

# **Universidad de Guadalajara**

## **Centro Universitario de los Valles**



### **Efecto de recocido y recubrimientos de $ZrO_2$ en aceros libres de elementos intersticiales**

Tesis que para obtener el título de Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias

**PRESENTA**

M. en C. José Luis Reyes Barragán

Director: Dra. María Luisa Ojeda Martínez

Codirector: Dr. Julio A. Juárez Islas

**Ameca, Jalisco, octubre 2019**



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA  
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Ameca, Jalisco a 4 de septiembre 2019

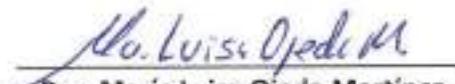
**Junta Académica del Programa  
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas  
del Centro Universitario de los Valles**

**Presente:**

En mi carácter de directora del trabajo recepcional titulado: **"EFECTO DE RECOCIDO Y RECUBRIMIENTOS DE  $ZrO_2$  EN ACEROS LIBRES DE ELEMENTOS INTERSTICIALES "**, que presenta el **Mtro. José Luis Reyes Barragán** con código **214308946**, expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias.

Por lo antes expuesto, me permito emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

**Atentamente**

  
**Dra. María Luisa Ojeda Martínez**  
Profesor investigador  
CUValles-UdeG



# UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Ameca, Jalisco a 5 de septiembre 2019

**Junta Académica del Programa  
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas  
del Centro Universitario de los Valles.**

Presente

En nuestro carácter de lectores de tesis del trabajo recepcional titulado: **"EFECTO DE RECOCIDO Y RECUBRIMIENTOS DE  $ZrO_2$  EN ACEROS LIBRES DE ELEMENTOS INTERSTICIALES "**, que presenta el **Mtro. José Luis Reyes Barragán** con código **214308946**, exponemos que lo hemos revisado y que a nuestro juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen de grado correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias.

Por lo antes expuesto, nos permitimos emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Víctor Rentería Tapia  
Profesor Investigador  
Universidad de Guadalajara,  
CU-Valles

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Celso Velásquez Ordóñez  
Profesor Investigador  
Universidad de Guadalajara  
CU-Valles

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Yehoshua Aguilar Molina  
Profesor  
Universidad de Guadalajara  
CU-Valles

"2019. Año del Centésimo Aniversario Luctuoso de Emiliano Zapata Salazar. El Caudillo del Sur".

Ameca, Jalisco a 29 de agosto de 2019

### **Junta Académica del Programa**

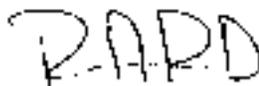
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas  
del Centro Universitario de los Valles.

### **Presente**

En mi carácter de Lector de tesis del trabajo recepcional titulado: "**EFFECTO DE RECOCIDO Y RECUBRIMIENTOS DE  $ZrO_2$  EN ACEROS LIBRES DE ELEMENTOS INTERSTICIALES**", que presenta el **M en C. José Luis Reyes Barragán** con código **214308946**, expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias.

Por lo antes expuesto, me permito emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

**Atentamente**



---

**Dr. Roberto Ademar Rodríguez Díaz**  
Profesor investigador  
Tecnológico De Estudios Superiores de Coacalco



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN  
SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR Y NORMAL



# UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

COORDINACION DE DOCTORADO EN CIENCIAS FISICO MATEMATICAS

Oficio DCFM/156/2019

**Mtro. Abraham Vega Tapia.**  
**Coordinador Control Escolar**  
**CUVALLES**

## PRESENTE

Por este medio se hace de su conocimiento que el trabajo de tesis presentado por el **Mtro. José Luis Reyes Barragán** con código **214308946** para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias con el tema titulado: **“EFECTO DE RECOCIDO Y RECUBRIMIENTOS DE  $ZrO_2$  EN ACEROS LIBRES DE ELEMENTOS INTERSTICIALES”** Si **CUMPLE** con los requerimientos exigidos por la Junta Académica para su presentación en examen de grado.

Por tal motivo, le informamos que el examen de grado se efectuará el día 04 de octubre de 2019 a las 09.00 hrs en la sala de Gobierno, ubicado en el edificio Académico del CUValles. Al respecto le solicitamos atentamente la elaboración del acta correspondiente.

Asimismo, le comunico sobre la designación del jurado de examen de grado.

Dr. Víctor Rentería Tapia (Presidente)  
Dr. Celso Velásquez Ordóñez (Secretario)  
Dr. Yehoshua Aguilar Molina (Vocal)  
Dr. Roberto Ademar Rodríguez Díaz (Vocal)  
Dra. María Luisa Ojeda Martínez (Directora) (Vocal)

Sin otro particular aprovechamos la oportunidad para reiterarle mi atenta y distinguida consideración.

ATENTAMENTE

**“PIENSA Y TRABAJA”**

Ameca, Jalisco, a 10 de septiembre de 2019



*M. Luisa Ojeda M.*

Dra. María Luisa Ojeda Martínez  
UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA  
Coordinador de Doctorado en C. UNIVERSITARIO  
DE LOS VALLES  
Coordinación de Doctorado  
en Ciencias Físico Matemáticas



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA  
C. UNIVERSITARIO  
DE LOS VALLES

Vo.Bo. Dra. Myriam Guadalupe Colmenares López  
Coordinación de Posgrado  
Coordinador de Posgrado

c.e.p Archivo

## **Dedicatorias y agradecimientos**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas, que influyeron en esta investigación:

En el plano familiar a mi esposa la Sra. Mónica Guzmán Cortes y Emiliano Pulido Ramírez por ser especial para mí y para toda mi familia por el apoyo brindado.

A mis directores de tesis, la Dra. María Luisa Ojeda Martínez y el Dr. Julio Juárez Islas, por su orientación, apoyo constante y su experiencia, al Dr. Roberto Ademar Rodríguez Díaz, Dr. Celso Velázquez Ordoñez, Dr. Víctor Rentería Tapia y Dr. Yehoshua Aguilar Molina por sus consejos e indicaciones que han sido fundamentales para la finalización de este trabajo.

De igual manera agradezco su apoyo incondicional al Arquitecto Carlos Zepeda Jaramillo, Agustín Ramírez, Roberto Peralta, Jaime Muñoz H. y al Dr. Said Robles Casolco, por sus consejos y su apoyo para la conclusión de este proyecto.

También expreso mi agradecimiento al personal quien me brido el apoyo para la caracterización y documentación de esta investigación: Mtra. Adriana Tejeda Cruz quien labora en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM-UNAM), Prof. Víctor Hugo Lara Corona quien labora en la UAM Iztapalapa y Dr. José Trinidad Pérez Quiroz quien labora en el Instituto Mexicano del Transporte.

Al Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara y Centro de Investigación de Nanociencias y Nanotecnologías, por facilitarme sus instalaciones y equipos durante el desarrollo de este proyecto.

Finalmente agradezco al PRODEP por el apoyo otorgado a través de los proyectos PROINPEP-243802, Red de “Diseño Nanoscópico y Textural de Materiales Avanzados y al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca recibida para realizar este proyecto de investigación (No. de CVU 85698).

# Índice

Dedicatorias y agradecimientos.....	i
Índice.....	ii
I. Índice de figuras.....	iv
II. Índice de tablas.....	x
III. Glosario de términos y siglas.....	xi
IV. Resumen.....	1
V. Justificación.....	2
VI. Hipótesis.....	2
VII. Objetivos.....	3
<b>1. Sección 1. Acero libre de elementos intersticiales (IF) estabilizados con Titanio</b>	
<b>1.1. Marco teórico.....</b>	<b>4</b>
1.1.1 Designación general de los aceros.....	6
1.1.2 Laminación en caliente.....	10
1.1.3 Laminación en frío.....	12
1.1.3.1 Recocido y recristalización.....	14
1.1.3.2 Constante de Lankford.....	15
<b>1.2. Metodología experimental</b>	
1.2.1.- Laminación del acero I.F.....	17
1.2.1.1 Laminación el acero I.F – inicio del proceso de laminación en caliente (proceso termomecánico).....	18
1.2.1.2 Laminación en caliente – proceso termomecánico.....	19
1.2.1.3 Laminación en frío.....	20
1.2.1.4 Preparación de muestras con tratamiento termomecánico.....	21
1.2.1.5 Ensayos de tensión deformación.....	23
<b>1.3. Resultados y discusión</b>	
1.3.1 Composición química del acero I.F, con la técnica de espectrómetro de emisión óptica.....	24
1.3.2 Análisis morfológico del acero I.F. en la condición de colada continua...	25
1.3.3 Análisis morfológico del acero I.F. en la condición de laminación en Caliente.....	29
1.3.4 Análisis del proceso de laminación en frío.....	36
1.3.5 Comportamiento microestructural en un acero IF, laminado en frío y recocido isotérmico.....	39
1.3.6 Recristalización y recocido.....	42

