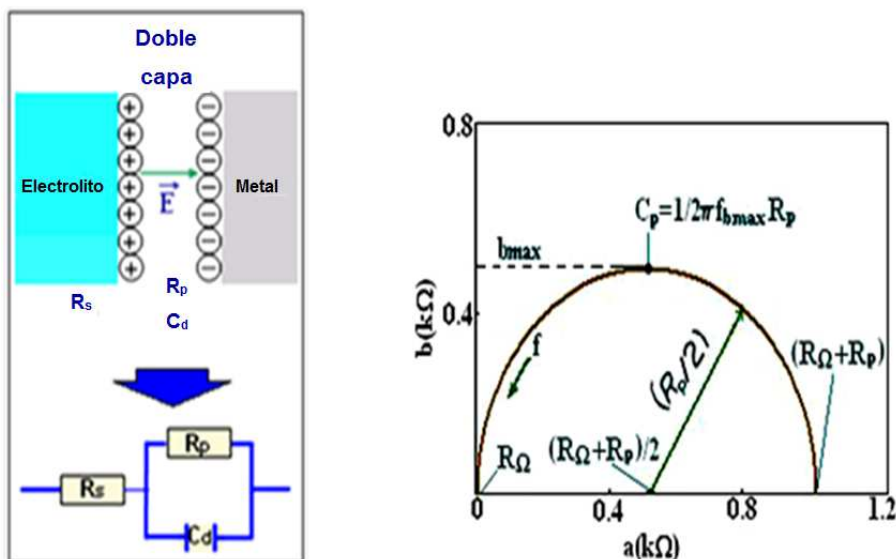


Figura 5.10. Circuito eléctrico equivalente y Diagrama de Nyquist [20].

5.3.4.1. Curvas Potenciodinámicas Tafel

Esta técnica o ensayo destructivo da información rápida de la velocidad de corrosión; se basa en la determinación de la corriente de corrosión a potencial de circuito abierto o de media celda. Para esto se hace un barrido entre 250 mV por debajo del potencial de corrosión E_{corr} hasta 1,2 V, a una velocidad de barrido de 0,6 V/h (0,166 mV/s). El potencial de corrosión se determina en circuito abierto hasta lograr el equilibrio electroquímico de la celda. Los datos obtenidos en el ensayo se grafican como el potencial (V) en el eje de las ordenadas versus la densidad de la corriente ($\log I_{corr}$), figura 5.11. Para obtener la parte catódica de la curva, se aplica una corriente negativa (-250 mV) hasta alcanzar el potencial de corrosión; la curva anódica se determina de manera similar, pero suministrando en este caso una corriente positiva. El punto de intersección de las pendientes trazadas, tanto en la parte catódica como en la anódica, pendientes de Tafel, corresponde a la corriente de corrosión.

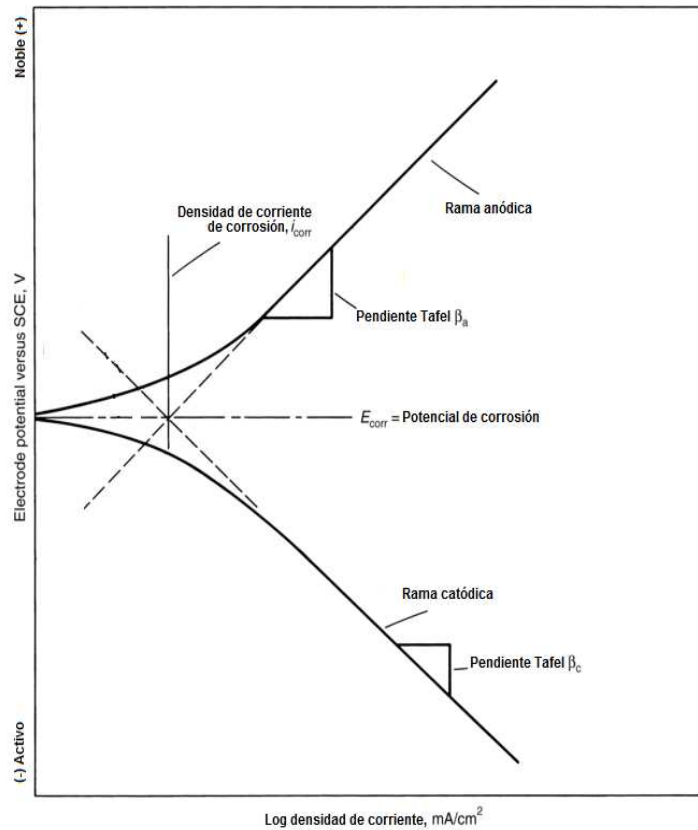


Figura 5.11. Diagrama de Evans, pendientes Tafel teóricas [112].

El modelo que es usado para los procesos de corrosión asume que las velocidades de los procesos anódico y catódico son controlados por la cinética de las reacciones de transferencia electrónica en la superficie del material, que es el caso general de los las reacciones de corrosión [113].

Las curvas de polarización Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 1 mV / s en un rango de tensión entre -0,25 a 0,25 V vs E_{ref} , definidos con respecto al potencial de circuito abierto (OCP).

A partir de los valores de resistencia a la polarización obtenidos de los diagramas Nyquist y las pendientes anódicas y catódicas calculadas a partir de las curvas de polarización Tafel, se puede obtener la corriente de corrosión i_{corr} mediante el modelo de Stern-Geary [114], según la ecuación 5.3.

$$(5.3) \quad i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,03 R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

Donde β_a y β_c son las pendientes Tafel, anódica y catódica respectivamente y R_p es la resistencia a la polarización (Valor obtenido del diagrama Nyquist). A su vez la corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión a través de la siguiente ecuación:

$$(5.4) \quad \text{Velocidad de corrosión} = 0,13 (i_{corr}) \left(\frac{W_e}{\rho} \right)$$

Donde ρ es la densidad del material de prueba en g/cm^3 , W_e es el equivalente electroquímico del peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, y $0,13$ es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para dar la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy), cuando i_{corr} es expresada en $\mu\text{A/m}^2$.

5.3.4.2. Evaluación de la corrosión por sales fundidas

Dado que una característica de las sales fundidas es que se comportan como electrolitos, involucrando la transferencia de electrones, se puede considerar que este es un proceso de naturaleza electroquímica. Por lo tanto con el fin de evaluar el comportamiento frente a la corrosión por sales fundidas de los recubrimientos tipo multicapas de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ es posible realizar la investigación de este fenómeno mediante técnicas electroquímicas mencionadas en el numeral 5.3.4.1, las cuales se basan en las reacciones de oxidación y reducción [115].

La celda diseñada para mediciones electroquímicas consiste en un arreglo de tres electrodos, el electrodo de trabajo (acero AISI 304 con recubrimiento de $(\text{8YSZ}/\text{Al}_2\text{O}_3)_n$), un electrodo de referencia y un contra electrodo (alambres de platino de alta pureza), dentro de un horno de inducción (ver figura 5.12). Este diseño de celda electroquímica ha sido usado ampliamente en otros ensayos bajo condiciones similares de operación [17].

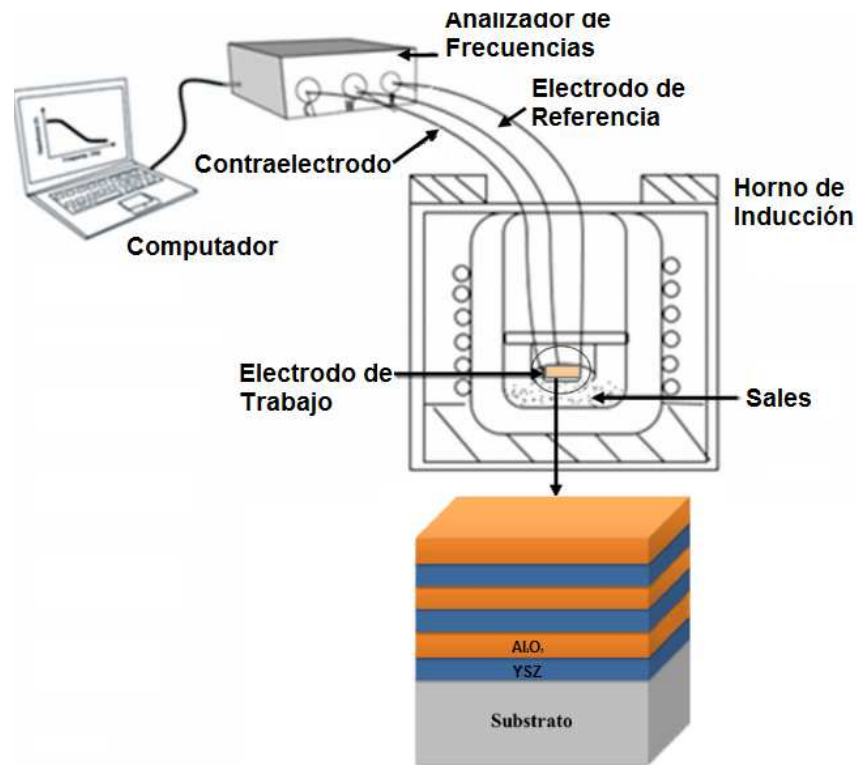


Figura 5.12. Arreglo experimental para el ensayo de EIS

Las conexiones con el equipo de medida (potenciostato) fueron realizadas fuera del horno, y al momento de la medición se apaga el horno de inducción, evitando así interferencias ocasionadas por corrientes parásitas.

La mezcla de sal utilizada, agente altamente corrosivo, fue con una composición del 43% mol de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y 57 % mol de sulfato de sodio (Na_2SO_4), preparada, con reactivos de carácter analítico en un mortero, donde se maceraron para lograr una buena mezcla y eliminar grumos e inconsistencias. La cantidad de agente corrosivo (sal) utilizada durante cada una de las pruebas fue de 30 g, dispuesta en un crisol el cual se colocaba dentro del horno (diseñado para la realización de los ensayos) y cubrían el electrodo de trabajo ($[8YSZ/Al_2O_3]_n$). La temperatura dentro del horno, y correspondiente a la sal fundida, fue monitoreada constantemente durante la totalidad del ensayo mediante el uso de una termocupla tipo K. Se programó el aumento de temperatura a $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar las temperaturas de ensayo de $600\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $750\text{ }^\circ\text{C}$, con un tiempo de sostenimiento de 30 minutos, para cada temperatura (figura 5.13).

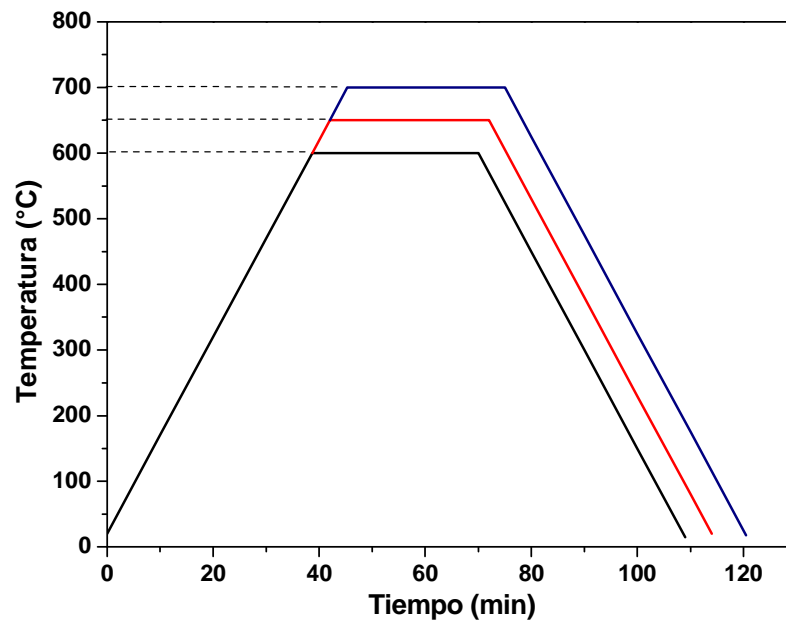


Figura 5.13. Perfil de calentamiento en función del tiempo.

6. RESULTADOS Y ANALISIS

6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la figura 6.1 se presenta los difractogramas obtenidos de los recubrimientos a un ángulo de incidencia de 1.5° , con un paso de 0.03° , en el rango 2θ de $20^\circ - 70^\circ$, donde se evidencia la presencia de la fase tetragonal de YSZ en su (t-YSZ) mediante las reflexiones de los picos de Bragg en los planos t(101), t(002), t(112), y t(211), en los ángulos $2\theta = 30.21^\circ$, 34.61° , 50.21° y 60.12° , respectivamente. La fase alfa de la alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) también se evidencia en los difractogramas, mediante la reflexión en los picos de los planos (104) y (211), en los ángulos $2\theta = 35.14^\circ$ y 59.72° respectivamente. El pico de máxima intensidad correspondiente a la orientación preferencial para la 8YSZ se encuentra en el plano (101), y para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el plano (104). Se observa que los planos de la 8YSZ t(002) y t(211) se reflejan en un ángulo muy cercano a los planos (104) y (211) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como se muestra en la figura 6.1. Estas orientaciones coinciden con el archivo internacional de indexación JCPDF 01-083-0113 que corresponde a la circonia estabilizada con itria en su fase tetragonal (8YSZ) con grupo espacial 137-P42/nmc, también soportado en investigaciones previas [41], y con el JCPDF 01-077-2135 que denota una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con estructura romboédrica y grupo espacial 167-R3c, que corresponde a una estructura tipo corindón, característica de la fase alfa de la Alúmina, y las cuales han sido reportadas en la literatura para estructuras similares [116-118]

Por lo tanto se puede confirmar la presencia de la fase tetragonal de la 8YSZ (t-8YSZ) y la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para todos los recubrimientos de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$. Adicional se observa que al incrementar el número de bicapas hay variación con respecto a la posición (desplazamiento hacia la izquierda/derecha) y en el ancho (ensanchamiento) de los picos de difracción, tal como se observa en la figura 6.2 donde se muestra una ampliación de los picos en las orientaciones preferenciales t(101) de la 8-YSZ y (104) de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

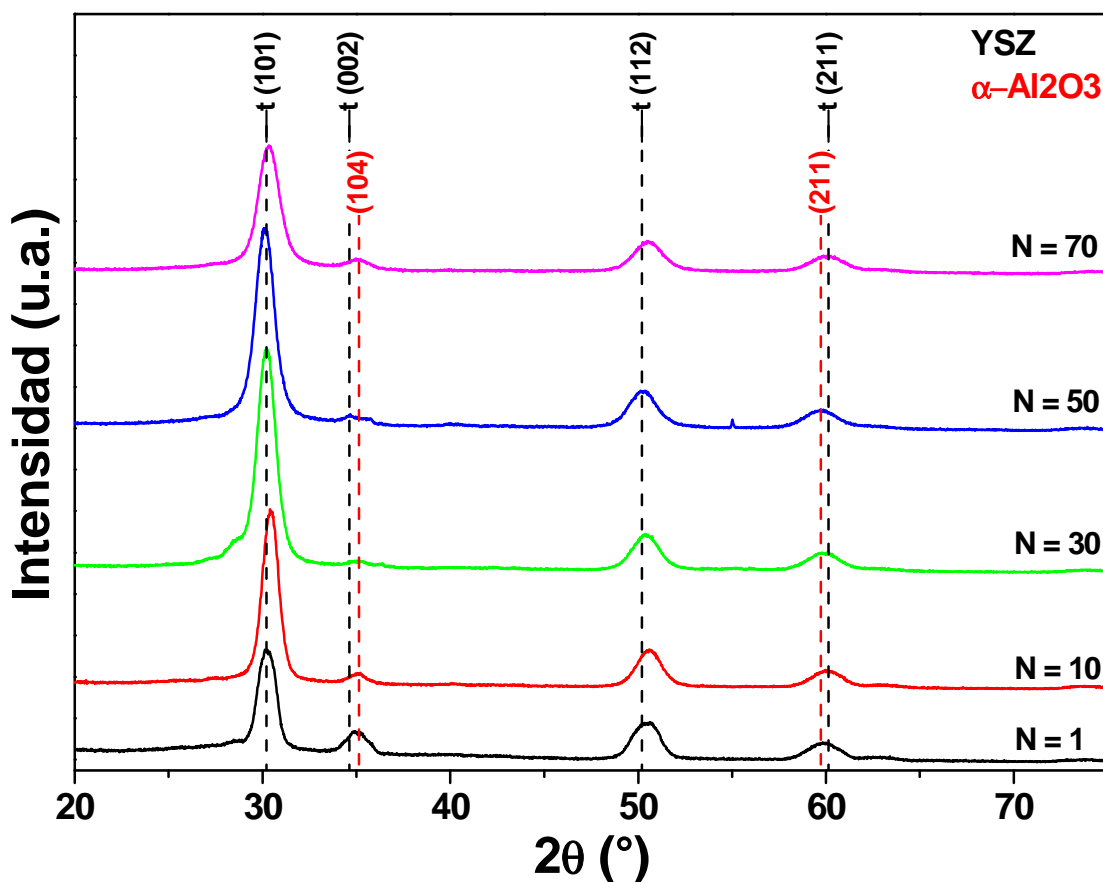


Figura 6.1. Difractogramas de los recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con diferente número de bicapas.

El desplazamiento de los picos de difracción que se presenta en la figura 6.2, se puede relacionar con la alteración de la distancia interplanar asociada a esfuerzos internos que generan deformaciones uniformes a lo largo de muchos granos [119]. Así, observando los recubrimientos con $n = 10$ y $n = 70$ bicapas, con respecto a las reflexiones de t(101), de 8YSZ, este desplazamiento ocurre hacia ángulos levemente mayores respecto al valor del material en polvo libre de esfuerzos, es decir se presenta una disminución de los parámetros de red, probablemente asociada a esfuerzos residuales compresivos originados por el bombardeo iónico que ocurre al aplicar un voltaje de polarización negativo de -20V al sustrato con el objetivo de mejorar la adherencia del recubrimiento durante el proceso de deposición vía magnetrón sputtering r.f [12].

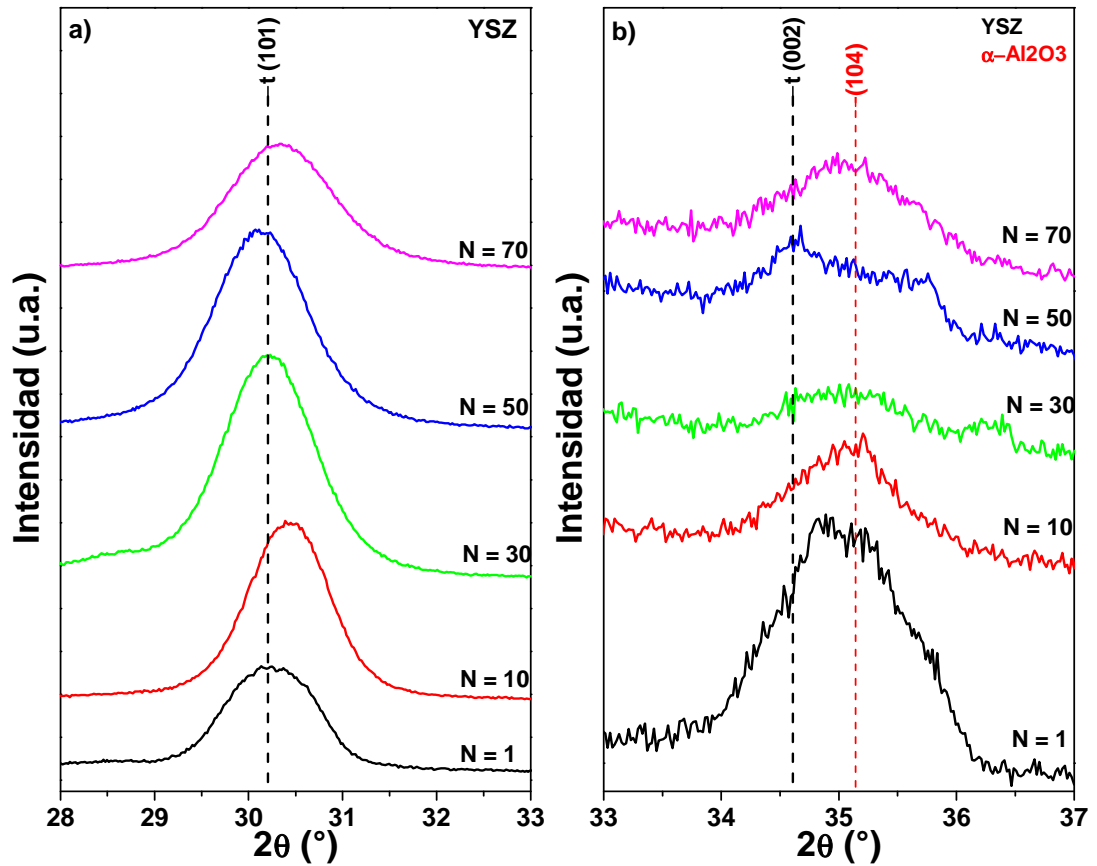


Figura 6.2. Difractogramas ampliados de los recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ alrededor de los picos: a) $t(101)$ de 8YSZ y b) (104) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (002) de 8YSZ.