1.3.7 Evolución de la recristalización y propiedades mecánicas de un acero IF.	45
1.3.7.1 Ensayos de microdureza.....	45
1.3.7.2 Evolución isotérmica de las propiedades mecánicas de tracción.....	50
<b>2. Sección 2. Recubrimientos de ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>/Ce<sup>+3</sup> obtenidos por el método Sol-Gel</b>	
<b>2.1. Marco Teórico</b>	
2.1.1.- Fases polimórficas del dióxido de zirconio.....	57
2.1.2.- Estabilización del dióxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> ).....	61
2.1.3. Sistema binario ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub> .....:	65
<b>2.2. Metodología experimental</b>	
2.2.1 Preparación del Sustrato Metálico.....	67
2.2.2 Preparación de la solución precursora de ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /Ce <sup>+3</sup> .....	68
2.2.3 Formación de recubrimientos por inmersión (dip-coating).de ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /Ce <sup>+3</sup> .....	69
<b>2.3. Resultados y discusión</b>	
2.3.1 Efecto de la temperatura de calcinación en los recubrimientos de ZrO <sub>2</sub> ...	71
2.3.2 Efecto de la concentración de Ce <sup>+3</sup> sobre la red de ZrO <sub>2</sub> .....	83
<b>3. Conclusiones.....</b>	<b>96</b>
<b>4. Investigaciones a futuro.....</b>	<b>98</b>
<b>5. Referencias bibliográficas.....</b>	<b>99</b>
<b>Anexos</b>	
<b>Anexo 1. Fundamentos de materiales y el comportamiento mecánico</b>	<b>118</b>
<b>Anexo 2. Técnicas cualitativas y cuantitativas para el análisis de los materiales metálicos y recubrimientos.....</b>	<b>119</b>
<b>Anexo 3. Aspectos comunes para la generación de recubrimientos.....</b>	<b>123</b>
<b>Anexo 4. El control de la corrosión.....</b>	<b>134</b>

## I. Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Proceso de fabricación industrial del acero libre de elementos intersticiales.....	8
<b>Figura 1.2.</b> <i>Clasificación de aceros Inoxidables de acuerdo a su composición química. Figura tomada del programa técnico especializado en acero inoxidable, Modulo 1 Características y Clasificación de los Aceros Inoxidables edición 2014, Instituto Mexicano del Inoxidable AC.....</i>	9
<b>Figura 1.3.</b> Gráfico de resistencia mecánica para aceros clasificados como tipo AHSS y HSS.....	10
<b>Figura 1.4.</b> (A) Etapas del proceso termomecánico de laminación y (B) Metal solidificado mostrando granos individuales y límites de granos; nótese los diferentes ángulos en los que se encuentran los granos circundantes unos respecto de otros.....	11
<b>Figura 1.5.</b> Esquema del efecto de laminación en frío.....	12
<b>Figura 1.6.</b> Esquema de los efectos de recuperación, recristalización y crecimiento de los granos en las propiedades mecánicas y en la forma del tamaño de grano.....	13
<b>Figura 1.7.</b> (A) <i>Carta de deformabilidad para diferentes grados de aceros, (B) Clasificación de aceros en base a su deformabilidad. 1 calidad comercial, 2 estampado, 3 estampado profundo, 4 estampado extra profundo, 5 súper estampado extra profundo....</i> <sup>1</sup> .....	13
<b>Figura 1.8.</b> Planchón de acero IF después de la colada continua.....	17
<b>Figura 1.9.</b> Diagrama binario Fe-C.....	18
<b>Figura 1.10.</b> Laminadora marca Fenn con la que se realizó el proceso de laminación del acero IF.....	18
<b>Figura 1.11.</b> Representación esquemática del procesamiento termomecánico y de recocido de planchones de acero IF.....	19
<b>Figura 1.12.</b> <i>Placa de acero IF después del proceso de (A) laminación en caliente, (deformación final del 66%). (B) laminación en frío espesor final de 0.5 mm, (94% de deformación). La flecha indica el sentido de laminación.....</i>	20

<b>Figura 1.13.</b> Esquema representativo de la dirección de laminación del acero IF (a), imagen tridimensional donde se indica la sección que se analizó en la caracterización metalográficamente en dirección longitudinalmente (90°).....	21
<b>Figura 1.14.</b> Montaje de las muestras metálicas de acero IF quienes recibieron diferentes tiempos de tratamientos termomecánico a una temperatura constante de 780 °C.....	22
<b>Figura 1.15.</b> Ilustración esquemática que muestra las direcciones en que se elaboraron las probetas para ensayos de tensión en relación a la dirección de laminación (a), fotografías de los especímenes a ensayarse a tensión (b).....	23
<b>Figura 1.16.</b> Microfotografía tomada por MEB a 250 X, donde se presenta la microestructura en la condición de colada continua del planchón.....	25
<b>Figura 1.17.</b> Microfotografía del acero en la condición de colada, donde se muestra la forma de un precipitado en la matriz de ferrita (Fe- $\alpha$ ).....	26
<b>Figura 1.18.</b> Microanálisis EDX, realizado sobre (a) Punto I, (b) Punto II y (c) Punto III.....	28
<b>Figura 1.19.</b> Micrografía electrónica de barrido del acero IF laminado en caliente tomada en la dirección longitudinal, donde se observan precipitados en matriz y límite de grano.....	29
<b>Figura 1.20.</b> Micrografía por (MEB) de acero IF laminada en caliente en la cual se observan precipitados en forma de rómbica, geometría característica de los precipitados de titanio.....	30
<b>Figura 1.21.</b> Análisis químico realizado a los precipitados indican la presencia de carbono, azufre, titanio y hierro de la matriz de la ferrita del acero IF laminado en caliente.....	31
<b>Figura 1.22.</b> Micrografía por (MEB) de acero IF muestra laminada en caliente en la cual se aprecian precipitados en forma semiesférica, precipitados de TiS.....	32
<b>Figura 1.23.</b> Espectro de análisis químico de EDX correspondiente a precipitados de forma semiesféricas que forman el TiS.....	32
<b>Figura 1.24.</b> Micrografía electrónica de transmisión (MET), donde se muestra la presencia de precipitados con morfología romboédrica (TiN) y globulares (AlN/TiN).....	34

<b>Figura 1.25.</b> Análisis por EDX realizado al precipitado con morfología rombohédrica, donde se muestra la presencia de N y Ti, (a). El análisis por EDX del espectro se analizó las partículas con morfología esferooidal muestra la presencia de Al, N y Ti, (b).....	34
<b>Figura 1.26.</b> Micrografía por MEB del acero IF, laminado en frío (500X), se aprecia los bandas con una fuerte deformación y precipitados en la matriz.....	37
<b>Figura 1.27.</b> Vista tridimensional del espacio de Euler (convención de Bunge). Se muestran esquemáticamente las fibras $\alpha$ y fibras $\gamma$ (izquierda) y las orientaciones de texturas pertenecientes a la fibra $\gamma$ (derecha).....	38
<b>Figura 1.28.</b> Micrografías electrónicas de barrido (MEB) que muestran el efecto del tratamiento de recristalización a 780 ° C en la evolución microestructural del acero IF laminado en frío en diferentes momentos. (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 120 s, (d) 180 s (e) 240 s, (f) 300 s, (g) 360 s, y (h) 420 s.....	40
<b>Figura 1.29.</b> Efecto del contenido de Ti sobre la temperatura de recristalización de aceros IF (tratamiento isotérmico).....	42
<b>Figura. 1.30.</b> (a) Efecto de la cinética de recristalización para diferentes tiempos de recocido isotérmico del acero IF a 780 ° C, y (b) Cinética de recristalización JMAK de acero IF a 780 ° C.....	43
<b>Figura 1.31.</b> Ensayo de microdureza (HV) vs tiempo de recristalización, obtenida para un acero IF.....	45
<b>Figura 1.32.</b> Partícula sólida insoluble donde se muestra zonas de alta energía debido al exceso de deformación donde la fuerza motriz de la recristalización es mayor. Del lado derecho se muestra la evolución de la nucleación de la recristalización de un acero ferrítico de la (a) a la (c) se muestra como los primeros núcleos crecen en la proximidad de la cementita. Posteriormente de (d) a (f) comienza la recristalización sin que la cementita sea considerable.....	50
<b>Figura 1.33.</b> Curvas de tensión-deformación obtenidas para el acero IF como una función de diferentes tiempos de recristalización en los rangos (a) 0–180 s, y (b) 240–420 s a una temperatura de 780 ° C.....	51
<b>Figura 1.34.</b> Modelo del comportamiento de recristalización que incluye la evolución de la microestructura y las propiedades mecánicas como funciones del tiempo de recocido y la fracción recristalizada de acero IF.....	53