Para el caso de los recubrimientos con $n = 1, 30$ y 50 bicapas, la reflexión de los picos ocurre a ángulos más cercanos al valor del material en polvo libre de esfuerzos, lo cual está relacionado con una relajación de los esfuerzos residuales compresivos generados en el crecimiento de los recubrimientos que podría deberse a la generación de esfuerzos opuestos que afectan el estado estresado final o a la disipación de los esfuerzos mediante sumideros de energía en las fronteras de las capas de 8YSZ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. El desajuste de red (mismatch) en las interfaces de las capas debido a las estructuras cristalinas disímiles de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (romboédrica) y 8YSZ (tetragonal), produce un anclaje mecánico que restringe el movimiento de la red generando esfuerzos de desajuste (*misfit stresses*). Como en los recubrimientos tipo multicapas existe un elevado número de interfaces, los esfuerzos de desajuste pueden causar una contribución significativa al promedio de estado de esfuerzos residuales del recubrimiento [120-122].

La deformación uniforme de los planos cristalinos evidenciado por el desplazamiento de los picos de difracción, se puede calcular a través de la variación de los parámetros de red usando la ley de *Bragg* (ecuación 6.1) conjunto con las expresiones para determinar la distancia entre planos cristalográficos de una celda tetragonal, para el caso de la 8YSZ (ecuación 6.2.), y hexagonal para el caso de la α -Al₂O₃ (ecuación 6.3.) [123].

$$(6.1) \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

$$(6.3) \quad \frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2+k^2}{a_0^2} \right] + \frac{l^2}{c_0^2}$$

$$(6.2) \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$$

Usando los índices de Miller de los planos, los ángulos de difracción provenientes de los patrones de XRD, la longitud de onda del haz de rayos X incidente ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), la constante $n = 1$ como primer máximo entero y a partir de las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3 se calculan los parámetros de red a_0 y c_0 de la estructura ortorrómbica de la α -Al₂O₃ consignados en la tabla 6.1 y los parámetros de red de la estructura tetragonal de la 8YSZ para la orientación preferencial (101) consignados en la tabla 6.2:

El comportamiento de estos parámetros a medida que aumenta el número de bicapas se puede observar en las figuras 6.3 y 6.4, así para el caso de α -Al₂O₃ se observa que en parámetro a_0 para las capas $n=1, 10, 30$ y 70 presenta valores menores que el material el polvo, referenciado en la JCPD, indicando que la estructura presenta una compresión, y en 50 un valor superior, indicando que la estructura presenta tensión, caso contrario se presenta en el parámetro c_0 donde las capas de $1, 10, 30$ y 70 presentan un valor superior, y la de 50 un valor inferior que el material el polvo, indicando, una tensión y compresión. Situación que hace ver que los esfuerzos en la α -Al₂O₃ se compensan.

Para el caso de la YSZ, se observa un comportamiento de compensación similar en la estructura cristalina, dado que para los recubrimientos de $n=1$ y 10 el parámetro a_0 presentan una posible compresión, los parámetro c_0 una tensión. Y para $n=30, 40$ y 50 el a_0 presenta tensión, el c_0 se muestra en compresión.

Tabla 6.1. Parámetros de red para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hexagonal) en la orientación del plano (211)

Parámetros red cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (104)					
Número de bicapas	1	10	30	50	70
Angulo 2θ	35.31	35.48	35.35	35.07	35.27
Parámetro de red a_0 (Å)	4.76	4.73	4.75	4.77	4.75
Parámetro de red c_0 (Å)	13.21	13.0	13.05	12.75	13.05

Tabla 6.2. Parámetros de red para la 8YSZ (tetragonal) en la orientación del plano (101)

Parámetros red cristalina 8YSZ t (101)					
Numero de bicapas	1	10	30	50	70
Angulo 2θ	30.13	30.43	30.19	30.11	30.29
Parámetro de red a_0 (Å)	3.52	3.51	3.62	3.62	3.61
Parámetro de red c_0 (Å)	5.20	5.26	5.04	5.03	5.12

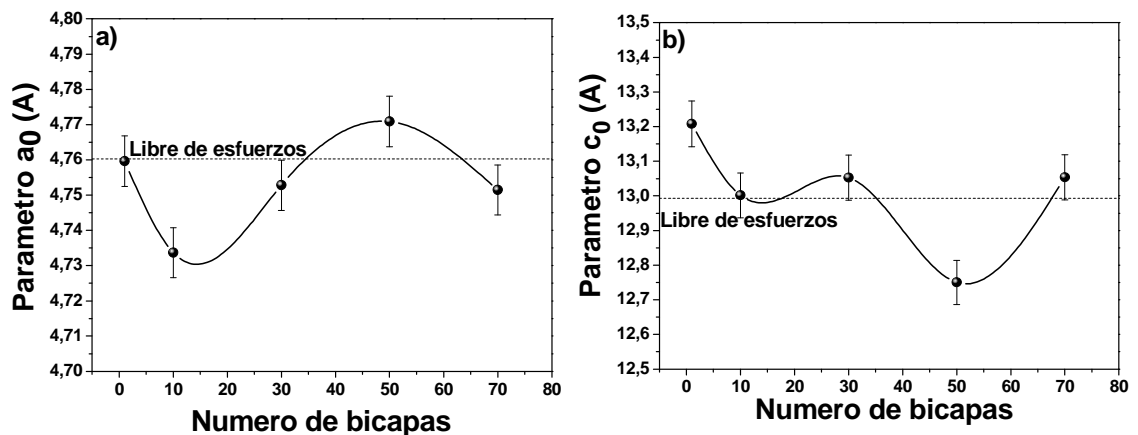


Figura 6.3. Variación de los parámetros de red de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del número de bicapas, a) parámetro a_0 b) parámetro c_0

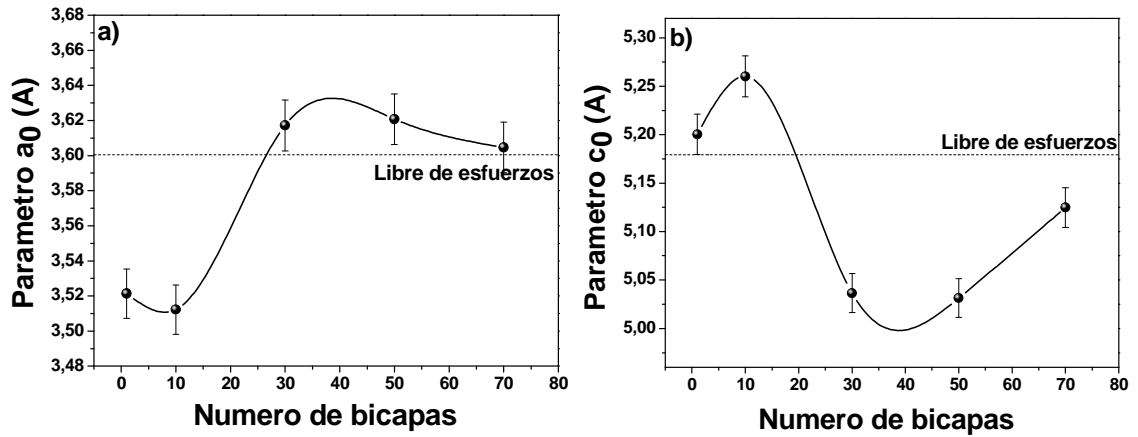


Figura 6.4. Variación de los parámetros de red de 8YSZ en función del número de bicapas, a) parámetro a_0 b) parámetro c_0

Las interfaces de las capas 8YSZ/ α -Al₂O₃ son no-coherentes, ya que la 8YSZ tiene una estructura tetragonal y la α -Al₂O₃ una estructura hexagonal lo cual ocasiona un desajuste de red que puede ser medido mediante la ecuación 6.3.

$$(6.3) \quad \varepsilon = \left(\frac{C_{8YSZ} - C_{\alpha-Al_2O_3}}{C_{\alpha-Al_2O_3}} \right) \times 100\%$$

Donde ε es el desajuste de red, C_{8YSZ} es el parámetro de red a_0 de la 8YSZ en la orientación t(111) y $C_{\alpha-Al_2O_3}$ es el parámetro de red a_0 de la α -Al₂O₃ en la orientación (104). En la figura 6.5 se evidencia que el desajuste de red es casi invariante, debido muy probablemente a la compensación que se ve en los parámetros de red.

El ensanchamiento de los picos observado en los patrones de difracción de la figura 6.1 debido a la alteración de la distancia entre planos cristalinos es asociado a microesfuerzos internos que generan deformaciones heterogéneas de un grano a otro o dentro de un mismo grano [12]. El ancho de los picos en las orientaciones preferenciales t(111) de la 8YSZ y (104) de la α -Al₂O₃ que se observa en la figura 6.2, presenta una variación con el número de bicapas de los recubrimientos [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n. Este ensanchamiento se determina mediante el cálculo del ancho a la mitad de la altura del pico de difracción conocido como FWHM (siglas en inglés para Full Width Height Medium) y es mostrado en la figura 6.6, donde se observa que para la α -Al₂O₃ inicialmente presenta un descenso en la capa de

n=10, y posterior tiende a aumentar conforme aumenta el número de bicapas mientras que para la YSZ muestra una tendencia a aumentar con el número de bicapas.

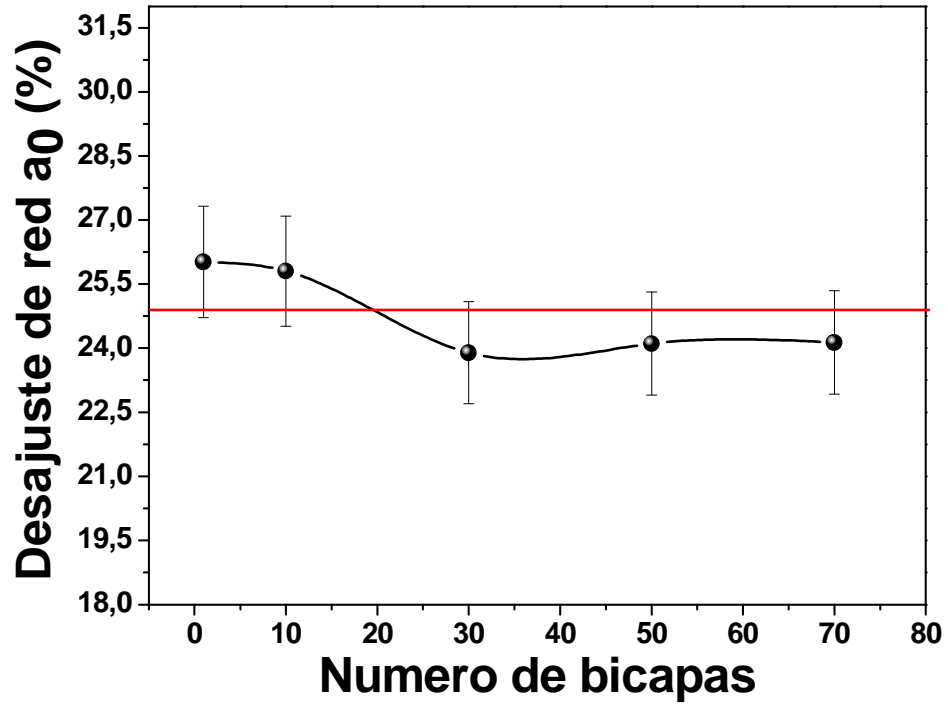


Figura 6.5. Desajuste de la red en función del número de bicapas

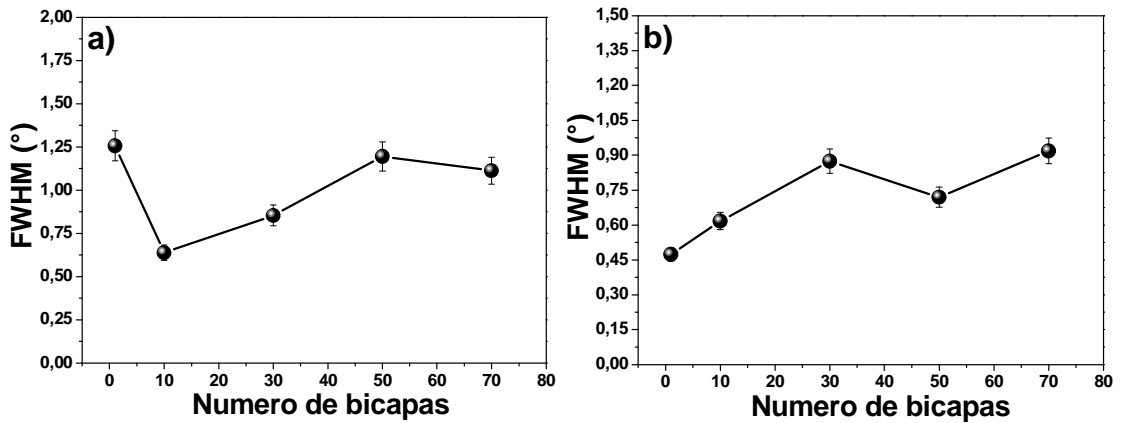


Figura 6.6. Variación de del ancho a la mitad de la altura del pico en función del número de bicapas, a) α -Al₂O₃ b) 8YSZ

Por medio del valor del FWHM es posible determinar el tamaño lateral del cristalito usando la ecuación de Scherrer (ecuación 6.4) [110].

$$(6.3) \quad D_v = \frac{K\lambda}{\beta(\cos\theta)}$$

Donde D_v es el tamaño lateral del cristalito, K es la constante de Scherrer o factor de forma que toma valores entre 0.87 y 1, para este caso se asumió $K = 0.9$ de acuerdo con la bibliografía [110], λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5405 \AA), β es el FWHM en 2θ expresado en radianes, θ es el ángulo entre el rayo X y los planos dispersados.

En la figura 6.7 se observa el tamaño lateral del cristalito, y presenta un comportamiento inversamente proporcional al FWHM, por lo tanto se puede decir de lo observado en el ensanchamiento de los picos de difracción de la 8YSZ y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se observa que para el caso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ un crecimiento a 10 bicapas y luego una disminución del tamaño del cristalito conforme aumenta el número de bicapas. Comportamiento que puede estar influenciado por el descenso en el tamaño de cristalito para el caso de la YSZ conforme aumenta el número de bicapas y a los esfuerzos asociados

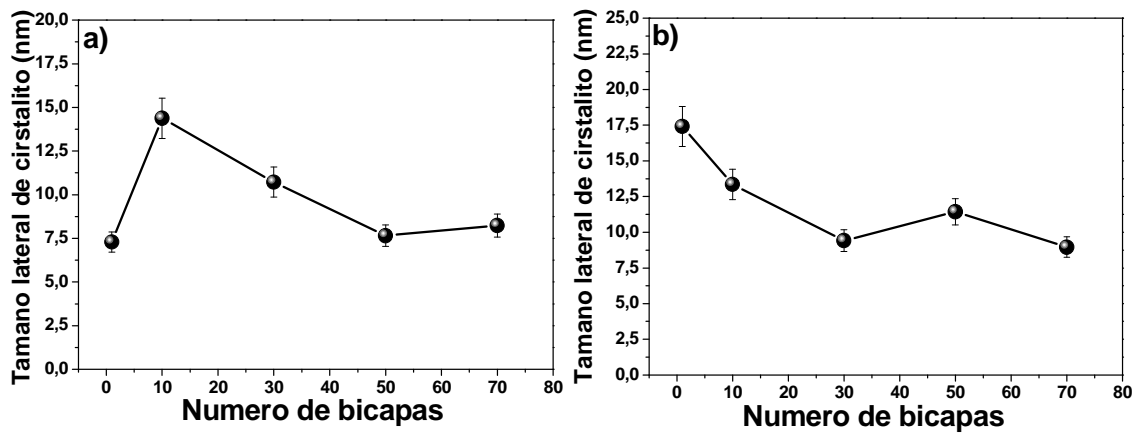


Figura 6.7. Variación de del ancho a la mitad de la altura del pico en función del número de bicapas, a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) 8YSZ

6.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS)

Para obtener información semi-cuantitativa de la composición química de los recubrimientos de [8YSZ/ α -Al₂O₃] se realizó la caracterización por medio de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) en sección transversal del recubrimiento con n = 1 bicapa (figura 6.8). En donde, para los % en peso de los elementos (tabla 6.3) que se obtienen de la intensidad de los picos de los espectros de EDS, se determina que en la imagen basada en la escala de grises, donde el contraste más claro corresponde a la capa de 8YSZ y el contraste más oscuro corresponde a la capa de α -Al₂O₃ la cual es la capa externa. Dicha variación de contraste obedece a la diferencia en la densidad electrónica entre ambos materiales, pudiéndose por lo tanto comprobar que el recubrimiento depositado tiene la configuración [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n tal como ha sido planteado.

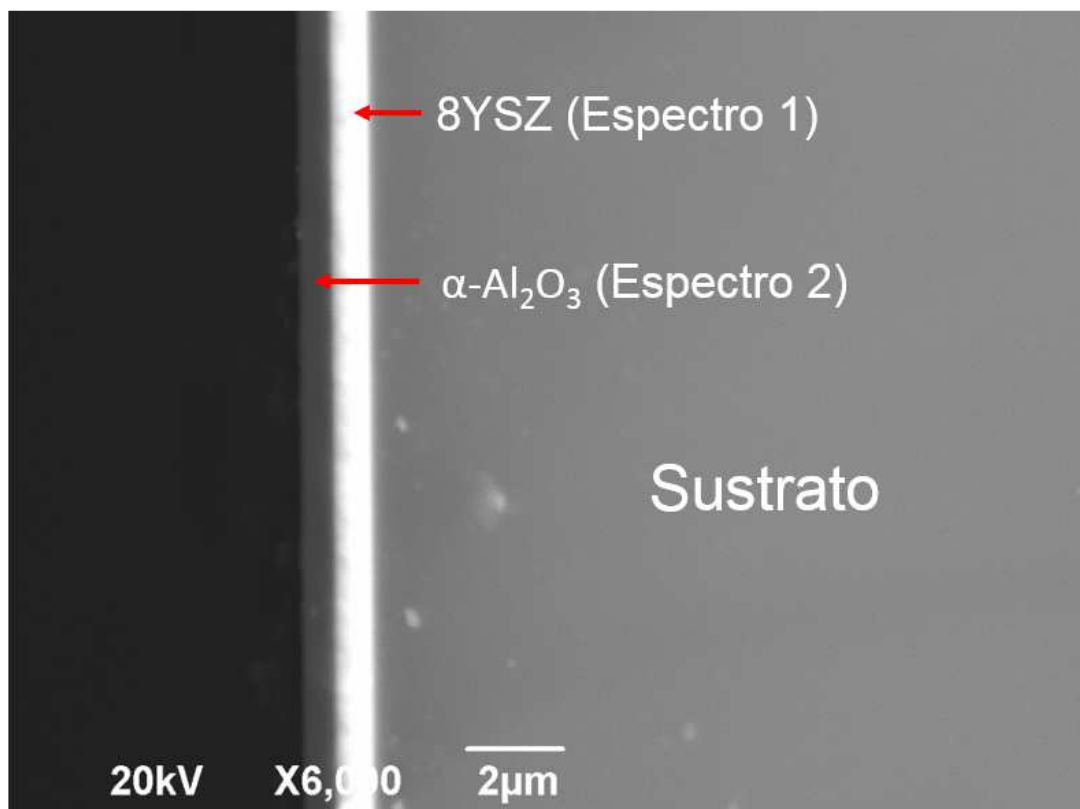


Figura 6.8. Micrografía SEM en sección transversal del recubrimiento con n = 1 bicapa a partir de los cuales se toman los espectros de EDS.

Tabla 6.3. Composición química superficial de recubrimientos [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n.

Composición química (at. %)		
Elemento	Espectro 1	Espectro 2
Zr ⁴⁺	52.2 ±0.6	19.1 ±0.3
Y ³⁺	0.9 ±0.2	3.0 ±0.1
O ²⁻	41.6 ±0.6	56.8 ±0.4
Al ³⁺	5.3 ±0.1	21.1 ±0.2

Dado que la estabilización de la fase tetragonal de la ZrO₂ obedece a un mecanismo de sustitución de iones de Zr⁴⁺ por Y³⁺, tendremos que a medida que se incrementa el contenido de Y₂O₃ disminuye el contenido de Zr⁴⁺, por lo cual podremos afirmar que el recubrimiento es una solución sólida de la forma Zr_{1-x}Y_xO. El contenido de Itrio (Y³⁺) será entonces [124]:

$$(6.4) \quad x_Y = \frac{Y_{atom(\%)}}{Zr_{atom(\%)} + Y_{atom(\%)}}$$

Para el oxígeno el contenido está dado por:

$$(6.5) \quad x_O = \frac{O_{atom(\%)}}{Zr_{atom(\%)} + Y_{atom(\%)}}$$

De esta manera se determina la relación estequiométrica de las capas de 8YSZ en el recubrimiento tipo multicapa [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n, la cual se compara en la tabla 6.4 con la estequiometría de una muestra de polvo de 8YSZ según el archivo internacional de indexación JCPDF 01-083-0113.

Tabla 6.4. Composición química de la muestra en polvo de 8YSZ vs recubrimiento [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n

Composición química (at. %)	
Muestra en polvo 8YSZ	Recubrimiento [8YSZ/ α -Al ₂ O ₃] _n
Zr _{0.963} Y _{0.037} O _{1.982}	Zr _{1.026} Y _{0.038} O _{0.818}

6.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para observar la morfología de los recubrimientos tipo multicapa de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ se utiliza la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se aplicó un voltaje de aceleración de 20 keV al filamento de tungsteno en el modo de electrones retrodispersados.

En la figura 6.9 se evidencian las micrografías superficiales de los recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ a diferentes números de bicapas depositados sobre Silicio. En las micrografías se observa la homogeneidad y uniformidad de los recubrimientos y se aprecia un bajo nivel de imperfecciones, poros o microgrietas acompañada de una baja rugosidad superficial que se determinó cuantitativamente mediante la técnica de AFM.

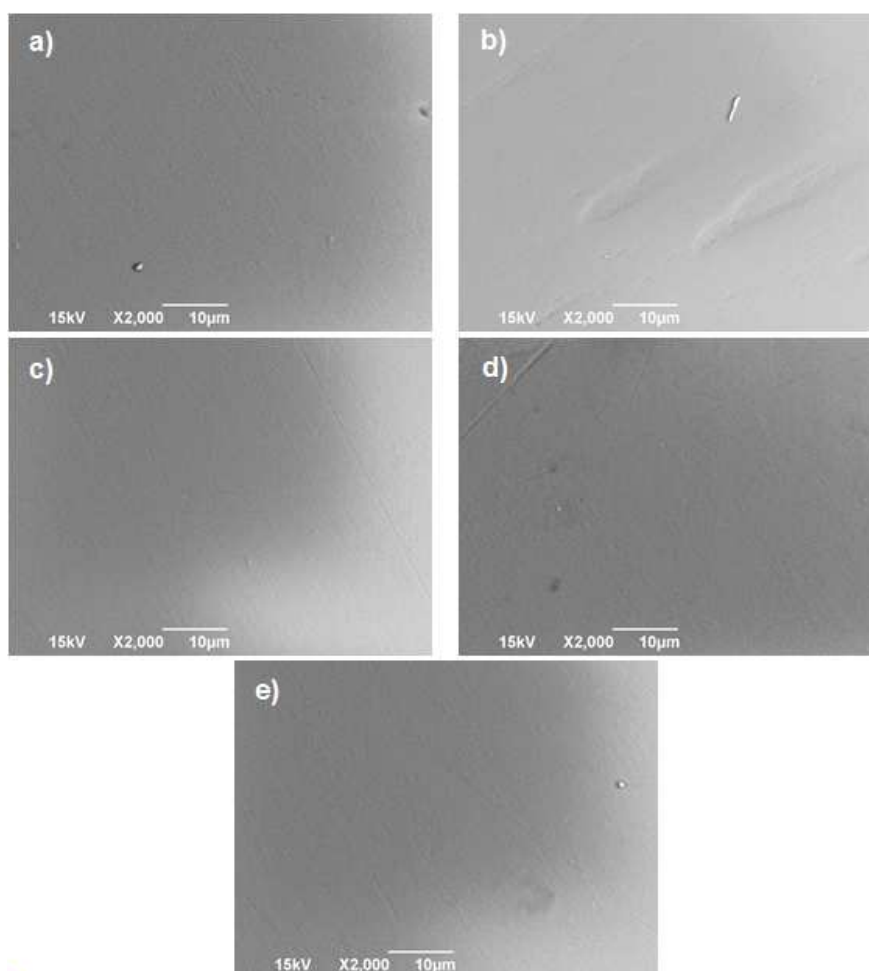


Figura 6.9. Micrografías SEM superficiales de los recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ para diferentes números de bicapas: a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$ y e) $n = 70$.

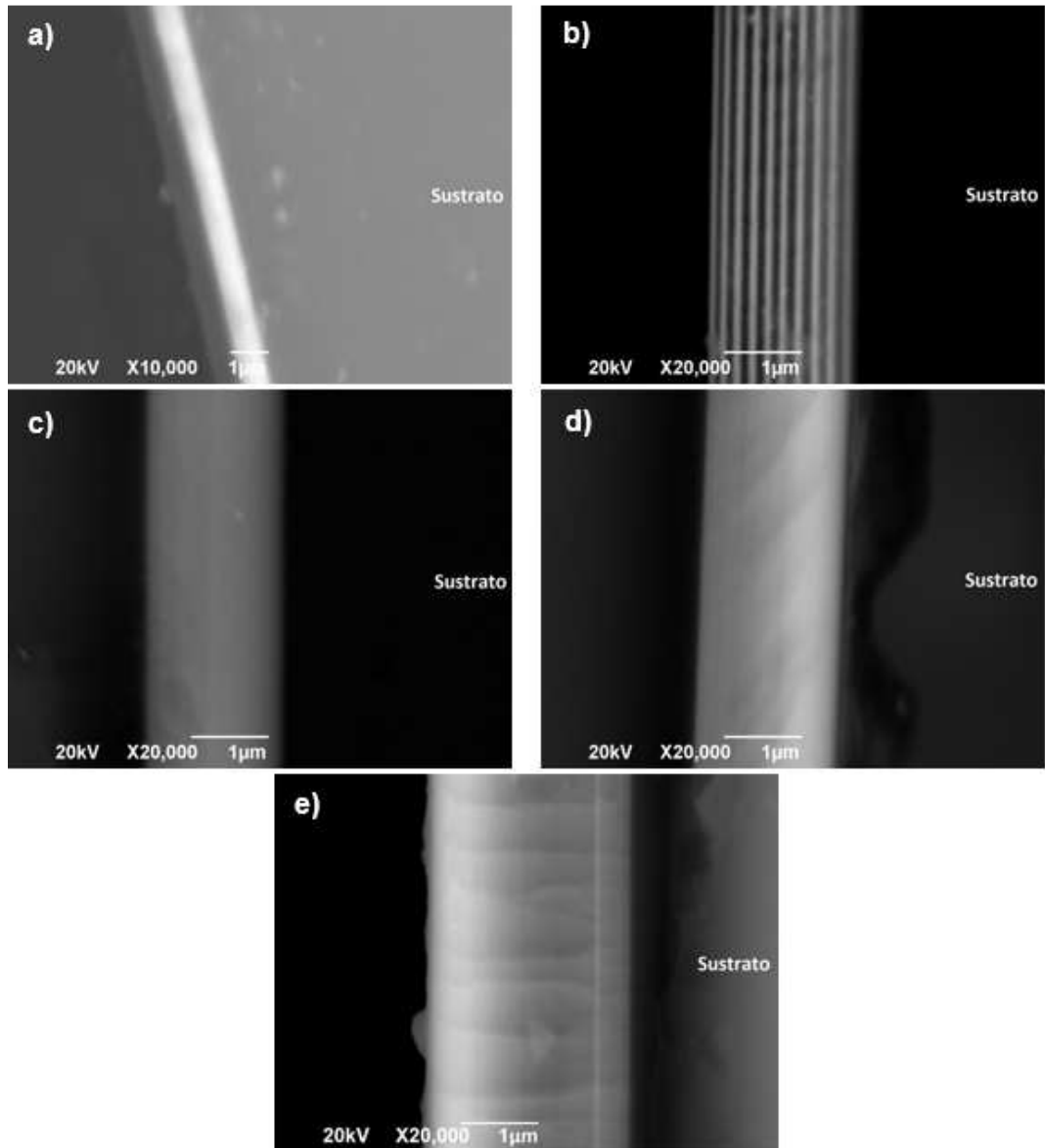


Figura 6.10. Micrografías SEM en sección transversal transversal de recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ para diferentes números de bicapas: a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$ y e) $n = 70$.

Con el fin de evidenciar el recubrimiento tipo multicapa de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ se realizaron micrografías SEM de la sección transversal, que son presentadas en la figura 6.10, donde el cambio de contraste indica la variación de composición química de una capa a otra, evidenciando la correcta reproducción de la unidad de repetición $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$, que como se mencionó en la sección 6.2, el contraste más claro corresponde a la capa de 8YSZ y el contraste más oscuro corresponde a la capa de $\alpha-Al_2O_3$.

Los espesores de cada bicapa son uniformes en los diferentes sistemas de multicapas, presentando continuidad a lo largo de la sección transversal. Dada la resolución del microscopio electrónico de barrido usado, solo hasta el recubrimiento de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con $n = 10$, se logran “ver” con suficiente contraste las diferentes capas, ya que con el aumento del número de bicapas dejando el espesor total constante en alrededor de $1.8 \mu\text{m}$ (Figura 6.11), la periodicidad disminuye paulatinamente en $\lambda = 1.8 \mu\text{m}$, $\lambda = 180 \text{ nm}$, $\lambda = 60 \text{ nm}$, $\lambda = 36 \text{ nm}$ y $\lambda = 26 \text{ nm}$. , para $n=1, 10, 30, 50, 70$ bicapas, respectivamente.

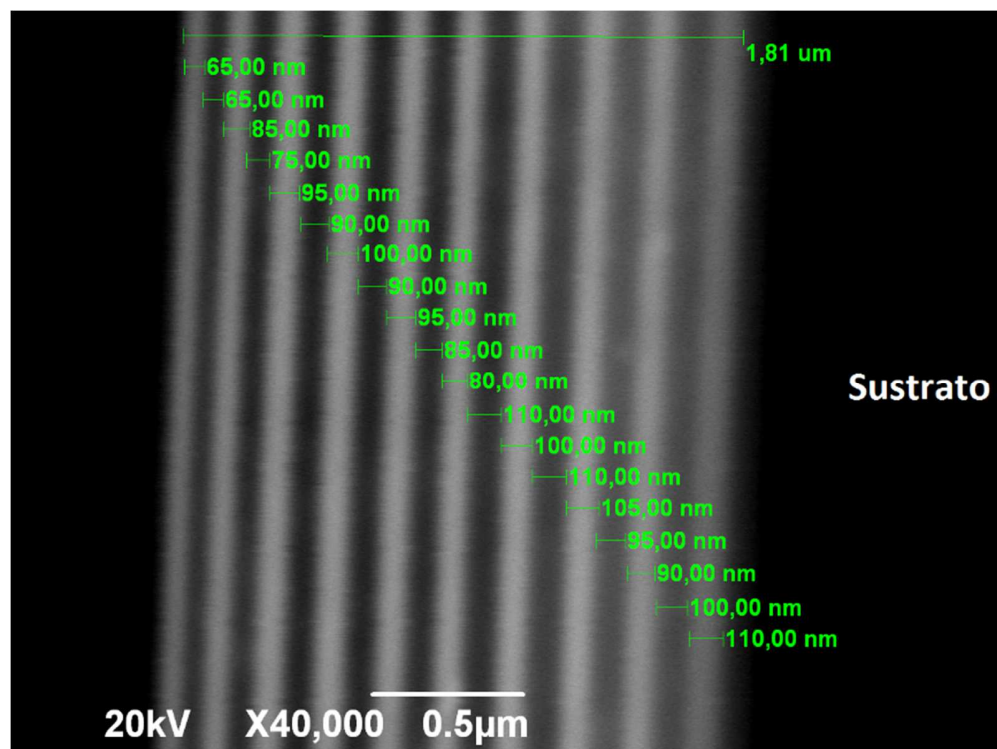


Figura 6.11. Espesores de las diferentes capas del recubrimiento de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con $n = 10$.

Finalmente se puede establecer, que los recubrimientos tienen un alto grado de homogeneidad y un nivel de porosidad bajo, debido a que durante el crecimiento, el continuo bombardeo de iones energéticos de Argón aumenta la movilidad de los átomos adsorbidos sobre la superficie del sustrato resultando en estructuras más compactas y densas [12].

6.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La caracterización morfológica de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ depositados sobre acero AISI 304 se realizó mediante AFM, sobre un área de $3\ \mu m \times 3\ \mu m$, en modo de no contacto. Posteriormente las imágenes fueron procesadas mediante el software *WSxM* [109]

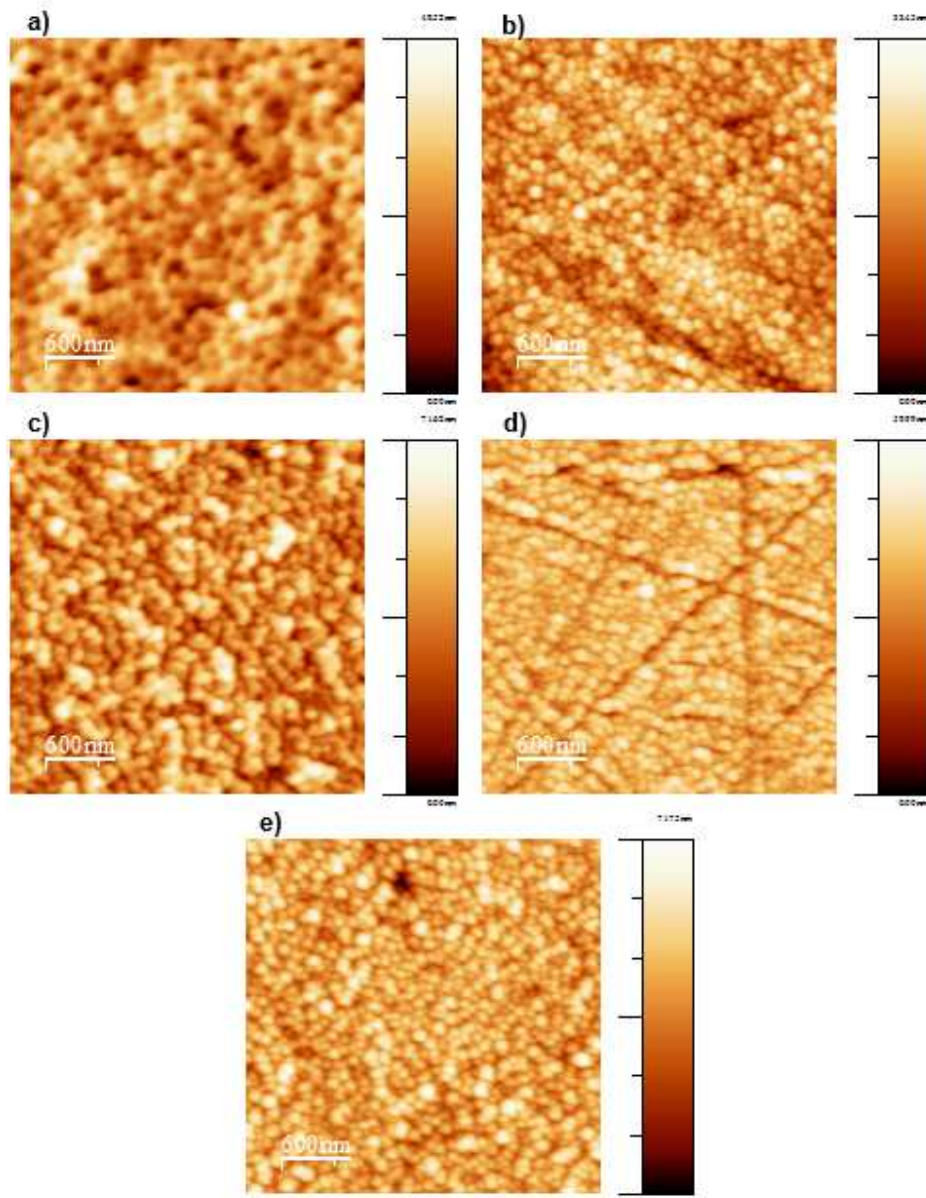


Figura 6.12. Imágenes AFM recubrimientos tipo multicapa de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$: a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$ y e) $n = 70$ bicapas, a un tamaño de $3\ \mu m \times 3\ \mu m$.

Las imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos en la figura 6.12 muestran una morfología de granos circulares. Se evidencia que a medida que aumenta el número de bicapas de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ se presenta una mayor homogeneidad de la superficie de los recubrimientos, que es atribuido al alto bombardeo de iones de Ar^+ en el proceso de deposición por pulverización catódica, que modifica la morfología superficial del recubrimiento por el aumento de la energía de los átomos adsorbidos en la superficie del sustrato, generando un gran número de sitios de nucleación que conducen a una reducción del tamaño de grano, una disminución de la rugosidad de la superficie total, además de un incremento de la densidad de la película [103]. Una superficie suave y con homogeneidad en la composición pueden ayudar a disminuir la susceptibilidad a la corrosión cuando estos recubrimientos son expuestos ambientes agresivos [125].

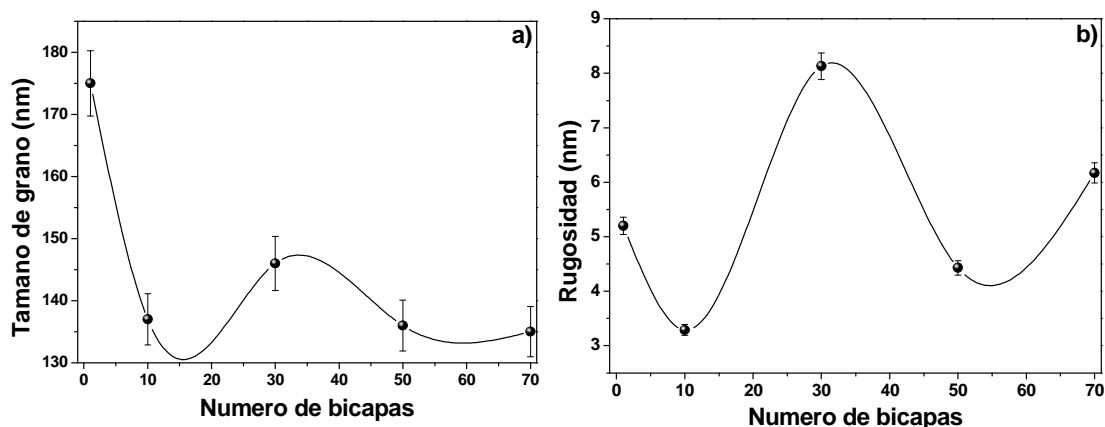


Figura 6.13. Influencia del número de bicapas sobre a) el tamaño de grano y b) la rugosidad de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ sobre sustratos de acero AISI 304.