<b>Figura 2.1.</b> Representación de las tres formas polimórficas de ZrO <sub>2</sub> , en azul se indican los átomos de zirconio, en rojo los átomos de oxígeno.....	58
<b>Figura 2.2.</b> Diagrama de equilibrio de fases Zr-ZrO <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 2.3.</b> Esquema representativo de un arreglo tridimensional de átomos donde existe (a) vacancia y (b) átomos intersticiales.....	60
<b>Figura 2.4.</b> Mecanismo de transferencia de carga: a) con absorción de vacancias de oxígeno, situación en la cual el ion de cerio asume la valencia Ce <sup>+4</sup> y b) con la emisión de especies de reacción, cuando el ion de cerio pasa a tener valencia Ce <sup>+3</sup> .....	61
<b>Figura 2.5.</b> Transformación monoclinica – tetragonal de ZrO <sub>2</sub> en calentamiento y enfriamiento.....	63
<b>Figura 2.6.</b> Esquema del fenómeno de una barrera energética que requiere la difusión de un átomo para una transformación energía de activación...	64
<b>Figura 2.7.</b> a) Diagrama de fases del sistema zirconio-cerio. b) representación de la inserción de impurezas en la estructura del zirconio mediante un óxido metálico (M <sub>x</sub> O <sub>x</sub> ).....	66
<b>Figura 2.8.</b> Metodología empleada para procesar los sustratos metálicos de acero IF, los cuales serán impregnados con una solución de sol-gel de ZrO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> /Ce <sup>+3</sup> .....	67
<b>Figura 2.9.</b> a) Proceso de inmersión (dip-coating) y b) horno horizontal usada en la calcinación de recubrimientos de ZrO <sub>2</sub> sobre sustrato metálico de acero IF.....	70
<b>Figura 2.10.</b> TGA de los materiales ZrO <sub>2</sub> Ce, Zr <sub>3</sub> Ce, y Zr <sub>5</sub> Ce, (velocidad de barrido de 20°C/min).....	71
<b>Figura 2.11.</b> Esquema representativo del proceso que lleva a cabo al ir calentándose la muestra de ZrO <sub>2</sub> .....	72
<b>Figura 2.12.</b> Espectro de FT-IR para muestras metálicas de acero IF con recubrimiento de ZrO <sub>2</sub> calcinadas en atmósfera de N <sub>2</sub> (a) A diferentes temperaturas de calcinación, (b) Ampliación de las temperaturas a 400 y 600 °C.....	73
<b>Figura 2.13.</b> Esquema de la representación de la adherencia del sol-gel derivado de compuesto híbridos, donde M es un elemento metálico y R' puede ser un alcano, alqueno ó arilo .....	74

<b>Figura 2.14.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> sin tratamiento térmico, Zr0Ce_sc, a diferentes aumentos.....</i>	75
<b>Figura 2.15.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> a una temperatura de calcinación de 200°C (Zr0Ce_200°C) a diferentes aumentos .....</i>	76
<b>Figura 2.16.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> a una temperatura de calcinación de 400°C (Zr0Ce_400°C) a diferentes aumentos .....</i>	78
<b>Figura 2.17.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> a una temperatura de calcinación de 600°C.....</i>	78
<b>Figura 2.18.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> impurificado al 3% de <math>Ce^{+3}</math> a una temperatura de calcinación de 400°C (Zr3Ce_400°C) a diferentes aumentos.....</i>	79
<b>Figura 2.19.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> impurificado al 3% de <math>Ce^{+3}</math> a una temperatura de calcinación de 600°C (Zr3Ce_600°C) a diferentes aumentos .....</i>	79
<b>Figura 2.20.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> impurificado al 8% de <math>Ce^{+3}</math> a una temperatura de calcinación de 400°C (Zr8Ce_400°C) a diferentes aumentos .....</i>	81
<b>Figura 2.21.</b> <i>Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de <math>ZrO_2</math> impurificado al 8% de <math>Ce^{+3}</math> a una temperatura de calcinación de 600°C (Zr8Ce_600°C) a diferentes aumentos .....</i>	81
<b>Figura 2.22.</b> <i>Representación esquemática de la transformación martensítica de <math>ZrO_2</math> .....</i>	82
<b>Figura 2.23.</b> <i>Espectros ATR-FTIR para películas delgadas de Zr0Ce_400°C, Zr3Ce_400°C y Zr5Ce_400°C, en el sustrato de acero I F .....</i>	83
<b>Figura 2.24.</b> <i>Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los recubrimientos Zr0Ce_400°C, Zr3Ce_400°C, Zr5Ce_400°C y Zr8Ce_400°C, respectivamente. ....</i>	84
<b>Figura 2.25.</b> <i>Espectros Raman de los recubrimientos sobre una matriz de acero IF: Zr0Ce_400°C, Zr3Ce_400°C and Zr5Ce_400°C .....</i>	85
<b>Figura 2.26.</b> <i>Patrones de difracción de Rayos X, de los recubrimientos en acero IF de Zr0Ce_400°C, Zr3Ce_400°C y Zr5Ce_400°C, en atmósfera de <math>N_2</math>.....</i>	87

<b>Figura 2.27.</b> <i>Micrografía MEB del recubrimiento Zr5Ce_400°C un sustrato metálico de acero IF, a diferentes aumento.....</i>	90
<b>Figura 2.28.</b> <i>Distribución de tamaño de partícula, en los recubrimientos de Zr0Ce_400°C, Zr3Ce_400°C y Zr5Ce_400°C.....</i>	91
<b>Figura 2.29.</b> Grafica de Nyquist para muestras metálicas de un acero IF que fueron cubiertas con ZrO <sub>2</sub> a diferentes concentraciones del ion Ce <sup>+3</sup> , a una temperatura de calcinación de 400°C en una atm de N <sub>2</sub> , con un espesor de 1.458 μm.	92
<b>Figura 2.30.</b> Esquema representativo de un proceso de oxidación y montaje del experimento para EIS.	93
<b>Figura 2.31.</b> Sustrato metálico (a) antes del proceso de calcinación, (b) después del proceso de calcinación a 400°C, (c) durante el experimento de EIS, (d) sustratos metálicos después de concluir el experimento de EIS.	94
<b>Figura A1.1.</b> Ensayo curva de tensión vs deformación, a) antes y después de la tracción, b) secuencia de ensayo de tención en diferentes etapas	118
<b>Figura A2.1.</b> Descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado	121
<b>Figura A3.1.</b> Reacción de hidrólisis del alcóxido de zirconio bajo condiciones ácidas (ataque electrofílico).	126
<b>Figura A3.2.</b> Mecanismo de adhesión entre sustrato metálico y recubrimiento sol-gel; a) adsorción de las moléculas de silano; b) generación de enlace químico	128
<b>Figura A3.3.</b> Esquema de las etapas del proceso dip-coating: a) inmersión del sustrato en la disolución (sol); b) extracción del sustrato con formación de capa líquida en su superficie; c) evaporación de disolvente	130
<b>Figura A3.4.</b> Esquema del mecanismo que ocurre en el proceso de deposición por inmersión extracción donde S es el punto de estancamiento	131
<b>Figura A4.1.</b> Representación de una celda electroquímica, referencia tomado	135
<b>Figura A4.2.</b> (a) Circuito de Randles típico para un metal en corrosión. Re = Resistencia del electrolito, Cdc = Capacitancia de la doble capa, Rt = Resistencia de transferencia de carga. (b) Respuesta en Bode y Nyquist	142

## II. Índice de tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Tiempos de permanencia dentro de la mufla de las muestras de acero IF a una temperatura constante de 780°C.....	38
<b>Tabla 1.2.</b> Caracterización del acero IF mediante el espectrómetro de emisión óptica.....	41
<b>Tabla 1.3.</b> Secuencia de las deformaciones realizadas en el proceso de laminación en frío.....	53
<b>Tabla 1.4.</b> Propiedades mecánicas del acero IF en función del tiempo de recristalización.....	58
<b>Tabla 2.1.</b> Propiedades cristalográficas de ZrO <sub>2</sub> .....	59
<b>Tabla 2.2.</b> Tamaño del cristalito para las muestras de ZrO <sub>2</sub> Ce, Zr <sub>3</sub> Ce and Zr <sub>5</sub> Ce...	89

### III. Glosario de términos y siglas

Símbolo	Termino
<b>Acero libre de elementos intersticiales (IF)</b>	Acero IF
<b>AHSS</b>	Advanced high strength steels
<b>AISI</b>	American iron and steel institute
<b>AKDQ</b>	Aluminum killed steel sheet
<b>Alotrópica</b>	Los materiales que pueden tener más de una estructura cristalina se llaman alotrópicos, polimorfos o polimórficos. El término alotropía suele reservarse para este comportamiento en los elementos puros, mientras que polimorfismo se usa para los compuestos.
<b>Anisotropía</b>	La anisotropía (opuesta de isotropía) es la propiedad general de la materia según la cual determinadas propiedades físicas, tales como: elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas.
<b>Ar<sub>3</sub></b>	Temperatura de transformación de fase durante el enfriamiento en un acero.
<b>ASTM</b>	Desde su fundación en 1898, ASTM International (American Society for Testing and Materials) es una de las organizaciones internacionales de desarrollo de normas más grandes del mundo. En ASTM se reúnen productores, usuarios y consumidores, entre otros, de todo el mundo, para crear normas de consenso voluntarias.
<b>Austenita</b>	Es una configuración de los átomos de hierro dispuesta en una red cristalina cubico centrado en las caras, se reporta más como hierro gamma ( $\gamma$ ). Esta es la forma estable del hierro puro a temperaturas que oscilan entre los 900 °C a 1400 °C. Está formado por una disolución sólida del carbono en hierro, lo que supone un porcentaje máximo de C del 2,11% (este valor debe tomarse como referencia, ya que el porcentaje real varía en función de otros elementos de aleación presentes en el acero). La austenita es dúctil, blanda y tenaz.