Usando los resultados obtenidos de las imágenes de AFM de $3 \mu m$, en la figura 6.13 se establece una relación para la rugosidad y el tamaño de grano de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ crecidos como función del número de bicapas, y permite determinar que el tamaño de grano presentan una tendencia a disminuir (en un 23% aproximadamente) al aumentar el número de bicapas de $n = 1$ a $n = 70$, mientras que el comportamiento de la rugosidad no evidencia una tendencia clara, como se esperaría dado que al aumentar el número de bicapas manteniendo el espesor constante, se limita el crecimiento y nucleación de los granos, lo que conlleva a una reducción de las crestas superficiales o rugosidad [126].

Entonces, análisis se complementó con parámetros obtenidos mediante el software RUGOS [127], que utiliza una aproximación fractal al estudio morfológico superficial, de manera que es posible determinar la rugosidad de forma más precisa (σ_{SAT}) y además permite determinar parámetros que caracterizan la dinámica de crecimiento estructural como lo son el exponente de rugosidad α y la longitud de correlación lateral, $\xi_{//}$.

Para validar el modelo fractal realizamos un estudio comparativo donde se calcularon los parámetros mencionados a diferentes tamaños de ventana de 0.5 μm , 1 μm , 2 μm , 3 μm y 5 μm para los recubrimientos de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$, (figura 6.14 y 6.15), depositados sobre sustratos de silicio monocristalino con orientación preferencial (100).

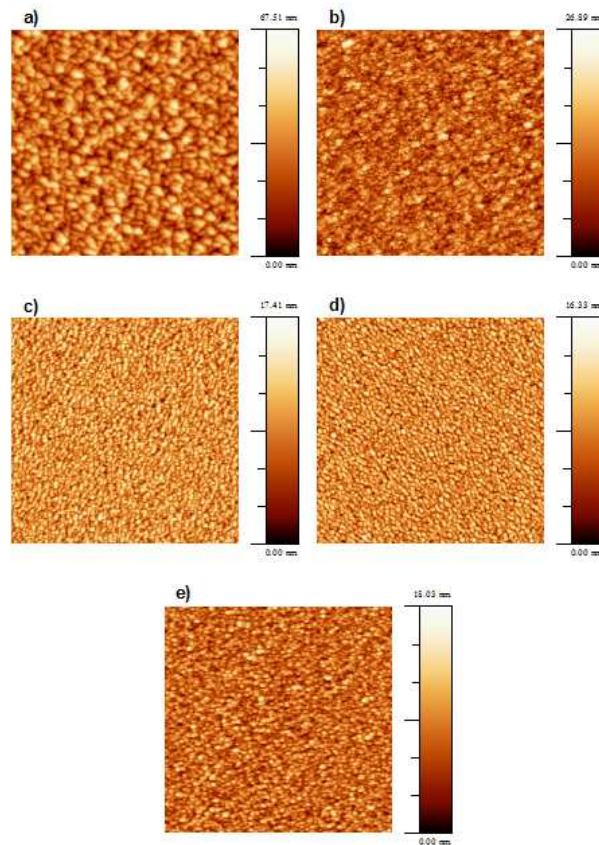


Figura 6.14. Imágenes de AFM del recubrimiento $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ a) $n = 1$, b) $n = 10$, c) $n = 30$, d) $n = 50$, e) $n = 70$ a un tamaño de ventana de 5 x 5 μm

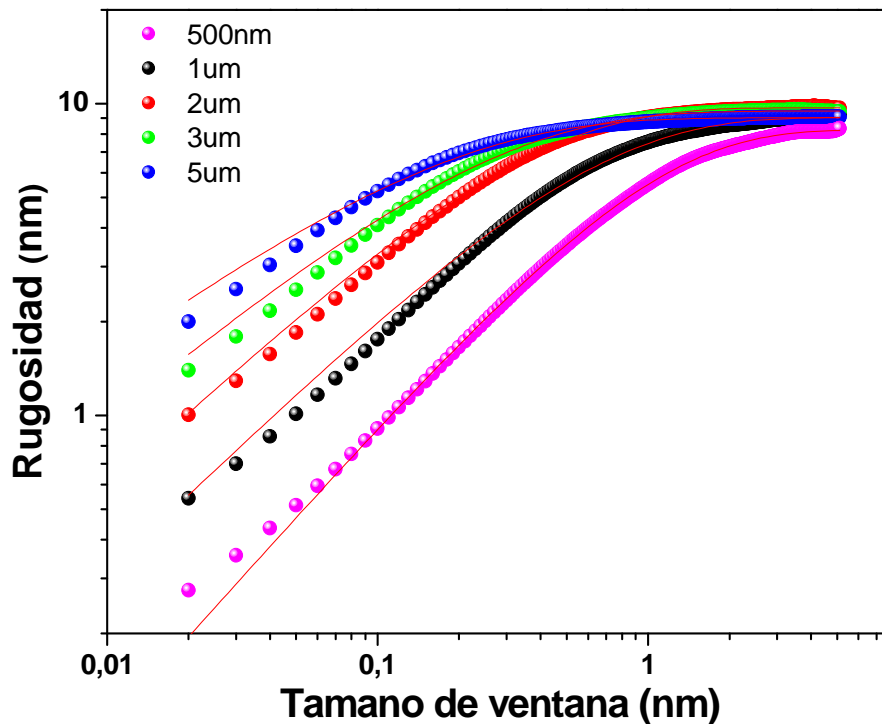


Figura 6.15. Curva de rugosidad en función del tamaño de ventana para imágenes del recubrimiento de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ $n = 1$.

Para cada una de estas imágenes se determinó el valor de rugosidad de saturación σ_{SAT} , longitud de correlación ξ_l , y exponente de rugosidad α , como parámetros determinados estadísticamente y que caracterizan la morfología superficial de las películas [128], en función del número de bicapa n .

Dichos parámetros para los recubrimientos $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con diferente número de bicapa están consignados en la tabla 6.5 donde se observa que los valores de rugosidad saturada no presentan grandes variaciones para las medidas realizadas a cada bicapa, como se confirma en la figura 6.16. Esto indica que se presenta una independencia de la rugosidad superficial con el tamaño de ventana en el que se realizó la medición, lo que indica que se tiene un crecimiento superficial fractal, y que evidentemente la rugosidad disminuye conforme aumenta el número de capas [126], comportamiento que no se observó en las muestras crecidas sobre sustrato de acero AISI 304, posiblemente debido a la influencia de la rugosidad superficial del sustrato debido al proceso de pulido del mismo.

Tabla 6.5. Cuadro comparativo de la rugosidad de saturación σ_{SAT} , longitud de correlación ξ_{II} , y exponente de rugosidad α , para los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con diferente número de bicapa y tamaño de ventana

Tamaño de ventana	Variable	n = 1	n = 10	n = 30	n = 50	n = 70
500 nm	σ_{SAT}	8.25	2.96	2.87	1.96	2.38
	ξ_{II}	0.90	0.67	0.34	0.42	0.60
	α	0.98	0.94	0.89	0.89	0.86
1 μm	σ_{SAT}	9.05	2.96	2.85	2.07	--
	ξ_{II}	0.52	0.37	0.18	0.22	--
	α	0.85	0.72	0.77	0.79	--
2 μm	σ_{SAT}	9.72	3.23	2.34	1.98	1.70
	ξ_{II}	0.29	0.22	0.10	0.11	0.20
	α	0.82	0.67	0.68	0.70	0.70
3 μm	σ_{SAT}	9.48	3.28	2.24	2.14	1.83
	ξ_{II}	0.20	0.14	0.06	0.07	0.12
	α	0.74	0.62	0.61	0.64	0.62
5 μm	σ_{SAT}	9.02	3.26	2.02	1.88	1.63
	ξ_{II}	0,12	0,10	0,04	0,04	0,07
	α	0,66	0,58	0,52	0,55	0,57

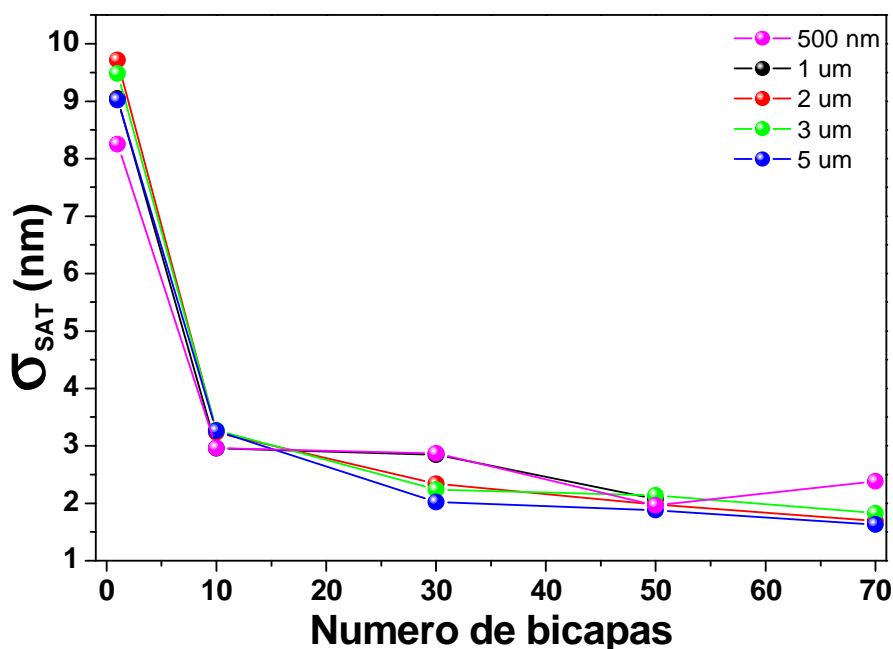


Figura 6.16 Variación de la rugosidad de saturación, σ_{SAT} , con el número de bicapas de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$

Los valores de la longitud de correlación lateral, $\xi_{||}$, (Figura 6.17), muestran una tendencia a la disminución conforme aumenta el tamaño de ventana similar para todas las bicapas, , posiblemente debido a que con el aumento del número de bicapas en el recubrimiento de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ se genere una película más uniforme donde los granos se encuentran mejor distribuidos en la superficie disminuyendo la distancia de $\xi_{||}$ y posiblemente un recubrimiento más denso y uniforme.

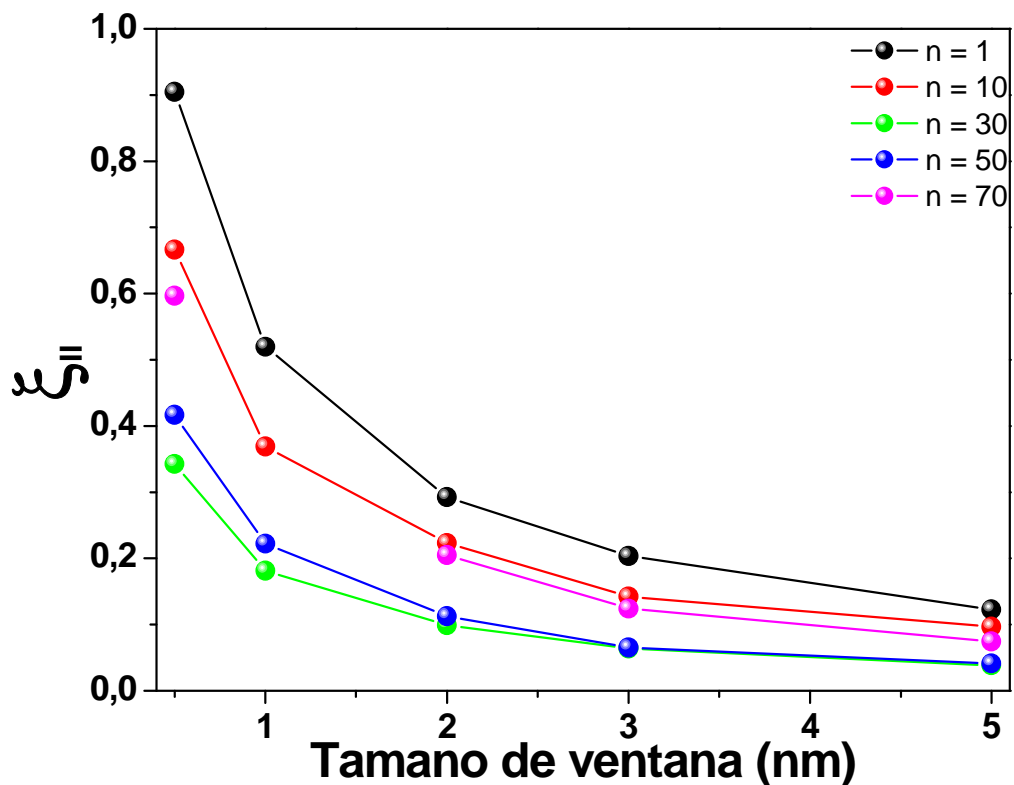


Figura 6.17 Variación de la longitud de correlación lateral, $\xi_{||}$, con el tamaño de ventana para los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ a diferente número de bicapas

Por otro lado en la figura 6.18 se observa que el comportamiento del exponente de rugosidad, α , para todos los recubrimientos depositados tiende, a disminuir con el aumento del tamaño de ventana, acercándose valor asociado a un proceso de crecimiento aleatorio con relajación superficial (0.5) [129], por lo cual a mayor tamaño de ventana tengo un comportamiento más aleatorio, que me indica que el recubrimiento esta uniformemente distribuido.

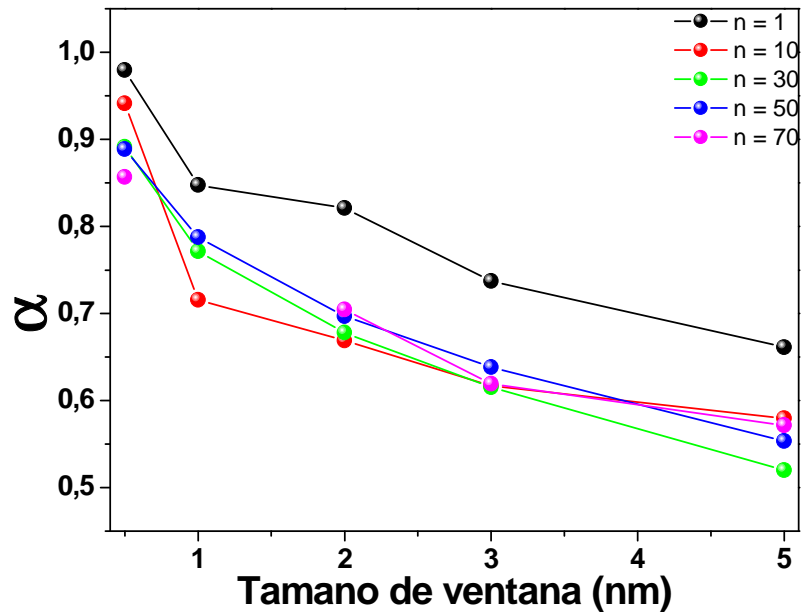


Figura 6.18 Variación de la coeficiente de rugosidad, α , con el tamaño de ventana para los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ con diferente número de bicapas.

6.5. EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

La evaluación del comportamiento frente a la corrosión a altas temperaturas de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ depositados sobre acero AISI 304 se realizó mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas potencia dinámicas Tafel, durante la exposición a sales de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y sulfato de sodio (Na_2SO_4), acorde a lo expuesto en la sección 5.3.4.2.

Los diagramas de Nyquist (impedancia imaginaria (Z_{imag}) vs. Impedancia real (Z_{real})) para los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ y para el sustrato de acero AISI 304, a las temperaturas de ensayo de 600, 650 y 700 °C se muestran en la figura 6.19. Se puede observar que se presentan diferentes comportamientos dependientes de la temperatura, tanto para el acero, que presenta un semicírculo completo, como para los recubrimientos depositados que presentan un semicírculo abierto, que indica un comportamiento no pasivo para el primer caso y uno pasivante en el segundo, dado el recubrimiento depositado y que puede estar relacionado al punto de fusión de la mezcla de las sales utilizadas (figura 6.20), y dado que a mayor temperatura el transporte de especies iónicas es mayor.

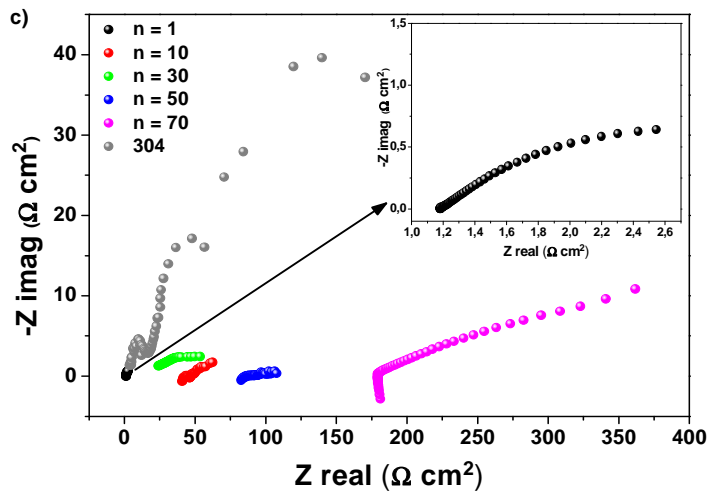
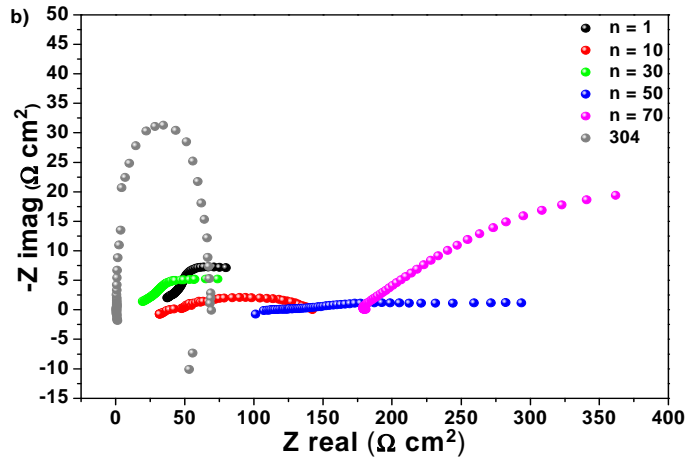
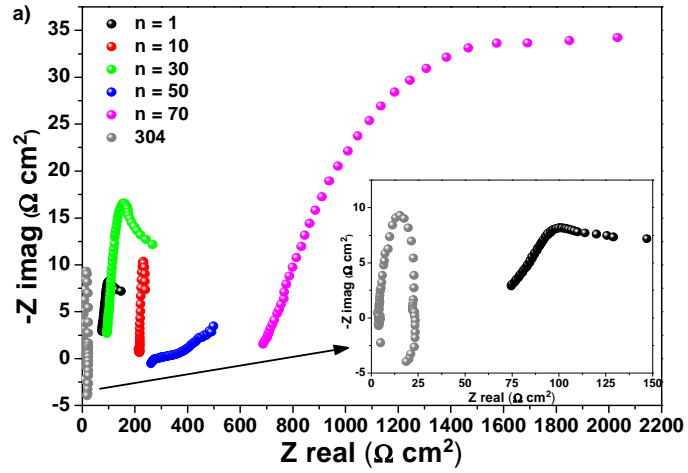


Figura 6.19. Diagramas de Nyquist obtenidos para recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ sobre acero AISI 304 a una temperatura de ensayo de a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C

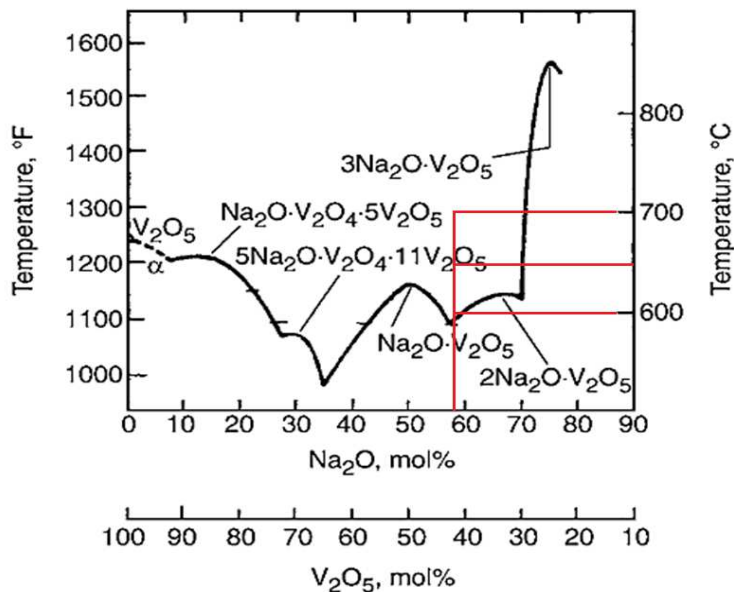


Figura 6.20. Diagrama de fases del sistema $V_2O_5 - Na_2O$ mostrando la composición y las temperaturas del ensayo de corrosión a altas temperaturas.

La interpretación del espectro de impedancias resultante, requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado, denominado circuito equivalente, que se ajuste a los datos experimentales (figura 6.21). Para el caso de las muestras de acero AISI 304, y los recubrimientos de $n=1$ y $n=30$ ensayados a $700^\circ C$, así como los recubrimientos de $n=10$ y $n=70$ ensayados a una temperatura de $600^\circ C$, se trabajó con el circuito equivalente de la figura 6.21 a, para las muestras restantes se trabajó con el circuito equivalente de la figura 6.21 b. A través de este modelo los datos obtenidos proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa [130]. Generalmente, el circuito equivalente para recubrimientos TBC, obtenidos por técnicas de deposición como APS y EB-PVD consiste de elementos de fase de un capacitor ideal, esto debido a que factores como la rugosidad superficial de la YSZ, la rugosidad interfacial de la capa de unión y la forma y distribución de los poros, generan una dispersión en la frecuencia debido a que la distribución de la densidad de corriente no es uniforme [110]. Sin embargo, en un sistema de baja dimensión, los espesores de la capa superior y la capa de unión se reducen, es decir que el tamaño de los poros y la rugosidad de la superficie presentan escala nanométrica, lo cual, disminuye significativamente la dispersión de la frecuencia del sistema.

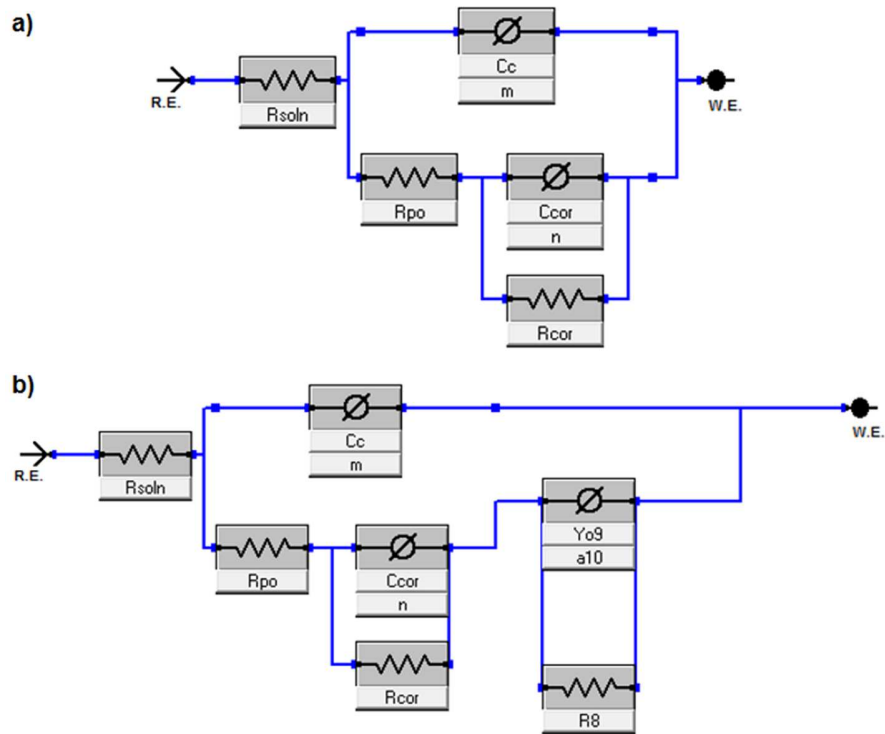


Figura 6.21. Circuitos equivalente usados para el ajuste de los datos de impedancia para a) el acero AISI 304, recubrimientos $n=1$ y $n=30$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, $n=10$ y $n=70$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; y b) para los recubrimientos restantes.

Por lo tanto, para identificar los elementos de fase del circuito equivalente para los recubrimientos tipo multicapas depositados (figura 6.21), se tuvo en cuenta los resultados de la morfología superficial obtenidos por la técnica AFM (sección 6.4), donde se evidenció que los recubrimientos tipo multicapa cuentan con una distribución uniforme, mayor densidad y menor rugosidad de la superficie conforme aumenta el número de bicapas. Además, teniendo en cuenta el bajo espesor de los recubrimientos de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$, se logró aproximar los elementos del circuito equivalente a elementos de fase constante o CPE en este caso denominados: C_{cor} y C_c , para considerar las dos constantes del tiempo de relajación. Los elementos $C_{\text{cor}}\text{-}R_{\text{cor}}$, predominan en frecuencias altas y son característicos de la película pasiva formada o de las propiedades dieléctricas de la interfaz solución/recubrimiento; mientras que la pareja $C_c\text{-}R_{\text{po}}$, predomina en frecuencias bajas, y es particular del proceso de corrosión del sustrato/recubrimiento. Para el ajuste de los datos experimentales se emplearon los modelos de circuito equivalente con los elementos de fase constante presentados en la figura 6.21 en donde (*RE*) corresponde al electrodo

de referencia, (R_{soln}) la resistencia electrolítica, (R_{corr}) la resistencia entre la solución y el recubrimiento, (R_{po}) resistencia a la polarización, (C_{cor}) capacitancia entre la solución y el recubrimiento, (n) el coeficiente exponencial (exponente CPE- C_{cor}), (C_c) la capacitancia entre recubrimiento y el metal (C_{dl}), (m) coeficiente exponencial (exponente CPE- C_c), y (WE) el electrodo de trabajo.

A partir del circuito equivalente y los diagramas de *Nyquist* (Figuras 6.19 y 6.21), se estimaron los valores los parámetros de impedancia del circuito que se presentan en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Parámetros obtenidos del procedimiento de ajuste de los datos de impedancia para las curvas de EIS de los recubrimientos de $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ sobre acero AISI 304 a diferentes temperaturas de ensayo y con la variación del número de bicapas.

Muestra	Temp (°C)	R_{soln} (Ω)	R_{cor} (Ω)	R_{po} (Ω)	C_{cor}	n	C_c	m	Y_{o_8}	a_9	R_{10} (Ω)
AISI 304	600	210.30	432.50	26.60	1.140E-03	0.84	2.34E-06	0.93	--	--	--
	650	215.40	215.40	61.60	2.140E-03	0.72	2.04E-05	0.72	--	--	--
	700	258.90	376.90	113.90	1.574E-03	0.52	4.09E-06	0.85	--	--	--
n = 1	600	35.34	81.08	17.53	5.47E-03	0.25	3.25E-09	0.06	1.64E-02	0.01	18.57
	650	20.30	43.92	7.45	1.14E-02	0.16	1.83E-10	0.11	4.13E-02	0.46	25.14
	700	7.53	3.09	42.90	5.54E-01	0.51	3.78E-05	0.05	--	--	--
n = 10	600	7.75	26.29	212.20	2.19E-02	0.84	2.66E-05	0.13	--	--	--
	650	33.95	8.78E-03	1.95	2.34E-06	0.79	3.59E-07	0.19	4.29E-02	0.12	153.40
	700	0.02	0.67	0.26	2.33E-07	0.25	3.93E-05	0.22	1.09E-03	0.43	103.90
n = 30	600	68.04	1.13E-05	24.23	8.94E-07	0.21	1.76E-05	0.02	3.02E-03	0.34	121.50
	650	0.54	0.16	16.41	1.91E-05	0.21	7.51E-06	0.02	1.84E-02	0.19	68.29
	700	7.81	53.98	7.98	2.55E-02	0.12	7.10E-08	0.29	--	--	--
n = 50	600	102.90	60.78	180.10	8.57E-02	0.09	2.57E-09	0.10	5.36E-02	0.18	1323.54
	650	0.42	16.55	0.45	7.6E-10	0.15	1.91E-10	0.54	2.82E-02	0.11	256.20
	700	15.73	4.52E-04	11.83	1.73E-11	0.11	3.04E-05	0.01	4.63E-02	0.23	90.36
n = 70	600	17.82	50.13	521.90	7.71E-07	0.15	4.49E-01	0.51	--	--	--
	650	23.83	46.90	697.50	6.81E-06	0.56	1.96E-03	0.21	5.26E-02	0.50	3172.30
	700	72.10	109.40	1119.00	1.12	1.12	6.14E-03	1.00	2.19E-01	0.03	5410.00

Los valores calculados de resistencia a la polarización R_p para las diferentes temperaturas de ensayo con respecto al número de bicapas se muestran en la figura 6.22. Se aprecia que el recubrimiento con mayor número de multicapas ($n = 70$) presenta un incremento significativo respecto a los otros recubrimientos con menor número de bicapas, comportamiento que se mantiene para los ensayos a las tres temperaturas. Esta tendencia

en el incremento de los valores de R_p , puede ser atribuida como se explicó en estudio morfológico (secciones 6.3 y 6.4), a factores como la microestructura densa y homogénea de los recubrimientos tipo multicapas que inhibe la inclusión dentro del recubrimiento de las sales fundidas que actúan como electrolito, y al efecto del espesor del recubrimiento.

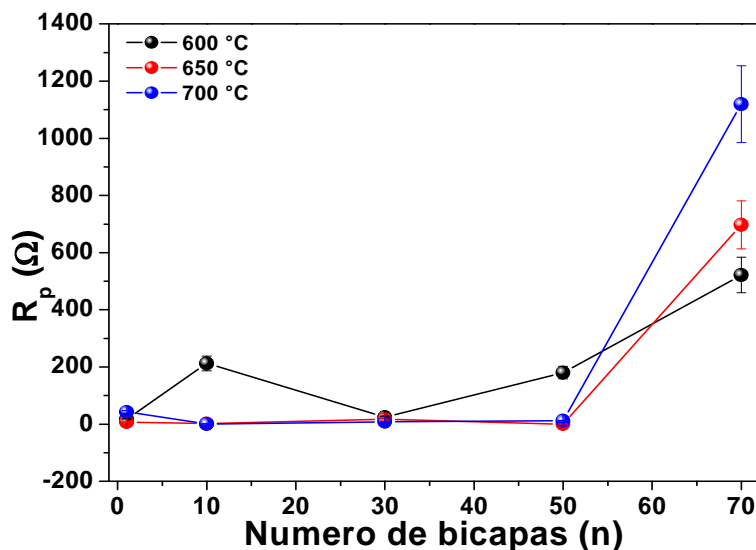


Figura 6.22. Resistencia a la polarización de los recubrimientos $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ a las tres temperaturas de ensayo en función del número de bicapas.

Adicional, y para obtener mayor información acerca del comportamiento electroquímico del material, se muestran en la figura 6.23, las curvas de polarización de los recubrimientos $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ y del sustrato de acero AISI 304 a las tres temperaturas trabajadas, las cuales resultan de graficar el potencial de corrosión en función de la densidad de corriente. Los parámetros encontrados en las curvas de polarización (pendientes anódica y catódica) permiten hacer uso de la ecuación de Stern-Geary para encontrar las densidades de corriente de corrosión y velocidades de corrosión de los recubrimientos tipo multicapas.

Al realizar la comparación de las curvas de polarización de los diferentes recubrimientos con el material base en el sistema estudiado, se observa que los recubrimientos generan un desplazamiento de las curvas hacia valores más bajos de la densidad de corriente y potenciales más nobles que los observados para el sustrato de acero AISI 304. Este comportamiento está relacionado al incremento en el número de bicapas (n), mostrando que un aumento del número de bicapas se mejora la respuesta del recubrimiento frente a los efectos de la corrosión a alta temperatura.

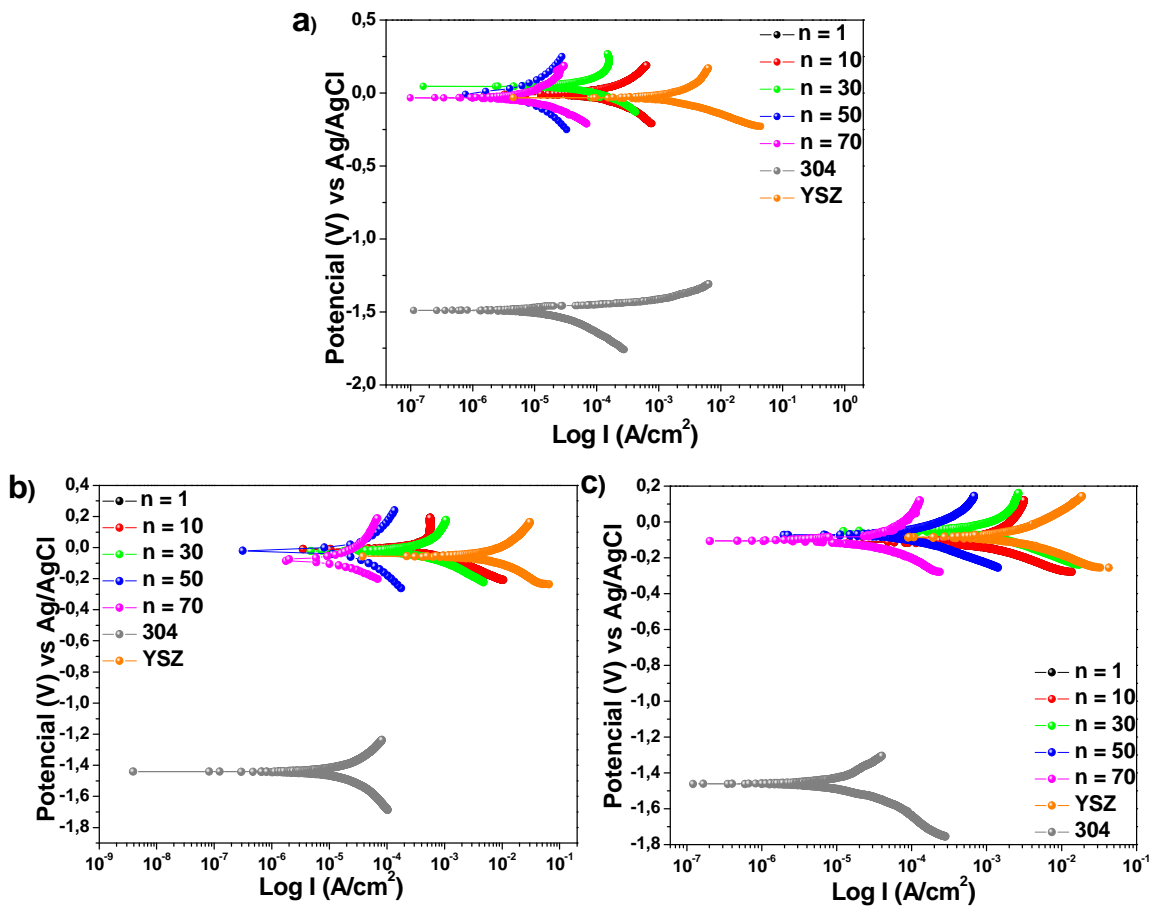


Figura 6.23. Curvas de polarización Tafel del sustrato de acero 304 y de los recubrimientos $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con diferente número de bicapas a una temperatura de ensayo de a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C

De la misma forma, al comparar el comportamiento que presentan los recubrimientos en multicapa de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ frente al recubrimiento tipo monocapa de YSZ (figura 6.24), a las tres temperaturas estudiadas, se puede apreciar que, conforme aumenta el número de bicapas se genera un desplazamiento de las curvas hacia valores más bajos de la densidad de corriente y potenciales más nobles que los observados para el recubrimiento tipo monocapa. Este comportamiento está relacionado a la presencia de las capas de alúmina en su fase alfa y al incremento en el número de bicapas (n) en los recubrimientos. Por lo tanto, la reducción del intercambio electrolítico al incrementar el número de bicapas, puede ser atribuida a la restricción que ofrecen las interfaces a la difusión de iones, puesto que los cambios en el potencial electrónico por efecto de las interfaces reducen la posibilidad de

que los iones migren libremente hacia la superficie del sustrato incrementando el potencial electroquímico y mejorando la resistencia a la corrosión.

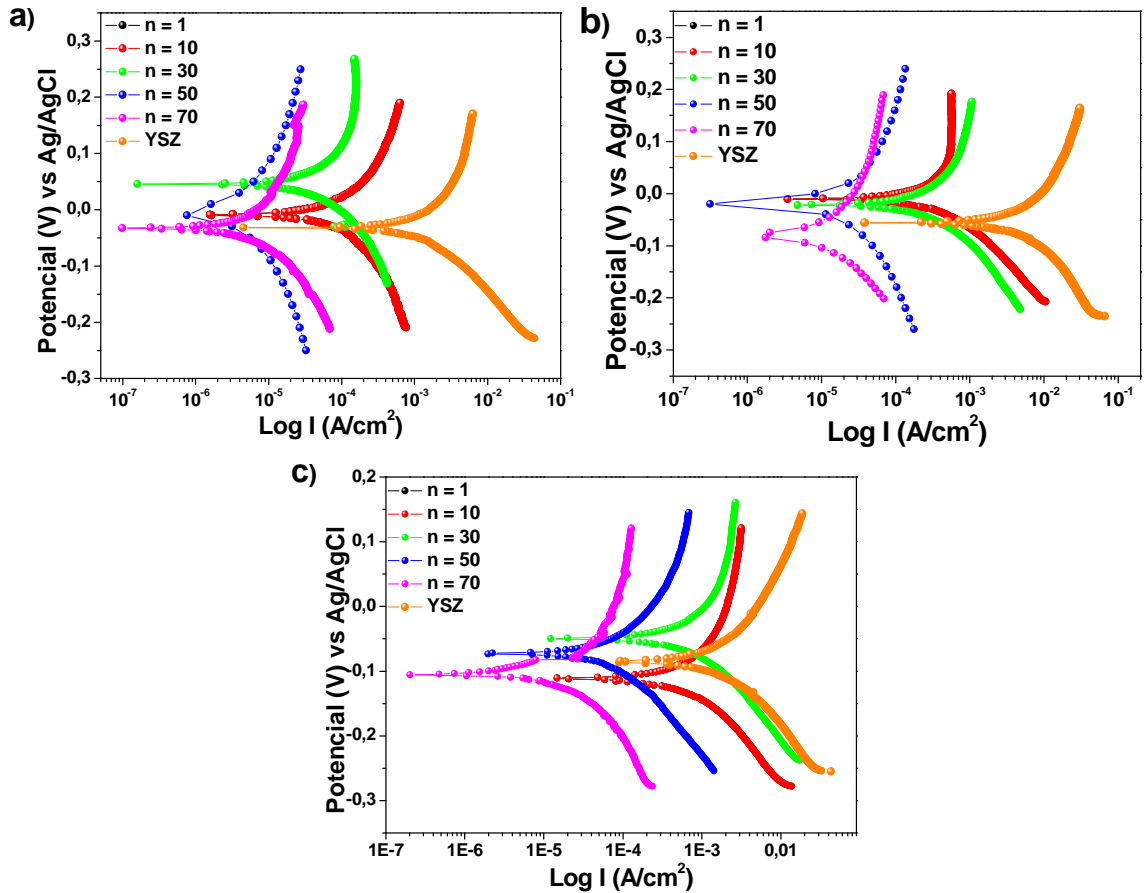


Figura 6.24. Curvas de polarización Tafel del recubrimiento monocapa de YSZ y de los recubrimientos $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con diferente número de bicapas y a una temperatura de ensayo de a) 600 °C, b) 650 °C y c) 700 °C

Usando los resultados de la técnica EIS y las curvas de polarización Tafel es posible calcular la velocidad de corrosión de los recubrimientos tipo multicapa de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ de acuerdo con el incremento en el número de bicapas. A partir de la ecuación de Stern – Geary [114] se calcula la intensidad de corriente y la velocidad de corrosión (ecuación 5.3 y 5.4).

$$(5.3) \quad i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,03 R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

$$(5.4) \quad \text{Velocidad de corrosión} = 0,13 (i_{corr}) \left(\frac{W_e}{\rho} \right)$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$), β_a , β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, ρ es la densidad del material de prueba en g/cm^3 , W_e es el equivalente electroquímico del peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, y 0.13 es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para dar la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy), cuando i_{corr} es expresada en $\mu A/m^2$, (Tabla 6.7)

Tabla 6.7. Resultados de la prueba potenciodinámica

Muestra	Temperatura (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	Velocidad de corrosión (mpy)
AISI 304	600	-1,48	18,75	85,34	-34,27	5,30
	650	-1,43	10,87	123,56	-87,16	3,08
	700	-1,45	6,62	26,37	-23,23	1,86
n = 1	600	-56,36	3790	42,04	-37,43	7,05
	650	-36,24	317,76	180,09	-102,18	89,71
	700	-109,01	17,28	110,84	-87,49	349,20
n = 10	600	-8,97	27,66	62,95	-51,49	6,29
	650	-10,50	65,50	64,22	-33,40	26,74
	700	-111,73	323,06	114,87	-79,17	131,87
n = 30	600	45,49	11,86	48,26	-46,50	0,48
	650	-21,57	100,65	91,42	-63,01	12,09
	700	-50,50	263,77	76,14	-54,07	107,67
n = 50	600	-3,62	5320	3,20	-1,53	0,17
	650	-20,50	7300	730,40	-518,60	2,98
	700	-73,10	32,38	66,43	-67,58	67,35
n = 70	600	-32,85	2,45	82,57	-68,41	0,02
	650	-82,02	3500	82,49	-60,44	0,38
	700	-104,97	158,79	31,66	-16,26	10,82

Al observar la gráfica del comportamiento de la velocidad de corrosión para las diferentes temperaturas de ensayo y en función del número de bicapas (figura 6.25), vemos se presenta una disminución de la velocidad de corrosión conforme aumenta el número de capas, comportamiento que está acorde con lo observado en los resultados de EIS.