<b>CaO</b>	Óxido de calcio
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Óxido de cerio
<b>Cedencia</b>	La fluencia o cedencia es la deformación irrecuperable de la probeta, a partir de la cual solo se recuperará la parte de su deformación correspondiente a la deformación elástica, quedando una deformación irreversible.
<b>CSZ</b>	Óxido de zirconio estabilizado
<b>c-ZrO<sub>2</sub></b>	Cubica - Óxido de zirconio
<b>°C</b>	Grados centígrados
<b>Coefficiente de Lankford (R)</b>	El coeficiente de Lankford (también llamado valor de Lankford , valor R o relación de deformación plástica) es una medida de la anisotropía plástica de una chapa laminada. Esta cantidad escalar se usa ampliamente como un indicador de la formabilidad de las láminas de acero recristalizadas con bajo contenido de carbono.
<b>Desgasado</b>	En un proceso siderúrgico; el desgasado es la eliminación de gases disueltos cuando un metal está en estado líquido, usando un gas inerte como lo es el Argón que se inyecta a la solución líquida.
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>DTA</b>	El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica de análisis térmico, para medir las transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de la temperatura.
<b>Ductilidad</b>	Se conoce como ductilidad a la propiedad de aquellos materiales que, bajo la acción de una fuerza, pueden deformarse sin llegar a romperse.
<b>ECAE/P</b>	Técnica de procesamiento mecánico de materiales conocidos como "extrusión en canal angular constante"
<b>ECASE</b>	Técnica de procesamiento mecánico de materiales conocidos como "extrusión de lámina angular continua".
<b>EIS</b>	Espectroscopia de impedancia electroquímica

<b>Epitaxial</b>	Es el crecimiento ordenado de capas monocristalinas que mantienen una relación definida.
<b>erg/cm<sup>2</sup></b>	Ergios / centímetro cuadrado
<b>Estampabilidad</b>	Es el conformado de una lámina metálica que puede ser deformado mediante diferentes procesos metálicos (embutido, estampado).
<b>eV</b>	Electrón voltio
<b>FENN</b>	Laminadora marca Fenn.
<b>Ferrita</b>	En Metalurgia, la ferrita o hierro- $\alpha$ (alfa) es una de las estructuras cristalinas del hierro. Cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (BCC) y tiene propiedades magnéticas.
<b>Formabilidad</b>	La formabilidad suele definirse como la capacidad del metal laminado para sufrir el cambio deseado de su forma sin tener fallas como la contracción (formación del cuello de botella) ni desgarramiento.
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier
<b>G=H-T·S</b>	Energía libre de Gibbs (G), donde H es la entalpía, T es la temperatura y S es la entropía del sistema.
<b>g</b>	gramo
<b>Grano</b>	Formación de policristales a granos, es decir, cuando un metal pasa de una fase líquida a sólida el metal viene enfriándose pasa a formar núcleos que da origen a policristales y posteriormente la formación de granos.
<b>°K</b>	Grados Kelvin
<b>H</b>	Entalpía
<b>Intersticial</b>	Son átomos que ocupan lugares que no están definidos en la estructura cristalina. En otras palabras, son átomos cuya posición no está definida por un punto de red. Normalmente estos átomos se colocan en los intersticios que se forman entre los átomos originales, por lo que se les llama átomos intersticiales.

$\rho$	Densidad de dislocaciones
<b>HSS</b>	High Strength Steels
$^{\circ}\text{K}$	Grados Kelvin
$\xi$	Energía almacenada (MPa)
$\sigma_y$	Límite elástico
<b>HV</b>	Unidades de dureza Vickers
<b>IF</b>	Interstitial Free (libre de elementos intersticiales)
$\text{K}^{-1}$	Kelvin reciproco.
<b>MET</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>mm</b>	milimetro
<b>Mpa</b>	Megapascales
<b>Microaleado</b>	Es un tipo de aleación metálica que provee mejores propiedades mecánicas o mejor resistencia a la corrosión que los acero, en inglés, High-strength low-alloy (HSLA) steel.
<b>Microdureza</b>	La resistencia de un material a la penetración permanente por otro material más duro.
<b>Microestructural</b>	(Microestructura) si la observación de la superficie de un metal pulida y atacada, se lleva a cabo con un microscopio cuyo aumento sea superior a 20 diámetros, se denomina microestructura.
<b>MTS</b>	Equipos para ensayos mecánicos en materiales
$\text{M}_x\text{O}_x$	Óxido Metálico
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>Ohms</b>	El ohmio (símbolo: $\Omega$ ) es la unidad de resistencia eléctrica derivada del SI, que lleva el nombre del físico alemán Georg Simon Ohm.
<b>PIB</b>	Producto interno bruto
<b>Plg</b>	Pulgada
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>PSZ</b>	Óxido de zirconio parcialmente estabilizado
<b>Recristalización</b>	La recristalización es un proceso que se obtiene mediante calentamiento a un metal, en el que los

granos deformados se sustituyen por un nuevo conjunto de granos que forman núcleo y crecen hasta que los granos originales han sido completamente consumidos.

<b>S</b>	Entropía del sistema
<b>SAE</b>	Society of automotive engineers
<b>SAX</b>	Dispersión de rayos X de ángulo pequeño
<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>t</b>	tiempo
<b>T</b>	Temperatura
<b>TiC</b>	Carburo de titanio.
<b>TiCN</b>	Carbonitruro de titanio
<b>TiN</b>	Nitruros de titanio.
<b>TiS</b>	Sulfuro de titanio
<b>TZP</b>	Óxido de zirconio tetragonal policristalino
<b>t-ZrO<sub>2</sub></b>	óxido de zirconio-tetragonal
<b>UFG</b>	Grano ultra fino.
<b>UV-DRS</b>	Ultravioleta reflectancia difusa
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta visible
<b>X</b>	Fracción recristalizada
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de itrio
<b>Zr0Ce</b>	Óxido de zirconio sin impurezas de Cerio al 0%.
<b>Zr3Ce.</b>	Óxido de zirconio cerio con impurezas de Cerio al 3%.
<b>Zr5Ce.</b>	Óxido de zirconio con impurezas de Cerio al 5%.
<b>Zr8Ce</b>	Óxido de zirconio con impurezas de Cerio al 8%.
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Óxido de zirconio.
<b>µm</b>	micras
<b>λ</b>	Longitud de onda

## IV Resumen

El presente trabajo de investigación, presenta el estudio de las propiedades mecánicas de un acero libre de elementos intersticiales (Interstitial Free, IF), estabilizado con Titanio empleado en la industria automotriz y línea blanca. Sin embargo, debido a los procesos de fabricación empleados, este acero tiene bajas concentraciones de carbón y elementos microaleantes lo que lo hace susceptible a procesos de corrosión y erosión, en este sentido en este trabajo también se estudió un recubrimiento cerámico con el fin de mejorar sus propiedades anticorrosivas. Es así que esta investigación se dividió en dos secciones, en la **sección 1** se presenta el estudio de la cinética de recristalización en el comportamiento termo mecánico de un acero IF estabilizado con Titanio, mediante el estudio de la recristalización y recuperación del crecimiento de grano, así como la morfología de los precipitados insolubles dispersos en una matriz de Fe- $\alpha$ . Se presenta también cómo influyen el tiempo sobre las propiedades mecánicas, microdureza, resistencia a la tensión y porcentaje de deformación en función de la fracción recristalizada. Los precipitados que se identificaron fueron nitruros de titanio (TiN), carburos de titanio (TiC), carbonitruros de titanio (TiCN) y sulfuros de titanio (TiS), formados durante la solidificación de los aceros IF, así como su transformación durante los subsecuentes tratamientos termomecánico de laminación en caliente, laminación en frío y recocido en a una temperatura de 780°C durante 420 seg., donde alcanzaron los valores de resistencia a la tensión de 297 MPa, una constante de Lankford (R) de 2.25 para determinar la capacidad de respuesta a un proceso de estampado extraprofundo alcanzando valores del 52%. En la **sección 2**, se investigó la protección a la corrosión de sustratos metálicos IF mediante recubrimientos sol-gel a base de dióxido de zirconio solo e impurificado con diferentes concentraciones de Cerio, el depósito del recubrimiento se realizó por medio de la técnica de inmersión (*dip-coating*). Los resultados muestran que el recubrimiento con 5% de Ce<sup>+3</sup> y calcinado a 400 °C se estabiliza la fase tetragonal del dióxido de zirconio lo que produce un mejor desempeño anticorrosivo. Los recubrimientos se caracterizaron mediante análisis térmico diferencial (DTA), espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), difracción por rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), Raman, SAX y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