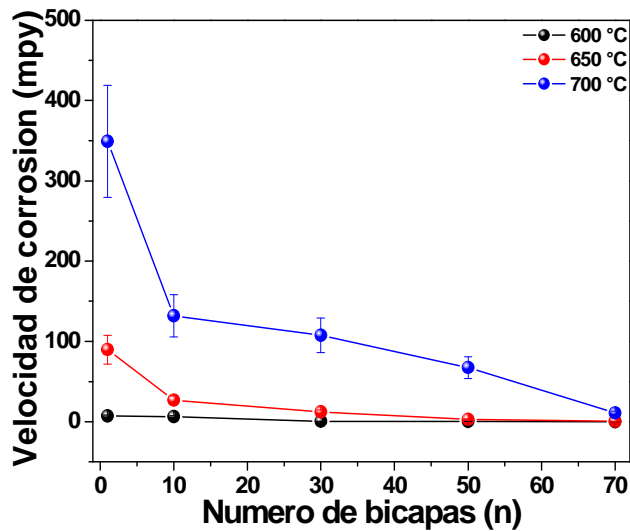


Figura 6.25. Velocidad de corrosión de los recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$, como función del número de bicapas.

Ahora como se sabe, el comportamiento a la corrosión no es sólo debido a las propiedades intrínsecas del recubrimiento, sino también es resultado de pequeños defectos estructurales, tales como poros y micro-grietas, formados durante la deposición. Con el desarrollo de las técnicas electroquímicas, es posible obtener, además del comportamiento a la corrosión, la porosidad (P) de los recubrimientos (ecuación 6.7). Bajo el supuesto de que el recubrimiento es más noble que el sustrato de acero, esto implica que la velocidad de corrosión del revestimiento es mucho menor en comparación con la velocidad de corrosión de acero, que es obviamente el caso se presenta. Con este objetivo se puede utilizar la ecuación empírica establecida por B. Matthes et al. para determinar la porosidad de los recubrimientos[131, 132]:

$$(6.7) \quad P(\%) = \left[\frac{R_{p,s}}{R_{p,f}} \right]$$

Donde $R_{p,s}$ es la resistencia a la polarización del sustrato, $R_{p,f}$ la resistencia a la polarización del sistema de recubrimiento de sustrato

Los valores calculados de porosidad a partir de la ecuación (6.7) se muestran como función del número de bicapas para los recubrimientos $[8YSZ/\alpha-Al_2O_3]_n$ en la figura 6.26. Se aprecia

que la porosidad tiene una tendencia a disminuir con el incremento del número de bicapas (n) para las tres temperaturas estudiadas, puesto como se observó en los resultados de AFM, a medida que aumenta el número de bicapas el tamaño de grano es menor, por lo tanto, hay más fronteras de grano generando una superficie más homogénea. Por otro lado, al incrementar el número de bicapas se presenta una relajación de esfuerzos mayor, ya que los rompimientos de simetría en las interfaces funcionan como sumideros de energía, que impiden la propagación de grietas a través del recubrimiento y por tanto reducen la porosidad.

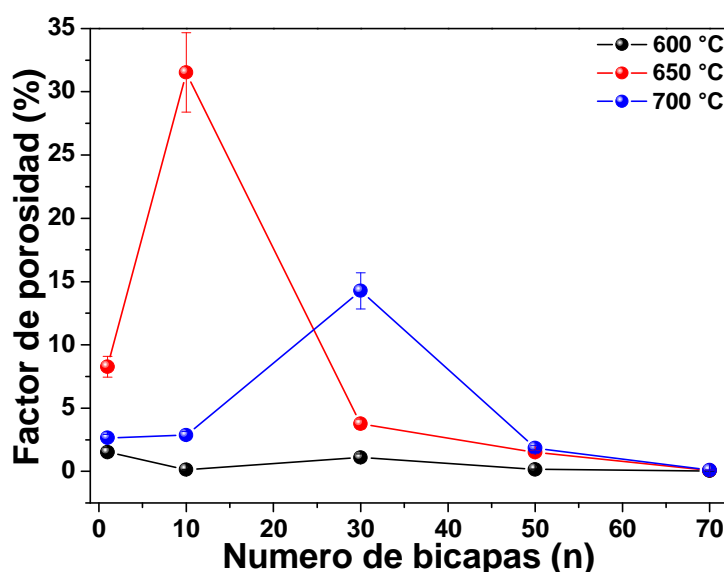


Figura 6.26. Factor de porosidad de los recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ en función del número de bicapas para las tres temperaturas de ensayo.

Análisis mediante (SEM) y (EDS) de la superficie después del ensayo de corrosión

Para estudiar en forma más detallada el daño superficial de los recubrimientos después de ser sometidos al ensayo de corrosión por sales fundidas, se emplea la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS). En las micrografías SEM (Figuras 6.27 – 6.29) evidencian el alto daño generado por las sales sobre los recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ y donde se incluyen también los recubrimientos tipo monocapa de Al_2O_3 y YSZ. Se hace evidente como con el aumento de la temperatura del ensayo, la degradación sobre los recubrimientos aumenta.

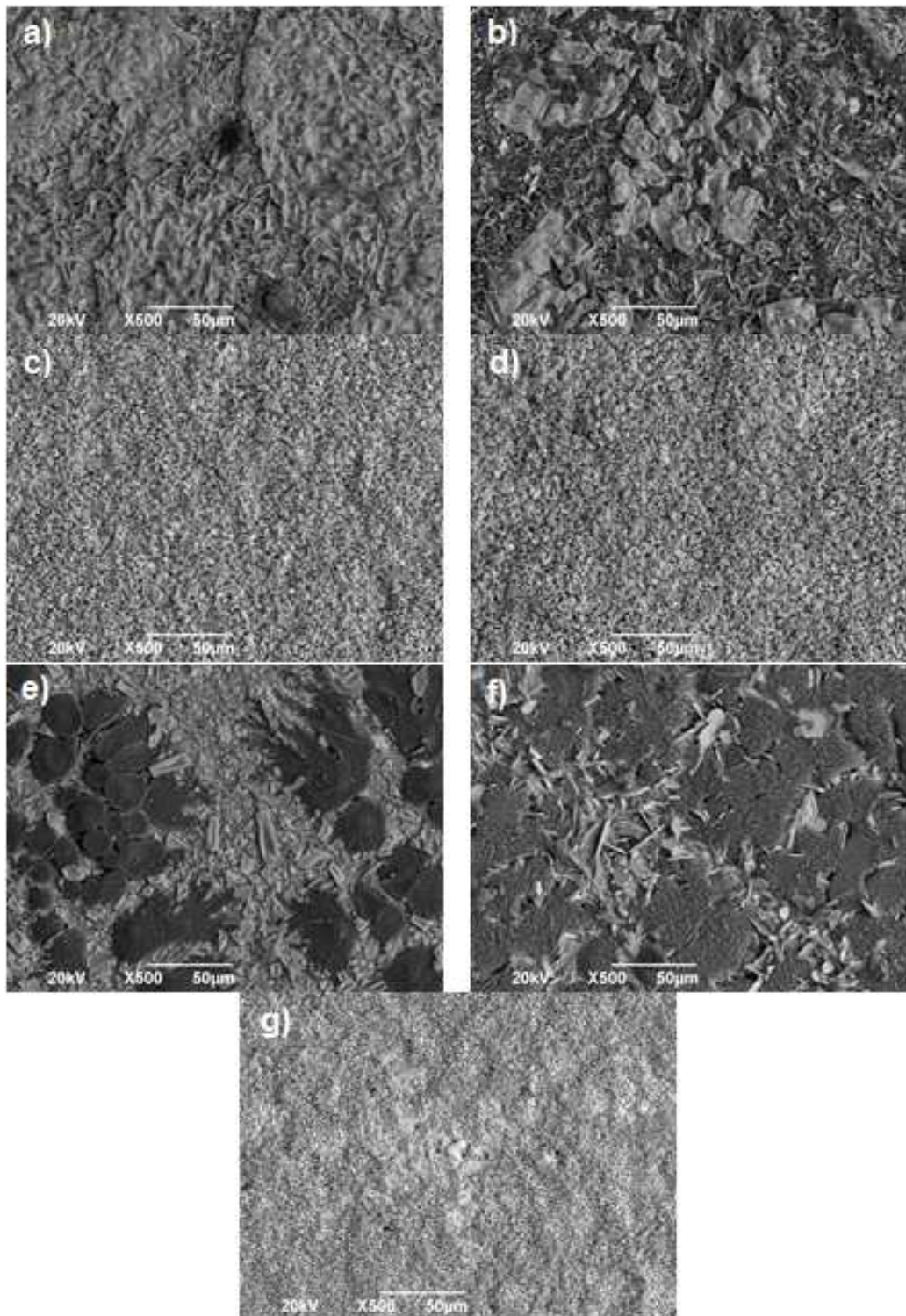


Figura 6.27. Micrografías SEM 500X luego del ensayo de corrosión en sales fundidas a una temperatura de 600 °C para los recubrimientos tipo monocapa de a) α - Al_2O_3 , b) YSZ, y multicapa de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con c) $n=1$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$

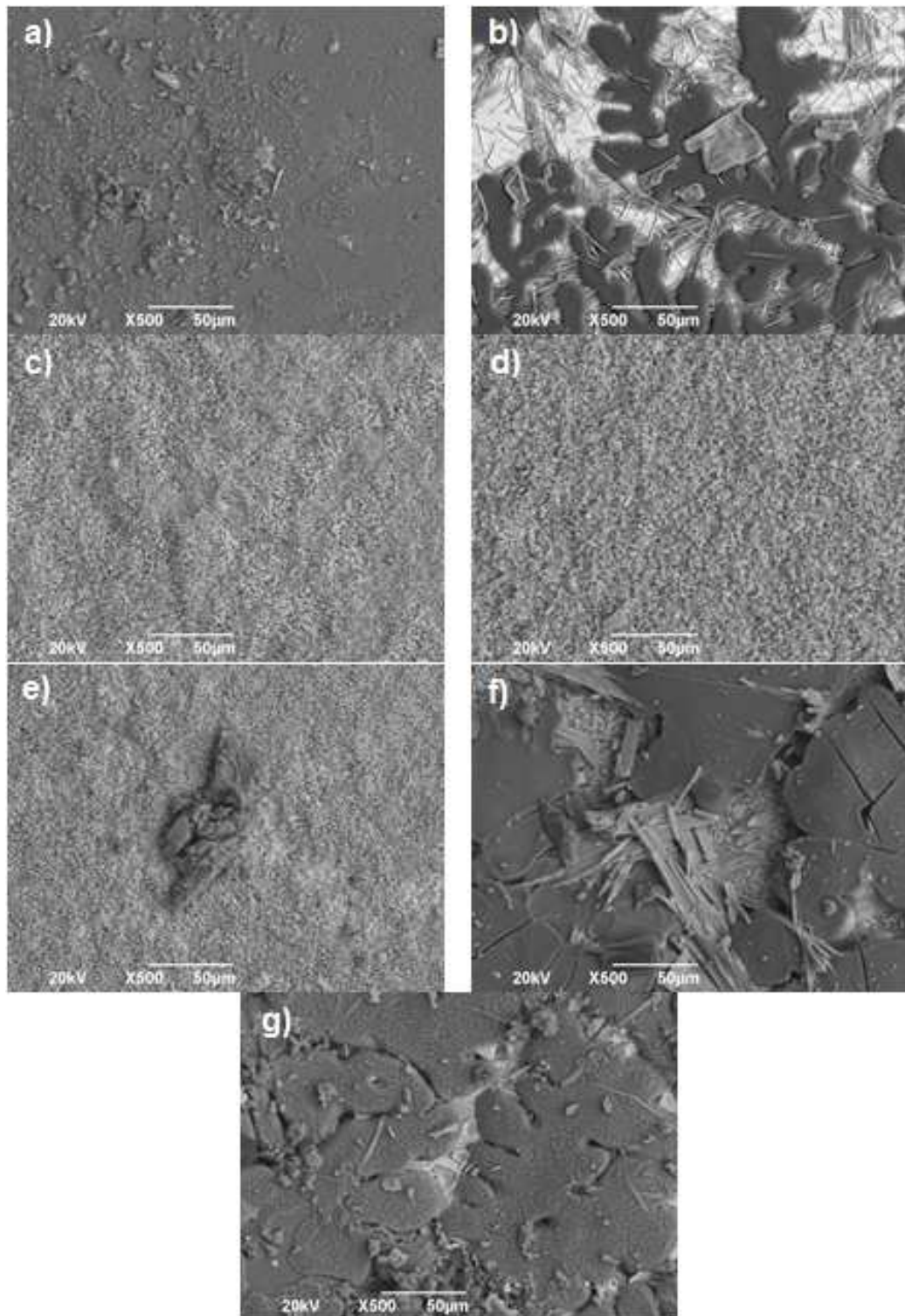


Figura 6.28. Micrografías SEM 500X luego del ensayo de corrosión en sales fundidas a una temperatura de 650 °C para los recubrimientos tipo monocapa de a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) YSZ, y multicapa de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con c) $n=1$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$

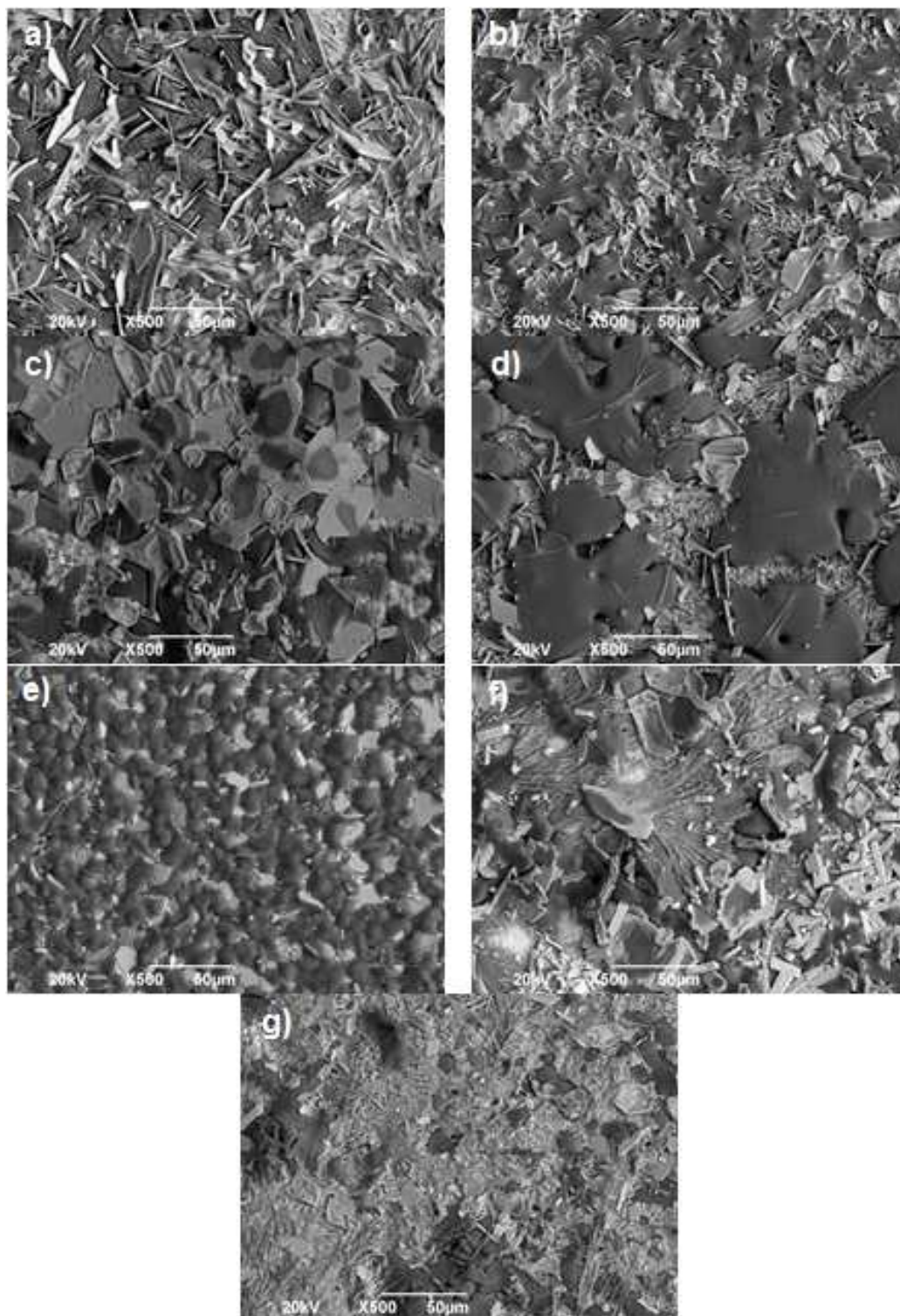
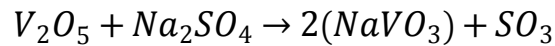
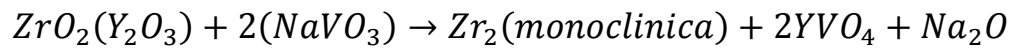


Figura 6.29. Micrografías SEM 500X luego del ensayo de corrosión en sales fundidas a una temperatura de 700 °C para los recubrimientos tipo monocapa de a) α - Al_2O_3 , b) YSZ, y multicapa de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con c) $n=1$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$

Para el análisis de los resultados obtenidos por EDS de los recubrimientos multicapa de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$, se deben tener en cuenta los mecanismos de degradación que se presentan durante el ensayo de corrosión en caliente entre las sales corrosivas ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) y los recubrimiento. Estos mecanismos de reacción, fueron explicados en la sección 4.3.1 para un recubrimiento tipo monocapa de YSZ, y dan inicio con la reacción entre las sales corrosivas:



Para posteriormente entrar en contacto con el recubrimiento de YSZ así:



A continuación se espera la formación de diferentes productos de corrosión sobre la superficie de los recubrimientos estudiados. En la figura 6.30 se observan los productos de corrosión para el recubrimiento tipo monocapa de YSZ y acorde a la composición química y la literatura [26, 27, 92]. Se aprecia la formación de vanadato de itrio (YVO_4), que se puede identificar debido a su forma de “barra” sobre la superficie, así como también residuos fundidos de la sal NaVO_3 que es producto de la reacción de las sales iniciales. Identificando así los mecanismos típicos de degradación en los recubrimientos TBC sometidos a corrosión en caliente.

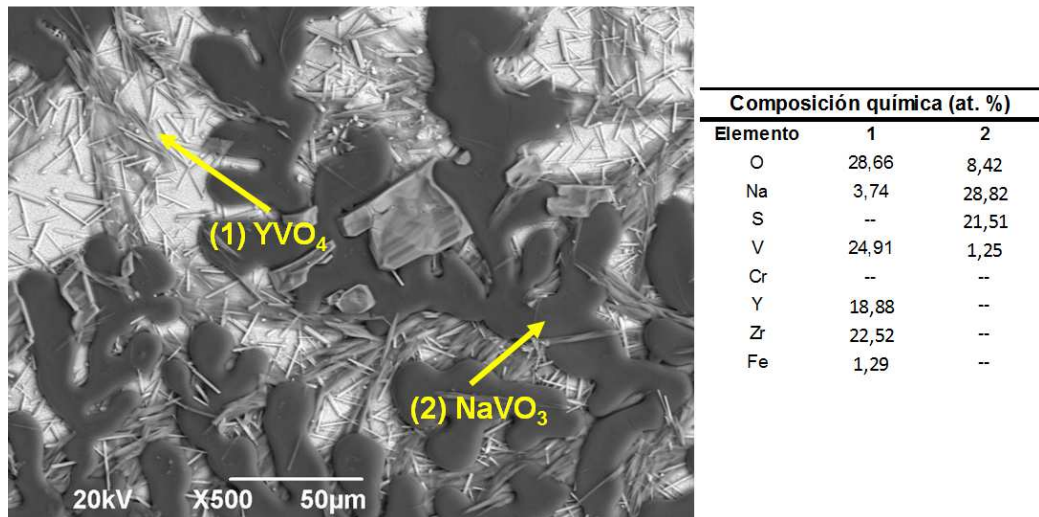


Figura 6.30. Micrografía SEM a 500X y EDS, recubrimiento monocapa de YSZ, después del ensayo corrosión a 600 °C

A su vez, en la figura 6.31 se presentan los productos de corrosión presentes para el recubrimiento tipo monocapa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ después del ensayo a 600 °C, productos que son debidos al mecanismo de degradación dado por debido a la reacción [27]:

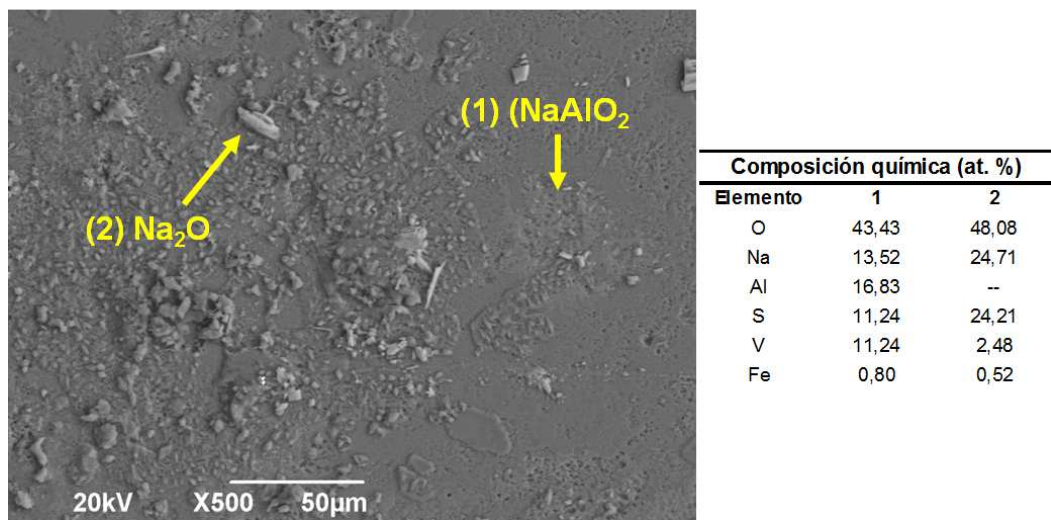
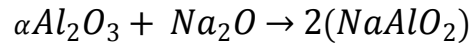
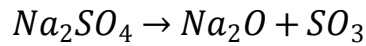


Figura 6.31. Micrografía SEM a 500X y EDS, recubrimiento monocapa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, después del ensayo corrosión a 600 °C

En la figura 6.31 se presentan las micrografías SEM y los valores de composición química, obtenidos por medio de EDS, para el recubrimiento de $[\text{8YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ con $n= 50$ para las tres temperaturas del ensayo de corrosión a altas temperaturas, que permite identificar los productos de corrosión presentes. Para el caso de las temperaturas de 600 y 650°C (Figura 6.32 a y b), se observan productos de NaVO_3 , NaO_2 y NaAlO_2 ocasionados por la reacción de las sales y de estas con la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, capa externa del recubrimiento multicapa depositado. Para la temperatura de 700 °C (figura 6.32. c) se evidencia productos de NaVO_3 , que corresponde a la reacción de las sales y de YVO_4 , producto de la reacción de las sales (NaVO_3) con el Y_2O_3 (presente en las capas de YSZ) que promueve la desestabilización de la zirconia y la transformación de fase tetragonal a monoclinica [26, 27], y que se puede ver en los difractogramas tomados a las muestras de la monocapa de YSZ obtenidos antes y después del ensayo de corrosión a alta temperatura (figura 6.33), y es posible observar que la intensidad de los picos principales de fase la monoclinica m-

ZrO₂ aumentan, y, en contraste, la intensidad del pico principal de la fase tetragonal (t (101)) disminuye. Sin embargo, después de la prueba de corrosión a altas temperaturas, la fase tetragonal de la zirconia continua siendo la fase principal, y aparecen picos de vanadato de itrio (YVO₄), que corresponde al producto después de la prueba de corrosión a altas temperaturas, a través del patrón de difracción todo de acuerdo con JCPDF 00-040-0163.

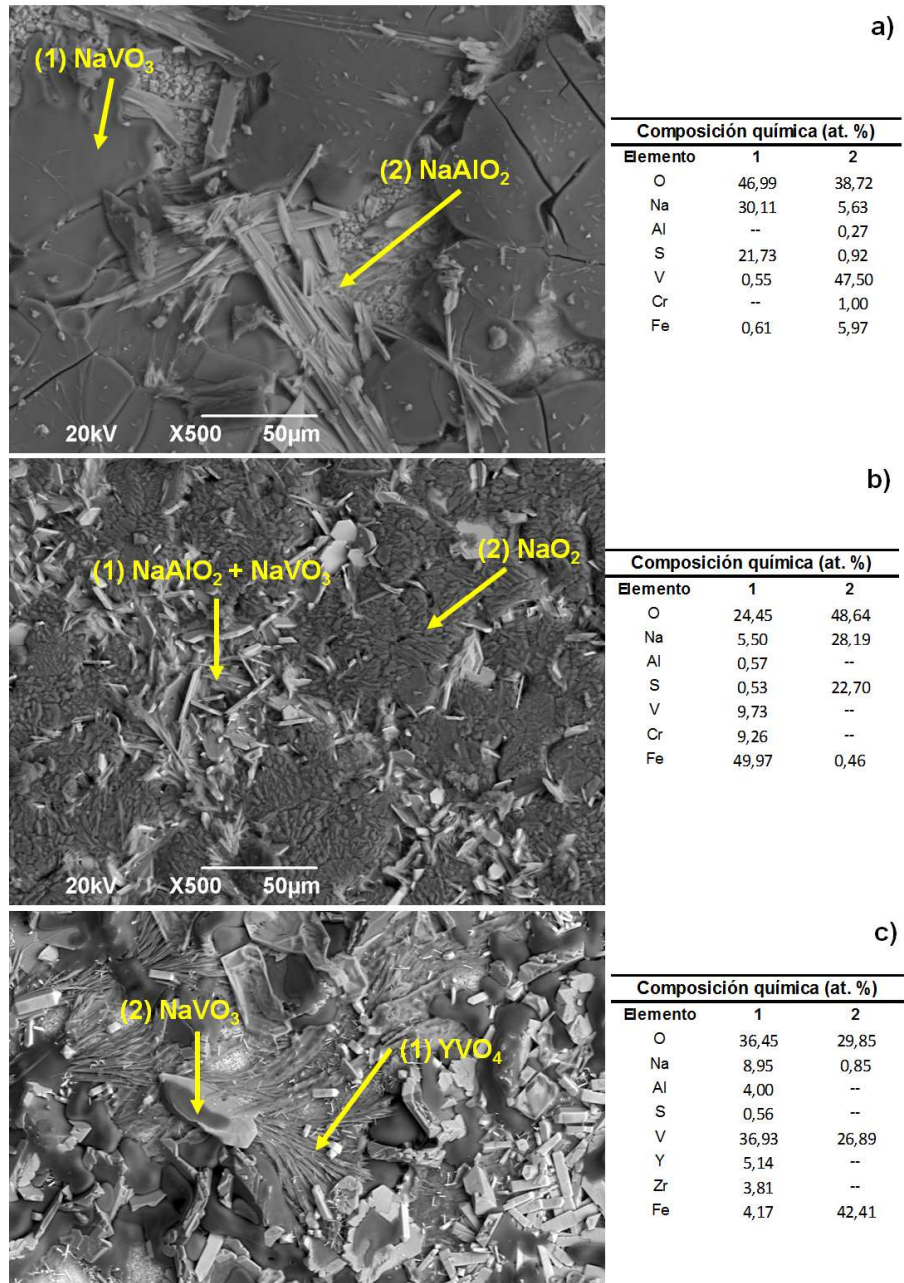


Figura 6.32. Micrografía SEM a 500X y EDS, recubrimiento de [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n con n= 50, después del ensayo corrosión un temperatura de a) 600 °C, b) 650°C y c) 700 °C

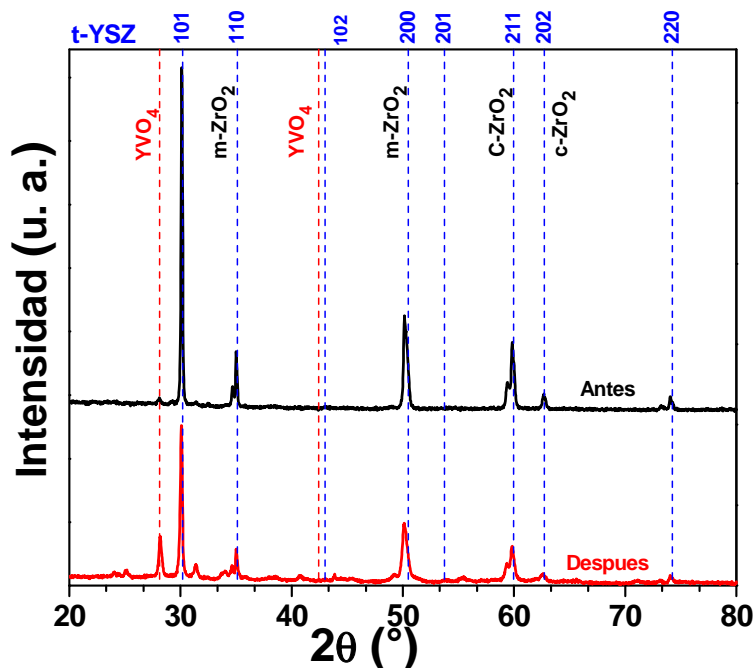


Figura 6.33. Difractogramas del recubrimiento tipo monocapa de 8YSZ antes y después del ensayo de corrosión a una temperatura de 600 °C.

Teniendo en cuenta que la primera etapa para el fallo de recubrimientos TBC debido a la corrosión por sales fundidas en investigaciones previas, sales fundidas penetran a través de micro-grietas y poros abiertos [27], se plantea que cuando Al₂O₃ puro co-existe con NaVO₃ (Na₂SO₄-V₂O₅), una fase líquida que contiene Al, Na, V y O se formará cuando la temperatura supera los 610 °C, basado en el diagrama de fases de NaVO₃ - Al₂O₃. En este caso, una fase líquida de Na₂O-V₂O₅-Al₂O₃ se puede generar a lo largo de los límites de grano de Al₂O₃, cuando el Al₂O₃ policristalino está sujeta a una sal fundida de Na₂SO₄-V₂O₅.

Así, para los resultados de los productos de corrosión observados en los recubrimientos de [8YSZ/α-Al₂O₃]_n mediante SEM e identificados por EDS, se puede plantear un fenómeno en el cual la fase líquida de Na₂O-V₂O₅-Al₂O₃ penetra a través de los poros abiertos, que para este estudio disminuye conforme aumenta el número de bicapas (figura 6.26), y después de determinado tiempo de exposición esta fase se solidifica y cubre los demás productos que se pueden presentar en los recubrimientos, caso por el cual no se evidencia la existencia del vanadato de itrio (YVO₄), en las muestras ensayadas a 600 °C y 650 °C, sin embargo se hace evidente que si cumple las etapas para el fallo debido a la corrosión por sales fundidas.

CONCLUSIONES

- Se depositaron de manera exitosa multicapas de circonia parcialmente estabilizada con itria y de alfa alúmina [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n sobre sustratos de silicio (100) y acero nacional AISI 304 por la técnica pulverización catódica r.f., variando el número de bicapas en 1, 10, 30, 50 y 70, con un espesor constante alrededor de 1.8 μ m.
- A partir de los resultados de XRD se pudo concluir que los recubrimientos tipo multicapa de [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n fueron no-isoestructurados, que se presentaron las estructuras cristalinas características de cada capa, tetragonal la 8YSZ y romboédrica para α -Al₂O₃, con orientaciones preferenciales en los planos t(101) y (104) respectivamente. A su vez se pudo establecer que al incrementar el número de bicapas (n) se observa una relajación de residuales compresivos debido al rol de las interfaces en la disipación de energía de deformación.
- La morfología superficial determinada mediante el análisis SEM indica que los recubrimientos depositados presentan una superficie homogénea, con baja porosidad y sin imperfecciones. En la micrografía de la sección transversal se evidencia que la unidad de repetición [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n se reproduce correctamente y se mantiene una estructura homogénea.
- Del análisis morfológico por AFM se evidencia una reducción del tamaño de grano y rugosidad superficial del 30% y 50% respectivamente, al incrementar el número de bicapas de n = 1 a n =70; esta reducción es atribuida al efecto de apilamiento donde se limita el crecimiento y nucleación de los granos, que se genera al incrementar el número de interfaces manteniendo un espesor total de recubrimiento constante.
- Del análisis morfológico por AFM sobre el sustrato de acero AISI 304 se evidencia una reducción del tamaño de grano superficial del 23%, al incrementar el número de bicapas de n = 1 a n =70. A su vez mediante la validación de un modelamiento fractal sobre sustratos de silicio, la rugosidad se saturación y el coeficiente de correlación lateral de los recubrimientos disminuyen con el aumento del número de bicapas, que complementado con coeficiente de rugosidad superior a 0,5 me indica que el recubrimiento esta uniformemente distribuido.

- Fue posible la medición de la respuesta de los recubrimientos frente a la corrosión a altas temperaturas por medio de las técnicas electroquímicas y el montaje propuesto.
- El comportamiento electroquímico de los recubrimientos de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ muestra que con el aumento del número de bicapas (n) la velocidad de corrosión disminuye, evidenciando una mejora del comportamiento comparado con el sustrato, y el recubrimiento tipo monocapa de YSZ. Esto se soporta, como se dijo en las mediciones de AFM, debido a una disminución de la rugosidad y a la buena uniformidad del recubrimiento. A su vez, el comportamiento del factor de porosidad que evidencia una disminución y del factor de eficiencia que se mantiene por encima del 70% conforme aumenta el número de bicapas.
- Del análisis de los productos de corrosión por medio de SEM y EDS, se puede concluir que con la presencia de los compuestos de NaVO_3 , YVO_4 , NaO_2 y NaAlO_2 cumple las etapas para el fallo debido a la corrosión por sales fundidas

RECOMENDACIONES

- Estudiar las propiedades térmicas de los recubrimientos multicapa $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ y observar la influencia del número de bicapas en el comportamiento del recubrimiento como barrera térmica, a partir de valores aproximados de expansión volumétrica del recubrimiento, gradiente térmico entre sustrato y recubrimiento, Coeficiente de Expansión Térmica y Conductividad Térmica del recubrimiento, mediante técnicas como Dilatometría Óptica, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termo-Gravimétrico (TGA).
- Estudiar el desempeño mecánico y tribológico de la superficie del recubrimiento tipo multicapa de $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ y la influencia del número de bicapas mediante la determinación de la tenacidad a la fractura, adherencia y coeficiente de fricción.
- Ampliar el análisis de composición química y microestructural de los recubrimientos tipo multicapa $[8\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3]_n$ antes y después de ciclos térmicos con el fin de determinar de protección y difusión de elementos del sustrato y del recubrimiento debido al proceso corrosión a altas temperaturas, mediante Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), mapeo químico por STEM, además de determinar los perfiles de composición en profundidad por medio de espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) para medir cambio de composición entre las capas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Kiyotaka and H. Shigeru, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications*, 1992.
- [2] C. K. Kwok and C. R. Aita, "Near-band gap optical behavior of sputter deposited α - and $\alpha+\beta$ -ZrO₂ films," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, 1989.
- [3] R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, and P. Scardi, "Dry and wet corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel coated by sol-gel ZrO₂ · CeO₂ films," *Thin Solid Films*, vol. 286, pp. 127-135, 9/30/ 1996.
- [4] R. Aguiar, F. Sánchez, C. Ferrater, and M. Varela, "Protective oxide coatings for superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films," *Thin Solid Films*, vol. 306, pp. 74-77, 8// 1997.
- [5] C. G. Levi, "Emerging materials and processes for thermal barrier systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, pp. 77-91, 1// 2004.
- [6] L. I. Maissel and R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [7] V. Teixeira, "Nanostructured Ceramic Coatings Produced by Magnetron Sputtering," in *Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications*. vol. 102, Y. G. Gogotsi and I. Uvarova, Eds., ed: Springer Netherlands, 2003, pp. 131-147.
- [8] H. Guo, S. Gong, K. Aik Khor, and H. Xu, "Effect of thermal exposure on the microstructure and properties of EB-PVD gradient thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, pp. 23-29, 5/1/ 2003.
- [9] Y. H. Sohn, E. Y. Lee, B. A. Nagaraj, R. R. Biederman, and R. D. Sisson Jr, "Microstructural characterization of thermal barrier coatings on high pressure turbine blades," *Surface and Coatings Technology*, vol. 146-147, pp. 132-139, 9// 2001.
- [10] S. Tekeli, M. Erdogan, and B. Aktas, "Influence of α -Al₂O₃ addition on sintering and grain growth behaviour of 8 mol% Y₂O₃-stabilised cubic zirconia (c-ZrO₂)," *Ceramics International*, vol. 30, pp. 2203-2209, // 2004.
- [11] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M. G. Beghi, C. E. Bottani, N. Franco, *et al.*, "Residual stresses and elastic modulus of thermal barrier coatings graded in porosity," *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, pp. 120-128, 11// 2004.
- [12] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*. New Jersey: Academic Press,, 1992.
- [13] P. Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira, and M. Andritschky, "Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO₂ films prepared by rf reactive sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 173, pp. 84-90, 3/22/ 2001.
- [14] T. Jung and A. Westphal, "Zirconia thin film deposition on silicon by reactive gas flow sputtering: the influence of low energy particle bombardment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 140, pp. 528-533, 7/7/ 1991.
- [15] M. Boulouze, A. Boulouze, A. Giani, and A. Boyer, "Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films grown by r.f. reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 323, pp. 85-92, 6/22/ 1998.
- [16] D. E. Ruddell, B. R. Stoner, and J. Y. Thompson, "The effect of deposition parameters on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films," *Thin Solid Films*, vol. 445, pp. 14-19, 11/24/ 2003.