## V. Justificación

La gran demanda en el uso de nuevos materiales en la industria viene determinada por la necesidad de diseñar materiales con propiedades específicas que permitan su óptimo desempeño en procesos cada vez más exigentes. En el caso de los aceros IF, diversos grupos de investigación en el mundo se han dado a la tarea de estudiar cómo mejorar las propiedades mecánicas, acabado superficial, ductilidad y protección a la corrosión de estos, pero aún hay mucho por hacer en este sentido. La determinación de tiempos de recristalización y rolado en frío es importante para modificar las propiedades mecánicas y metalográficas del acero IF con la finalidad de obtener láminas de acero con un espesor adecuado para ser utilizadas principalmente en la industria automotriz, envases de conserva, línea blanca, etc. Una de las características de los aceros IF es su bajo contenido de carbón menor a 0.0017 % en peso y bajos contenidos de cromo sin embargo, esto provoca que sean susceptibles a diferentes tipos de oxidación y corrosión atmosférica (temperatura y humedad), fenómeno que puede transcurrir por un mecanismo de naturaleza electroquímica o promovida por especies químicas tales como  $H_2O$ ,  $Cl^-$  y  $O^{2-}$ , por lo que resulta de especial interés generar una barrera protectora mediante un recubrimiento cerámico.

La presente investigación busca aportar información sobre la cinética de recristalización de un acero IF estabilizado con Titanio, para mejorar sus propiedades mecánicas. Además con la finalidad de proteger este acero de ser susceptible a la corrosión se estudiarán recubrimientos cerámicos de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2$  impurificado con  $Ce^{3+}$ . Este estudio será útil para el desarrollo de nuevos materiales y será el pionero en usar recubrimientos cerámicos en aceros IF laminados.

## VI. Hipótesis

Una recristalización controlada en aceros libre de elementos intersticiales proporcionará mejores propiedades mecánicas de estampabilidad para anclar recubrimientos de dióxido de zirconio impurificados con Cerio, con la finalidad de proteger a los aceros contra la corrosión.

## VII. Objetivos

### Objetivo General

Estudiar la cinética de recristalización de un acero IF en condiciones de laminación en frío para mejorar sus propiedades mecánicas hasta obtener una lámina de espesor menor o igual 0.5 mm y alcanzar valores de estampado profundo del 50% de elongación. Así como desarrollar un recubrimiento cerámico de  $ZrO_2$  puro e impurificado con  $Ce^{3+}$ .

### Objetivos particulares:

- Evaluar las características morfológicas de la formación de los precipitados de un acero IF.
- Seleccionar los tiempos de recristalización para controlar el tamaño de grano de la fase ferrítica.
- Preparar y optimizar las soluciones precursoras, para obtener los recubrimiento a base de dióxido de zirconio, utilizando propóxido de zirconio,  $Zr[OCH(CH_3)_2]_4$ , como precursor inorgánico
- Determinar las condiciones óptimas de calcinación para generar un recubrimiento sobre el acero IF, mediante la técnica del dip-coating.
- Evaluar las diferentes concentraciones de  $Ce^{3+}$  (impureza) para incorporarse a la solución precursora de  $ZrO_2$ .

## **Sección 1. Acero libre de elementos intersticiales (IF) estabilizados con Titanio**

### **1.1. Marco teórico**

Los aceros libres de intersticiales o aceros IF por sus siglas en inglés, fueron introducidos en Japón en los años 70 's son considerados el material con la mejor calidad para embutido superando ampliamente a los aluminum killed steel sheet (AKDQ), por lo que son ampliamente utilizados por la industria automotriz. En lo consiguiente todas las investigaciones dedicadas a la industria acerera buscan mejorar su resistencia, extrema rigidez, durabilidad y relativa facilidad para fabricarlo<sup>[1]</sup>. El término acero se refiere a una aleación de hierro, carbono, manganeso y elementos microaleantes significativos como pueden ser azufre, fósforo, silicio, níquel, cromo, molibdeno, vanadio y titanio<sup>[2,3]</sup>.

La fabricación de aceros con composiciones químicas controladas es un paso fundamental para el estudio del análisis de los fenómenos y procesos metalúrgicos, cabe mencionar que los aceros IF tienen muy bajos contenidos de carbono (0.0017 % en peso) con microaleantes que van de (0.01 % a 0.05 % de Titanio)<sup>[4]</sup>.

En la década de 1950 se iniciaron estudios sobre el efecto del tamaño de grano en la resistencia a la cedencia y la temperatura de transición al impacto (TTI). Se encontró que al disminuir el tamaño de grano ferrítico aumentaba el límite elástico y disminuía la TTI. Inicialmente el afino de grano se realizó agregando al acero Mn o Al y posteriormente se usaron Nb, V y Ti en pequeñas cantidades<sup>[5]</sup>.

Estos últimos elementos controlan el tamaño de grano austenítico y por tanto el del grano ferrítico, después de la temperatura  $A_{r3}$  (temperatura de transformación de fase durante el enfriamiento). En general, las adiciones de elementos microaleantes mejoran el límite elástico por el mecanismo de endurecimiento por precipitación<sup>[6]</sup>.

Por lo anterior, la mejora de las propiedades de conformabilidad de los materiales empleados para embutición es un tema de interés, sobre todo cuando se requiere un alto grado de aptitud al conformado como lo busca la industria automotriz. La textura cristalográfica representa un aspecto importante a caracterizar que se relaciona fuertemente con la

estampabilidad de estos materiales <sup>[7]</sup>.

La obtención de una pieza crítica de acero por estampabilidad en prensas requiere de un material base con características especiales de anisotropía. Estas características son el resultado de diferentes propiedades metalúrgicas, textura cristalográfica y morfológica del acero; si bien se pueden conseguir con los aceros IF, también resultan otras propiedades no deseadas como la baja resistencia mecánica o baja calidad de superficie y en consecuencia la oxidación del material metálico<sup>[8, 9]</sup>.

Los aceros microaleados se desarrollaron para mejorar la resistencia a la cedencia, la tenacidad, la ductilidad, la formabilidad y la soldabilidad. Su desarrollo ha combinado conocimientos metalúrgicos que permiten el control de las microestructuras y propiedades mecánicas, ya que los elementos se adicionan en pequeñas cantidades y se usan para formar carburos y modificar las propiedades. La excelente combinación de propiedades mecánicas hace de estos aceros una elección atractiva para muchas aplicaciones<sup>[10,11,12]</sup>.

Los aceros microaleados se fabrican en forma de placa, lámina, barras y otros productos, encontrando aplicación en la fabricación de puentes, edificios, barcos, tanques de almacenamiento, tuberías, estructuras marítimas y en la industria automotriz. Recientemente se han desarrollado grados de aceros para aplicaciones tales como lámina para embutido profundo y extra profundo fabricados por el proceso integrado de laminación directa, con espesores de hasta de 0.7 mm <sup>[13]</sup>.

Un primer estudio realizado a este tipo de aceros se realiza por análisis metalográficos, microscopía electrónica de barrido y de transmisión respectivamente (MEB y MET), a muestras que son laminadas a escala laboratorio de 50 toneladas a probetas obtenidas después de la condición de colada, tratamiento termomecánico y mecánicos. Donde se analizan y caracterizan los diversos precipitados con respecto a su tamaño, forma, número y composición química responsable de las propiedades mecánicas del acero <sup>[14]</sup>.

Por otro lado se tiene documentado que la protección anticorrosiva de aleaciones metálicas, como los aceros inoxidable, tradicionalmente se realiza usando recubrimientos base cromo (VI), sin embargo, los desechos tóxicos asociados al proceso les resta aplicabilidad <sup>[15]</sup>. Lo anterior ha motivado la búsqueda de metodologías de protección alternativas, entre las que se destacan los polímeros inorgánicos obtenidos por la técnica sol-

gel, los cuales representan una alternativa viable de protección por sus notables propiedades químicas y físicas frente a ambientes agresivos <sup>[16,17]</sup>. Su relación eficiencia/costo ampliamente favorable, los ha convertido en inhibidores de corrosión estándar. A pesar de su uso extensivo a nivel industrial, se ha demostrado que tiene una elevada toxicidad, siendo un factor determinante para la promulgación de leyes para su eliminación total <sup>[18]</sup>. Por otro lado uno de los principales impactos del acero IF es la susceptibilidad que tienen a los fenómenos de corrosión que viene dar con un impacto económico.

La corrosión causa una continua degradación de las infraestructuras metálicas, representando alrededor de un 4 % del Producto Interior Bruto (PIB) en los países industrializados. Estos costes abarcan tanto el mantenimiento correctivo y de protección a corto plazo, como la reposición completa de los materiales expuestos a condiciones atmosféricas agresivas, especialmente en zonas costeras <sup>[18]</sup>.

Los avances tecnológicos promueven el interés hacia la preparación de superficies con nuevas microestructuras que mejoren las propiedades de la superficie de un material metálico. La tecnología de los recubrimientos delgados ha sido en las últimas décadas tema de gran interés de muchos científicos, por la fabricación de un vasto número de dispositivos de la llamada “high-tech” se basa en materiales fabricados por este procedimiento <sup>[19]</sup>.

### **1.1.1. Designación general de los aceros**

El acero es el nombre común de todos los grados de acero que contienen por lo menos 10.5% de cromo. Con el nombre de acero nos referimos a una cantidad controlada de hierro y carbono. Uno de sus principales enemigos es el tiempo y el medio ambiente al que está expuesto, ya que con el paso del tiempo le ocasiona oxidación debido a que el hierro presente se combina con el oxígeno del aire para formar óxido de hierro en su superficie <sup>[20]</sup>.

A principios del siglo XX, algunos metalurgistas descubrieron que si se adicionaba poco más de 10% de cromo al acero, este no presentaba el óxido de hierro, porque el cromo se une al oxígeno del aire para formar una delgada película transparente de óxido de cromo que se conoce como capa pasiva, este material comúnmente es llamado “acero inoxidable”<sup>[21]</sup>.

Hoy en día los aceros son susceptibles a distintos factores ambientales y riesgos que comprometen seriamente la integridad, seguridad y durabilidad de la estructura. En los

últimos años el consumo del acero IF ha ido a la alza por sus excelentes características a la estampabilidad al ser deformado en frío, como resultado de disminuir en partes por millón los contenidos de elementos intersticiales tales como el carbono y el nitrógeno a partir de usar elementos estabilizantes tales como el Titanio y el Niobio o una combinación adecuada de estos dos elementos, durante la práctica de la fabricación del acero <sup>[22,23]</sup>.

La evolución de la estructura de los granos de la ferrita final y cualquier precipitado se ve influenciado por el proceso de laminación en caliente (proceso termomecánico), laminación en frío (proceso mecánico) o a través de la interacción entre la recristalización y los efectos de precipitación <sup>[24]</sup>, debido a que la ruta del proceso de fabricación del acero es larga y compleja ya que pasa por diferentes etapas como son: alto horno, horno de arco eléctrico desgastado al vacío, refinación secundaria, colada continua, laminación en caliente, bobinado, laminado en frío y recocido, **Figura 1.1.**

Los aceros son clasificados de varias maneras según el enfoque que se requiera. Se puede realizar una clasificación de acuerdo a la composición química, a su calidad, al uso a que estén destinados, o bien, atendiendo el grado de soldabilidad que presenten. Para el caso de los aceros inoxidables, existen más de 200 grados diferentes. Los grados de aceros inoxidable se clasifica de acuerdo a su composición química como: austeníticos, férricos, dúplex y martensíticos <sup>[25]</sup>, **Figura 1.2.**

## DIAGRAMA DE OBTENCIÓN DEL ACEROS IF

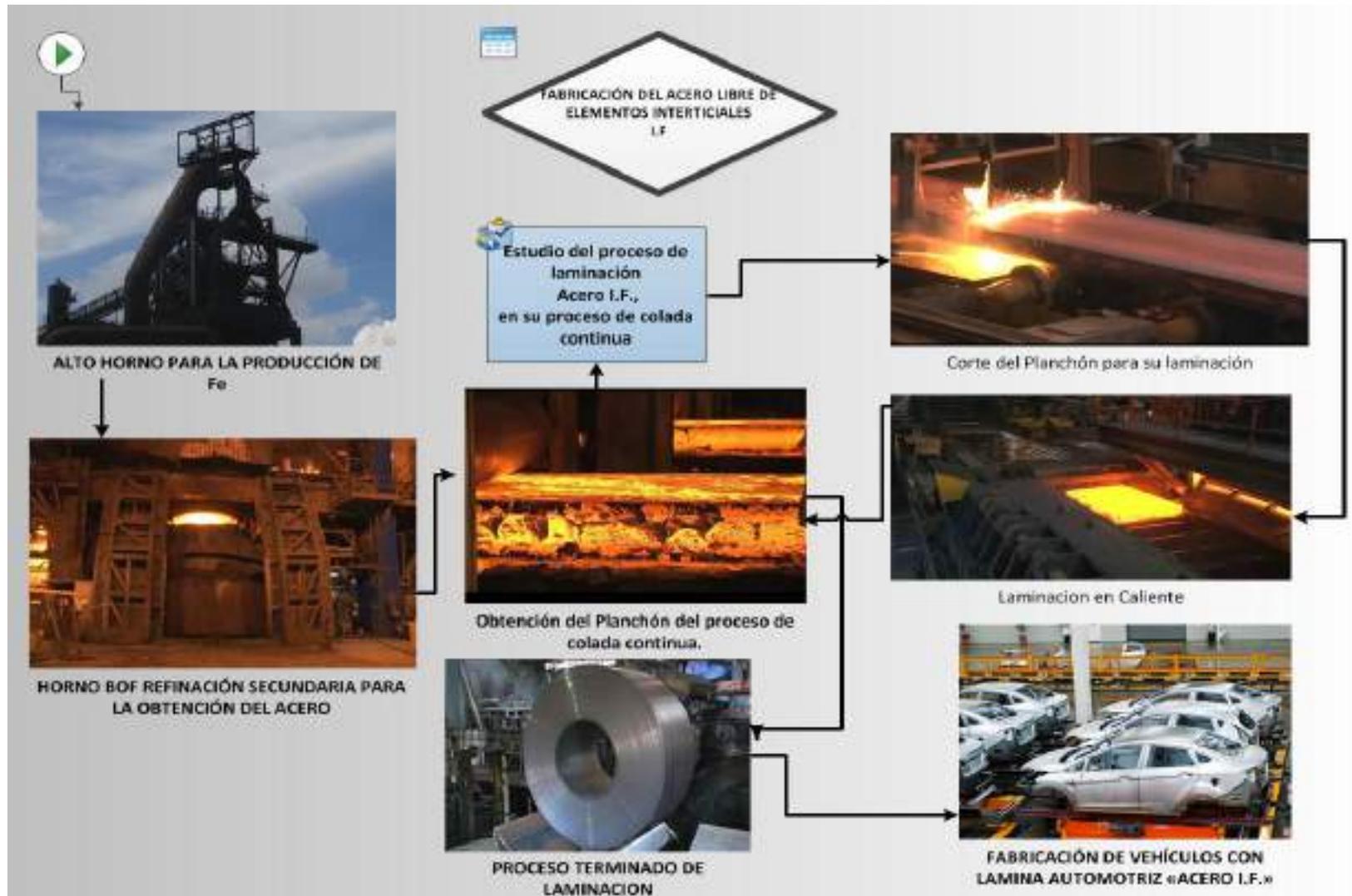
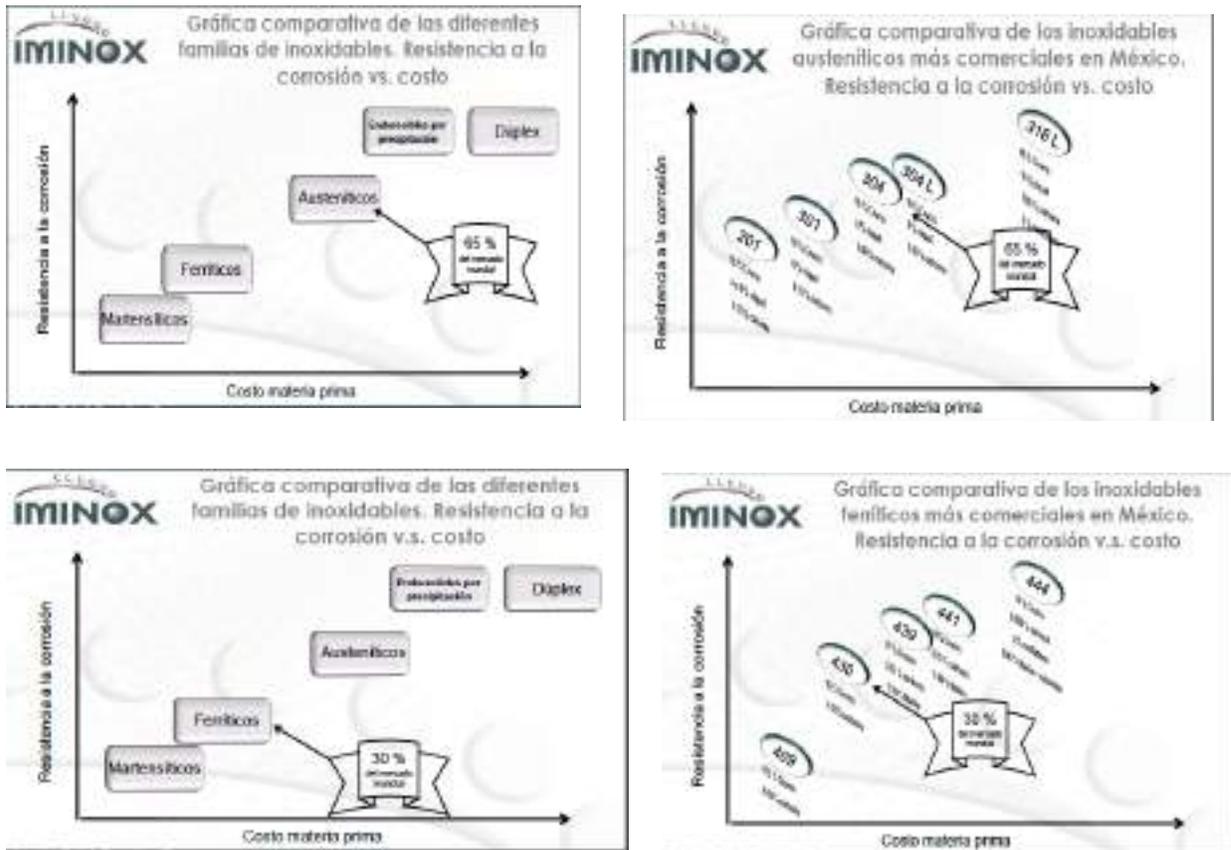