- [17] C. Cuevas-Arteaga, J. Uruchurtu-Chavarín, J. Porcayo-Calderon, G. Izquierdo-Montalvo, and J. Gonzalez, "Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques," *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 2663-2679, 11// 2004.
- [18] A. Martínez-Villafañe, M. F. Almeraya-Calderón, C. Gaona-Tiburcio, J. G. Gonzalez-Rodriguez, and J. Porcayo-Calderón, "High-Temperature Degradation and Protection of Ferritic and Austenitic Steels in Steam Generators," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 7, pp. 108-113, 1997/02/01 1997.
- [19] A. Esteban Oñate, *Turborreactores - Teoría. Sistemas y propulsión de aviones*. España, 1981.
- [20] S.-W. Myoung, S.-S. Lee, H.-S. Kim, M.-S. Kim, Y.-G. Jung, S.-I. Jung, *et al.*, "Effect of post heat treatment on thermal durability of thermal barrier coatings in thermal fatigue tests," *Surface and Coatings Technology*, vol. 215, pp. 46-51, 1/25/ 2013.
- [21] T. S. Sidhu, R. D. Agrawal, and S. Prakash, "Hot corrosion of some superalloys and role of high-velocity oxy-fuel spray coatings—a review," *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, pp. 441-446, 8/1/ 2005.
- [22] V. Kumar and K. Balasubramanian, "Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 90, pp. 54-82, 1// 2016.
- [23] L. Ipaz and L. Yate, "Propiedades Mecánicas y Tribológicas de Películas Delgadas de CNx," Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia, 2006.
- [24] J. Caicedo, "Producción y Caracterización de Superredes de TiN/ZrN como Recubrimientos Duros sobre Acero, para Sustitución de un Producto Importado en el Corte de Papel," Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia, 2006.
- [25] C. Amaya, W. Aperador, J. C. Caicedo, F. J. Espinoza-Beltrán, J. Muñoz-Saldaña, G. Zambrano, *et al.*, "Corrosion study of Alumina/Yttria-Stabilized Zirconia (Al₂O₃/YSZ) nanostructured Thermal Barrier Coatings (TBC) exposed to high temperature treatment," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2994-2999, 12// 2009.
- [26] A. Afrasiabi, M. Saremi, and A. Kobayashi, "A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ + Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 478, pp. 264-269, 4/15/ 2008.
- [27] Z. Chen, N. Q. Wu, J. Singh, and S. X. Mao, "Effect of Al₂O₃ overlay on hot-corrosion behavior of yttria-stabilized zirconia coating in molten sulfate-vanadate salt," *Thin Solid Films*, vol. 443, pp. 46-52, 10/22/ 2003.
- [28] C. Escobar and M. Villareal, "Obtención y caracterización de recubrimientos de HfN, VN y HfN/VN para su aplicación en la industria metalmeccánica," Universidad del Valle, Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia, 2011.
- [29] R. A. Miller, "Current status of thermal barrier coatings — An overview," *Surface and Coatings Technology*, vol. 30, pp. 1-11, 1// 1987.
- [30] T. Sourmail. (2015). *Coatings for High temperature Applications*. Available: <http://www.thomas-sourmail.net/coatings/index.html>
- [31] M. J. Pomeroy, "Coatings for gas turbine materials and long term stability issues," *Materials & Design*, vol. 26, pp. 223-231, 5// 2005.
- [32] F. C. Toriz, A. B. Thakker, and S. K. Gupta, "Flight service evaluation of thermal barrier coatings by physical vapor deposition at 5200 H," *Surface and Coatings Technology*, vol. 39–40, Part 1, pp. 161-172, 12/1/ 1989.

- [33] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1-10, 1// 2004.
- [34] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, and F. S. Pettit, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 505-553, // 2001.
- [35] D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal barrier coating materials," *Materials Today*, vol. 8, pp. 22-29, 6// 2005.
- [36] W. Beele, G. Marijnissen, and A. van Lieshout, "The evolution of thermal barrier coatings — status and upcoming solutions for today's key issues," *Surface and Coatings Technology*, vol. 120–121, pp. 61-67, 11// 1999.
- [37] J.-F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, and R. Mévrel, "Thermal Conductivity of Ytria–Zirconia Single Crystals, Determined with Spatially Resolved Infrared Thermography," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 1993-1998, 2000.
- [38] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications," *Science*, vol. 296, pp. 280-284, April 12, 2002 2002.
- [39] D. D. Hass, "Thermal Barrier Coatings Via Directed Vapor Deposition," Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, 2001.
- [40] O. A. Zubacheva, "Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings: Comparative Analysis of Thermoelastic Behavior Based on Curvature Studies," Master of Science in Physics and Mathematics, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen University, 2004
- [41] C. Amaya, "Caracterización y evaluación de recubrimientos de 8ysz para su utilización como barrera térmica," Escuela de Ingeniería de Materiales Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia, 2010.
- [42] R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, "Structure and Properties of Ceramics." vol. 11, ed Estados Unidos: VCH Publishers, 1994, pp. 101-104.
- [43] V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 120–121, pp. 103-111, 11// 1999.
- [44] T. Šikola, J. Spousta, L. Ditrichová, L. Beneš, V. Peřina, and D. Rafaja, "Ion beam assisted deposition of metallic and ceramic thin films," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 127–128, pp. 673-676, 5/2/ 1997.
- [45] Y. Komatsu, T. Sato, S. Ito, and K. Akashi, "Preparation of YBCO/ZrO₂ thin films on Si by MOCVD using a mode converting type of microwave plasma apparatus," *Thin Solid Films*, vol. 341, pp. 132-135, 3/12/ 1999.
- [46] M. S. R. Rao, C. P. D'Souza, P. R. Apte, R. Pinto, L. C. Gupta, S. Srinivas, *et al.*, "Microstructural study of yttria stabilized zirconia buffered sapphire for YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 940-946, 1996.
- [47] G.-z. Cao, H. W. Brinkman, J. Meijerink, K. J. de Vries, and A. J. Burggraaf, "Pore Narrowing and Formation of Ultrathin Ytria-Stabilized Zirconia Layers in Ceramic Membranes by Chemical Vapor Deposition/Electrochemical Vapor Deposition," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, pp. 2201-2208, 1993.
- [48] A. Bastianini, G. Battiston, A., R. Gerbasi, M. Porchia, and S. Daolio, "Chemical Vapor Deposition of ZrO₂ Thin Films Using Zr(NEt₂)₄ as Precursor," *J. Phys. IV France*, vol. 05, pp. C5-525-C5-531, 1995.

- [49] D. Zanetti de Florio, "Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia – ítria por espectroscopia de impedância, ," Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade De São Paulo, Brazil, 1998.
- [50] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3 ed., 1998.
- [51] R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, *Materials Science and Technology a Comprehensive Treatment*, 1994.
- [52] R. P. Ingel, P. A. Willging, B. A. Bender, and T. M. Coyle, "The physical and thermomechanical properties of monoclinic single crystals," in *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III*. vol. 24A, S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida, Eds., ed, 1988.
- [53] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2 ed. Estados Unidos, 1976.
- [54] P. Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira, and M. Andritschky, "Influence of sputtering power and the substrate–target distance on the properties of ZrO₂ films prepared by RF reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 557-561, 12/1/ 2000.
- [55] J. F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para Ingenieros*, 4 ed., 1998.
- [56] S. Fabris, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, "A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only," *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 5171-5178, 12/3/ 2002.
- [57] S.-M. Ho, "On the structural chemistry of zirconium oxide," *Materials Science and Engineering*, vol. 54, pp. 23-29, 1982/06/01 1982.
- [58] S. Ostanin and E. Salamatov, "Effect of point defects on heat capacity of yttria-stabilized zirconia," *Physical Review B*, vol. 68, p. 172106, 11/14/ 2003.
- [59] P. Li, I. W. Chen, and J. E. Penner-Hahn, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 118-128, 1994.
- [60] H. G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system," *Journal of Materials Science*, vol. 10, pp. 1527-1535, 1975/09/01 1975.
- [61] L. D. Hart, *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, 1990.
- [62] W. H. Gitzen, *Alumina as a Ceramic Material*. Westerville, 1970.
- [63] P. Richet, J.-A. Xu, and H.-K. Mao, "Quasi-hydrostatic compression of ruby to 500 Kbar," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 16, pp. 207-211, 1988/12/01 1988.
- [64] A. P. Jephcoat, R. J. Hemley, and H. K. Mao, "X-ray diffraction of ruby (Al₂O₃:Cr³⁺) to 175 GPa," *Physica B+C*, vol. 150, pp. 115-121, 5// 1988.
- [65] K. T. Thomson, R. M. Wentzcovitch, and M. S. T. Bukowinski, "Polymorphs of Alumina Predicted by First Principles: Putting Pressure on the Ruby Pressure Scale," *Science*, vol. 274, pp. 1880-1882, December 13, 1996 1996.
- [66] J. F. Shackelford and R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials Structure Properties and Processing*. Estados Unidos, 2008.
- [67] A. H. Carim, G. S. Rohrer, N. R. Dando, S.-Y. Tzeng, C. L. Rohrer, and A. J. Perrotta, "Conversion of Diaspore to Corundum: A New α -Alumina Transformation Sequence," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 2677-2680, 1997.
- [68] M. W. Brumm and H. J. Grabke, "The oxidation behaviour of NiAl-I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys," *Corrosion Science*, vol. 33, pp. 1677-1690, 1992/11/01 1992.

- [69] Tolpygo V.K. and Clarke D.R., "Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides," *Materials at High Temperatures*, vol. 17, pp. 59-70, 2000.
- [70] R. V. Gains, H. C. W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, and A. Rosenzweig, *Dana's New Mineralogy*. New York: Wiley, 1977.
- [71] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, and K. S. Murphy, "The effect of grit blasting on the oxidation behavior of a platinum-modified nickel-aluminide coating," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, pp. 1467-1478, 2001/06/01 2001.
- [72] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum-aluminide bond coats," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 1276-1281, 11/21/ 2005.
- [73] T. J. Nijdam and W. G. Sloof, "Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY bond coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3894-3900, 12/20/ 2006.
- [74] M. Matsumoto, K. Hayakawa, S. Kitaoka, H. Matsubara, H. Takayama, Y. Kagiya, *et al.*, "The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 441, pp. 119-125, 12/15/ 2006.
- [75] M. W. Chase Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4 ed. Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs or Supplements No. 9: American Chemical Society and American Physical Society, 1998.
- [76] E. Schreiber and O. L. Anderson, "Pressure Derivatives of the Sound Velocities of Polycrystalline Alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 49, pp. 184-190, 1966.
- [77] A. Wong Moreno, "Investigación sobre la corrosividad a alta temperatura de depósitos de cenizas de aceite residual de petróleo con altos contenidos de Na, S y V. ," in *Memorias Del X International conference in materials technology*, ed, Abril 17-21/1989.
- [78] J. Marulanda, A. García, and J. Vitola, "Protección contra la corrosión por sales fundidas de un acero al carbono por rociado termico," *DYNA*, vol. 76, pp. 251-256, 2009.
- [79] R. A. Rapp, "Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals," *Materials Science and Engineering*, vol. 87, pp. 319-327, 3// 1987.
- [80] R. Rapp and Y.-S. Zhang, "Hot corrosion of materials: Fundamental studies," *JOM*, vol. 46, pp. 47-55, 1994/12/01 1994.
- [81] N. Otsuka and R. A. Rapp, "Hot Corrosion of Preoxidized Ni by a Thin Fused Na₂SO₄ Film at 900°C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, pp. 46-52, January 1, 1990 1990.
- [82] F. Almeraya, A. Martínez-Villafañe, C. Gaona, M. A. Romero, and J. M. Malo, *Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H en presencia de una mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄-20%Na₂SO₄*, 1998.
- [83] S. Báez P., J. L. Tristancho R., D. Y. Peña B., C. Vázquez Q., and P. Anaya, Huber A, "La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas," *Dyna*, vol. 71, pp. 39-47, 2004.
- [84] J. Marulanda, "Evaluación de la corrosión por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas del acero 2 $\frac{3}{4}$ Cr – 1 Mo usado en calderas," *Scientia et Technica* vol. 34, pp. 451 – 456 2007.

- [85] J. Porcayo-Calderón, "Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimiento base silicio aplicadas por proyección térmica," *Corrosión Science*, 1995.
- [86] P. Kofstad, "Fundamental aspects of corrosion by hot gases," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 120–121, Part 1, pp. 25-29, 11/15/ 1989.
- [87] R. A. Rapp and K. S. Goto, "Hot Corrosion of Metals by Molten Salts," in *Molten Salts 1*, J. Braunstein and S. R., Eds., ed Pennington, New Jersey: Electrochemical Society, 1981.
- [88] C. O. Park and R. A. Rapp, "Electrochemical Reactions in Molten Na₂SO₄ at 900°C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 133, pp. 1636-1641, August 1, 1986 1986.
- [89] X. Zheng and R. A. Rapp, "Electrochemical Impedance Study of Platinum Electrode in Fused Na₂SO₄-10 Mole Percent NaVO₃ Melts," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 142-148, January 1, 1995 1995.
- [90] J. L. Carrascos, P. Adeva, and M. Aballe, "Oxidación y corrosión a alta temperatura de aleaciones de base níquel," *Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas* 1989.
- [91] J. Marulanda, A. Zapata, and E. Isaza, "Proteccion contra la corrosion por medio del rociado termico," *Scientia Et Technica*, vol. 34, pp. 237 – 242, 2007.
- [92] C. Batista, A. Portinha, R. M. Ribeiro, V. Teixeira, and C. R. Oliveira, "Evaluation of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings under high temperature exposure to molten salts," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 6783-6791, 8/1/ 2006.
- [93] C. Vásquez and D. Peña, "Medida de la basicidad y potencial de oxígeno del sistema acero 1020 – sal 80% V₂O₅-20%Na₂SO₄- gas 1%SO₂-99%O₂ a 700°C," *Dyna*, vol. 74, pp. 197 – 205, 2007.
- [94] S. Y. Park, J. H. Kim, M. C. Kim, H. S. Song, and C. G. Park, "Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion," *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, pp. 357-365, 1/21/ 2005.
- [95] H. Holleck and V. Schier, "Multilayer PVD coatings for wear protection," *Surface and Coatings Technology*, vol. 76–77, Part 1, pp. 328-336, 11// 1995.
- [96] H. Holleck, "Material selection for hard coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, pp. 2661-2669, 1986.
- [97] M. A. Yaqueno B. and A. F. Escarraga C., "Comportamiento de recubrimientos nanoestructurados de [8YSZ/α-Al₂O₃]_n frente a la oxidación térmica cíclica y corrosión-erosión," Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia, 2015.
- [98] Y. Fu, X. Zhu, B. Tang, X. Hu, J. He, K. Xu, *et al.*, "Development and characterization of CrN films by ion beam enhanced deposition for improved wear resistance," *Wear*, vol. 217, pp. 159-166, 5/15/ 1998.
- [99] M. Fátima Vales Silva, P. Hancock, and J. R. Nicholls, "Multilayer Coating Techniques to Optimise the Properties of TiB₂-Based Coatings," *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, pp. 666-671, 2000.
- [100] C. Subramanian, K. N. Strafford, T. P. Wilks, and L. P. Ward, "On the design of coating systems: Metallurgical and other considerations," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 56, pp. 385-397, 1// 1996.
- [101] P. Panjan, M. Čekada, M. Soković, I. Milošev, and G. Jože, *Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami*. Ljubljana, Slovenian, 2005.

- [102] A. Rodrigo and S. P. Bruhl, *Cuarto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. Argentina: CAC Ediciones técnicas CNEA, 2001.
- [103] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Albuquerque, New Mexico: Noyes Publications, 1998.
- [104] J. A. Trotón, "Physical Vapour Deposition," in *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*. vol. 1, G. E. MacGuire, Ed., ed: Noyes Publications, 1988.
- [105] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr, and S. Wilson, "Materials Characterization Series," in *Encyclopedia of Materials Characterization*, C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, Eds., ed Boston: Butterworth-Heinemann, 1992, p. ii.
- [106] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, "CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users," *Scanning*, vol. 29, pp. 92-101, 2007.
- [107] C. W. Sánchez, "Estudio Magnético, Morfológico y Estructural de Películas Delgadas del Sistema Zn_{1-x}Mn_xO," Departamento de Física, Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia, 2014.
- [108] R. D. Muñoz, "Nuevos óxidos de Ag y Cu por intercalación electroquímica y otros métodos suaves, síntesis y caracterización de sistemas Ag₂ Cu₂ O_{4+δ} y Ag Cu M O (M = Cr, Mn).", Departamento de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, España, 2004.
- [109] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, p. 013705, 2007.
- [110] A. Vargas U., "Caracterización Electroquímica de Fernal Expuesto a Condiciones Corrosivas-Erosiva," Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia, 2008.
- [111] J. Mendoza F., R. Durán R., and J. Genescá LL., "Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión," Instituto Mexicano de Petroleo Facultad de Química Universidad Autónoma de México.
- [112] C. Stephen D. and C. Bernard S., *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM Handbook vol. 13: ASM International, 2003.
- [113] A. Rodrigo, "Caraterizacion de adherencia, dureza y espesor de recubrimientos duros, Procesamiento de materiales por plasma," presented at the Noveno Curso Latinoamericano Procesamiento de Materiales por Plasma, Buenos Aires, 2006.
- [114] M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, pp. 56-63, January 1, 1957 1957.
- [115] C. Cuevas-Arteaga, J. Porcayo-Calderón, G. Izquierdo-Montalvo, and J. G. Gonzalez-Rodriguez, "Corrosión del Incoloy-800H por sales fundidas a alta temperatura," *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 2, pp. 135-142, 2003.
- [116] F. R. Feret, D. Roy, and C. Boulanger, "Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 55, pp. 1051-1061, 7/1/ 2000.
- [117] A. Aryasomayajula, S. Canovic, D. Bhat, M. H. Gordon, and M. Halvarsson, "Transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis of alumina coating by alternate-current inverted magnetron-sputtering technique," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 397-401, 12/3/ 2007.
- [118] Y.-C. Chen, X. Ai, C.-Z. Huang, and B.-Y. Wang, "Preparation of α-alumina coated carbide tools by the sol-gel process," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 288, pp. 19-25, 8/31/ 2000.

- [119] J. R. Hervias, "Title," unpublished].
- [120] H.-Y. Chen and F.-H. Lu, "Oxidation behavior of chromium nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 2179-2184, 12/5/ 2006.
- [121] C.-Y. Lin and F.-H. Lu, "Oxidation behavior of AlN films at high temperature under controlled atmosphere," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 691-698, // 2008.
- [122] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, and Y. Bruynseraede, "Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 9292-9310, 04/15/ 1992.
- [123] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim, 2005.
- [124] M. Chen, B. Hallstedt, and L. J. Gauckler, "Thermodynamic modeling of the ZrO₂-YO_{1.5} system," *Solid State Ionics*, vol. 170, pp. 255-274, 5/31/ 2004.
- [125] J. E. Sánchez, O. M. Sánchez, L. Ipaz, W. Aperador, J. C. Caicedo, C. Amaya, *et al.*, "Mechanical, tribological, and electrochemical behavior of Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by r.f. reactive magnetron co-sputtering method," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2380-2387, 2/1/ 2010.
- [126] C. J. Tavares, L. Rebouta, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, J. P. Rivière, *et al.*, "A structural and mechanical analysis on PVD-grown (Ti,Al)N/Mo multilayers," *Thin Solid Films*, vol. 377-378, pp. 425-429, 12/1/ 2000.
- [127] J. G. Ramírez, F. Pérez, M. E. Gómez, and P. Prieto, "Statistical study of AFM images on manganite thin films," *physica status solidi (c)*, vol. 1, pp. S13-S16, 2004.
- [128] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, *et al.*, "Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO," *Nat Mater*, vol. 2, pp. 673-677, 10/print 2003.
- [129] A. L. Barabási and S. H. E., *Fractal Concepts in Surface Growth*. New York, USA: Press syndicate of the University of Cambridge, 1995.
- [130] J. L. Vázquez G., "Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo," Ingeniería y Producción Industrial, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA Valencia, España, 2007.
- [131] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S. P. Hannula, A. Leyland, *et al.*, "Corrosion performance of some titanium-based hard coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 49, pp. 489-495, 1991/12/10 1991.
- [132] W. Aperador, J. C. Caicedo, C. España, G. Cabrera, and C. Amaya, "Bilayer period effect on corrosion-erosion resistance for [TiN/AlTiN]_n multilayered growth on AISI 1045 steel," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 1754-1759, 12// 2010.
- [133] Y. H. Yoo, D. P. Le, J. G. Kim, S. K. Kim, and P. V. Vinh, "Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3544-3548, 4/1/ 2008.