Figura 1.1. Proceso de fabricación industrial del acero libre de elementos intersticiales.



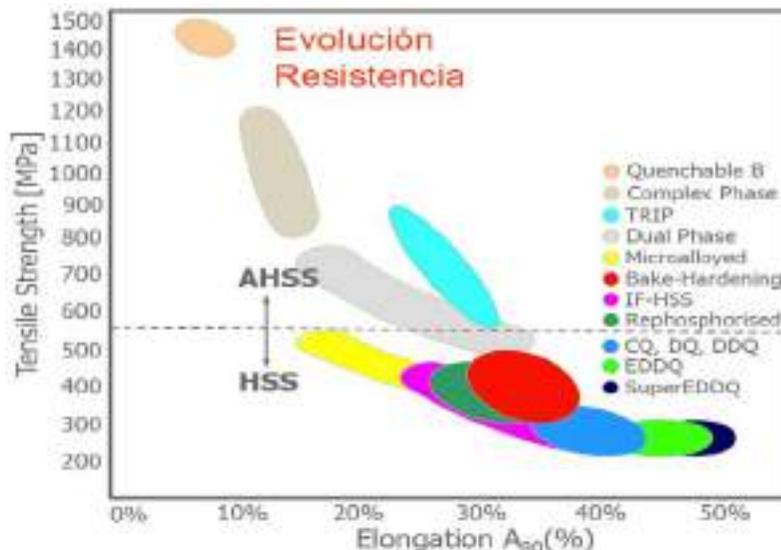
**Figura 1.2.** Clasificación de aceros Inoxidables de acuerdo a su composición química. Figura tomada del programa técnico especializado en acero inoxidable, Modulo 1 Características y Clasificación de los Aceros Inoxidables edición 2014, Instituto Mexicano del Inoxidable AC.

De acuerdo a normas internacionales como SAE (Society of Automotive Engineers) AISI (American Iron and Steel Institute) y representantes de la industria automotriz establecieron especificaciones basadas en propiedades mecánicas; este sistema está basado en la formalidad y los niveles de resistencia que son utilizados y requeridos en la industria automotriz.

En los últimos años la industria del automóvil ha tenido una evolución hacia aceros de alta resistencia con el objeto de reducir el peso de los vehículos. Tal es el caso de aceros de media-alta resistencia tipo HSS (High Strength Steels) y de alta resistencia denominados AHSS (Advanced High Strength Steels). **Figura 1.3.**

Los aceros tipo HSS presentan un Límite Elástico de entre 210 y 550 MPa. Se trata de aceros ferríticos.

Por el contrario, los acero tipo AHSS, presentan un Límite Elástico superiores a 550 MPa, pudiendo presentar fases como (ferrita/martensita/bainita /austenita retenida).



**Figura 1.3.** Gráfico de resistencia mecánica para aceros clasificados como tipo AHSS y HSS.

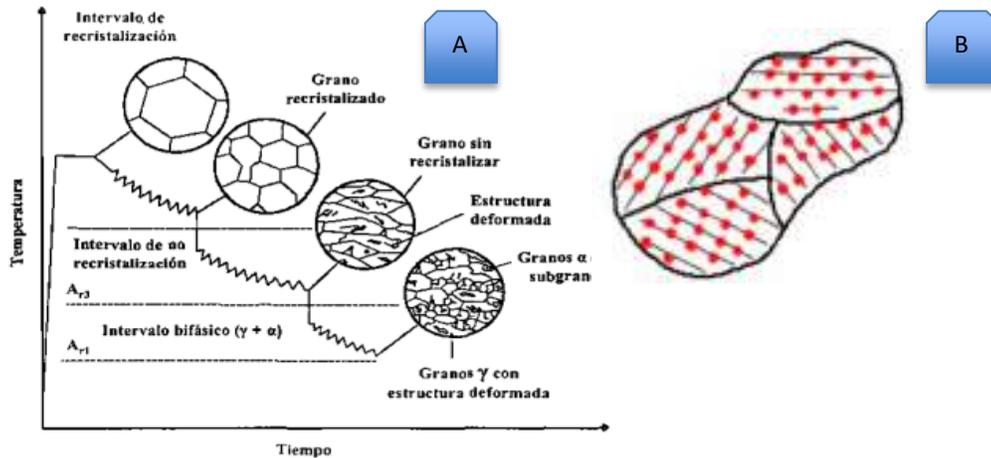
Por otro lado, los materiales metálicos se ven afectados por condiciones de intemperismo o factores como la temperatura, este deterioro llamado corrosión es el mecanismo espontáneo con el que la naturaleza revierte los procesos de obtención de los materiales metálicos, causando la alteración o destrucción de la mayor parte de los bienes fabricados por el hombre<sup>[26]</sup>.

### 1.1.2. Laminación en caliente

La laminación controlada o procesamiento termomecánico es una técnica diseñada para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales mediante el control de los procesos de deformación en caliente o en frío. Siendo una parte importante en un proceso para lograr una estructura granular para obtener propiedades de tenacidad, dureza y ductilidad. El papel del control de laminación es el de introducir una alta densidad de sitios de nucleación para granos de ferríticos en una matriz austenita durante la transformación mediante el control de

las condiciones de proceso y de esta forma refinar la estructura del acero después de la transformación, la temperatura se controla en varias de las etapas de laminación y la reducción del espesor en cada paso [27].

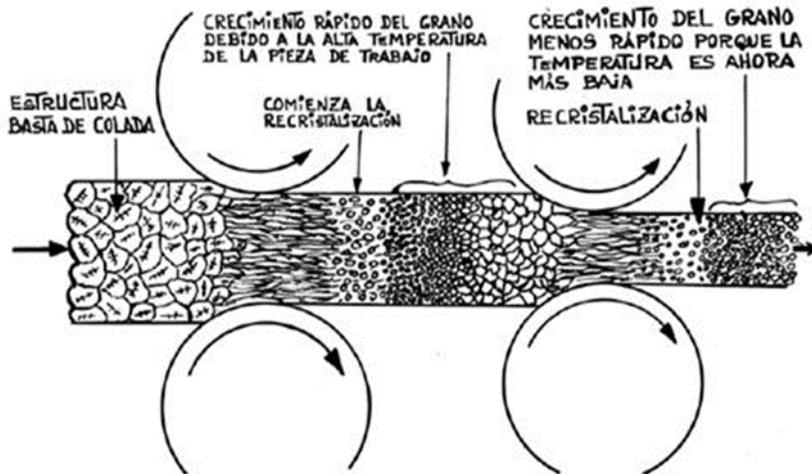
La relación estructural que existe entre el tamaño de grano de la ferrita ( $\alpha$ ) y la austenita ( $\gamma$ ) se encuentra influenciado por efectos complejos del diseño de la aleación y el procesamiento termomecánico) [28]. **Figura 1.4 (A).**



**Figura 1.4.** (A) Etapas del proceso termomecánico de laminación y (B) Metal solidificado mostrando granos individuales y límites de granos; nótese los diferentes ángulos en los que se encuentran los granos circundantes unos respecto de otros [29].

Cuando un metal en su estado líquido se enfría se están formando estructuras cristalinas que se van solidificando formando estructuras dendríticas, las que crecen uniformes hasta que se encuentran con otra estructura que también ha estado creciendo, en ese lugar de encuentro de las dos estructuras se forman los límites de grano **Figura 1.4 (B)** [29]. Sin embargo, la deformación plástica en caliente o el proceso termomecánico, se realiza llevando el material a elevadas temperaturas, a fin de obtener deformaciones importantes aplicando esfuerzos relativamente limitados. Además, los procesos de conformado en caliente permiten la modificación de la estructura metalográfica y el tamaño de grano. La **Figura 1.5**, muestra esquemáticamente el caso del conformado en caliente obtenido por laminación en la modalidad de deformación teniendo como resultado la acumulación de dislocaciones en el material constituye la fuerza motriz del acero para su transformación posterior a un estado más estable durante los procesos de restauración y recristalización. La distribución de la energía almacenada en el material no es homogénea y entonces tampoco

lo será la evolución de la microestructura durante el recocido <sup>[30,31]</sup>. Por lo que las condiciones de deformación y las propiedades son intrínsecas del material.



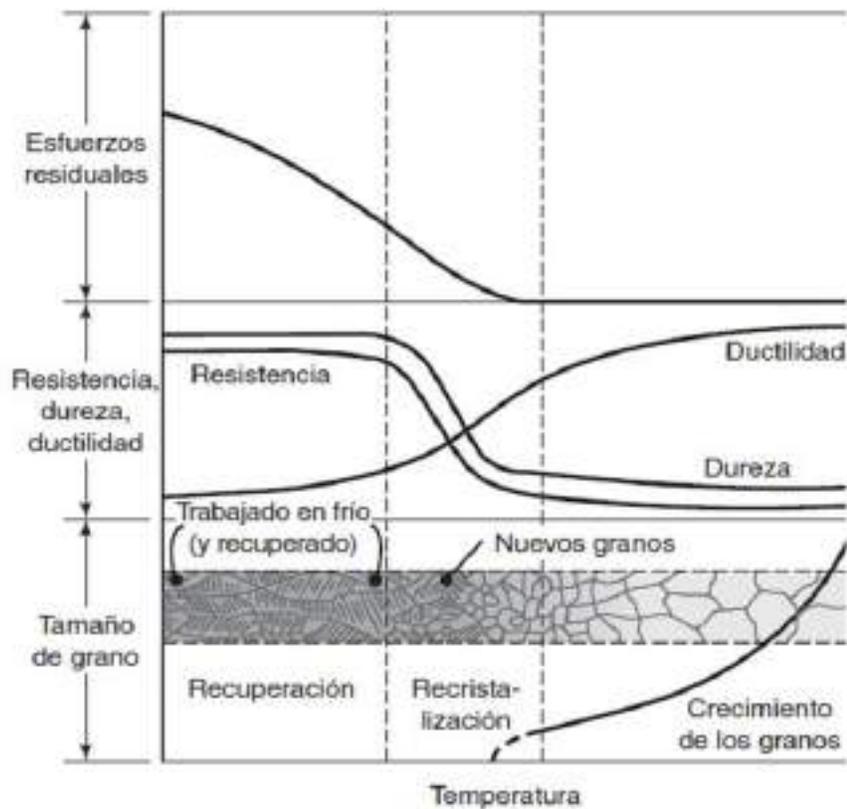
**Figura 1.5.** Esquema del efecto de laminación en frío <sup>[32]</sup>.

### 1.1.3. Laminación en frío

La laminación en frío se lleva a cabo entre dos rodillos de esta manera sufre compresión en la dirección vertical y estiramiento en las direcciones del plano **Figura 1.6**. Este proceso tiene lugar después del bobinado y a baja temperatura, frecuentemente incluso a temperatura ambiente. Mediante este proceso se obtiene un material con un espesor reducido, de buenas propiedades superficiales. Por otro lado, la energía introducida en el material durante la deformación se almacena en forma de dislocaciones. A medida que se deforma el material aumenta la resistencia a la deformación. Cuando la deformación supera el límite elástico es irreversible y lleva aparejado un aumento de la resistencia y de la dureza<sup>[33]</sup>. Este efecto, llamado endurecimiento por deformación, es mayor cuando la deformación es más alta. Sin embargo, solo una pequeña parte de la energía invertida durante el proceso queda almacenada en el acero, mientras que la mayor parte (alrededor de 95 %) se disipa en forma de calor <sup>[34]</sup>

Durante las diferentes deformaciones que va sufriendo el acero hasta reducir su espesor puede existir un incremento general de la resistencia y una disminución de la

ductilidad. Estos efectos se pueden verter (las propiedades del metal pueden regresar a sus niveles originales) controlando el rango de temperatura y el tiempo requerido. Durante el proceso de calentamiento, tres eventos tienen lugar consecutivamente <sup>[21]</sup> en *recuperación*, *recristalización*, *crecimiento de grano*. Si se eleva la temperatura del metal, los granos comienzan a crecer y finalmente su tamaño podría exceder el tamaño original de los granos; a este fenómeno se llama crecimiento de grano y podría afectar las propiedades mecánicas, **Figura 1.5.**



**Figura 1.6.** Esquema de los efectos de recuperación, recristalización y crecimiento de los granos en las propiedades mecánicas y en la forma del tamaño de grano <sup>[21]</sup>.

### **1.1.3.1. Recocido y recristalización**

En el proceso de recocido de un acero deformado se pueden distinguir tres etapas que a veces llegan a solaparse:

- A.- Restauración,
- B.- Recristalización.
- C.- Crecimiento del grano recristalizado.

Durante el recocido cambian las principales propiedades físicas. La pérdida de resistencia a la tracción viene acompañada de un aumento de ductilidad. El mayor cambio en esas propiedades ocurre durante la recristalización, mientras que durante los procesos de restauración y de crecimiento de grano la variación es menor <sup>[21, 35]</sup>.

#### **A.- Restauración**

La restauración es la suma de todos los procesos, principalmente de aniquilación y reagrupamiento de las dislocaciones, que no incluye ninguna migración de fronteras de ángulo alto.

La influencia que tiene la restauración sobre el proceso de la recristalización, es ambigua, por una parte son dos procesos competitivos, ya que durante la restauración la estructura evoluciona hacia un estado más estable, lo cual implica que la fuerza motriz para la recristalización es menor. Por otra parte es un proceso imprescindible para que pueda ocurrir la nucleación de granos recristalizados por coalescencia o crecimiento de subgranos.

#### **B.- Recristalización**

La restauración es un proceso relativamente homogéneo, que ocurre a nivel de subgrano de forma homogénea en todo el material. La recristalización, por su parte, incluye la nucleación y el crecimiento de nuevos granos con baja densidad de dislocaciones a expensas de los granos deformados. Los nuevos granos crecen por migración de ángulo alto y su orientación puede ser diferente a la de la zona deformada que los rodea. Durante este proceso disminuye considerablemente la resistencia del material, mientras que la ductilidad aumenta <sup>[36]</sup>.

#### **C.- Crecimiento de grano**

Si se eleva la temperatura del metal, los granos comienzan a crecer y finalmente su tamaño podría exceder el tamaño original de los granos; a este fenómeno se llama crecimiento de grano y podría afectar las propiedades mecánicas <sup>[36]</sup>

### 1.1.3.2. Constante de Lankford (R)

La constante de Lankford (R) es una medida de la anisotropía plástica de una lámina, de acero laminado. Este valor es empleado extensamente como un indicador de la formabilidad de láminas de acero recristalizado.

El cálculo de R se realiza considerando que x y y son las direcciones de las coordenadas en el plano de laminación y z es la dirección del espesor de la lámina, el valor-R está dado por la relación de la deformación plástica en el plano  $0_{xy}$  y la deformación plástica en la dirección  $0_z$  a través del espesor.

$$R = \frac{\epsilon_{xy}^p}{\epsilon_z^p} \quad \text{Ec. (1.1)}$$

En la práctica, se toma el valor de tensión al 20% de deformación. Para láminas metálicas, el valor-R se determina en las tres diferentes direcciones de carga en el plano de laminación ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $90^\circ$  en relación con la dirección de laminación).

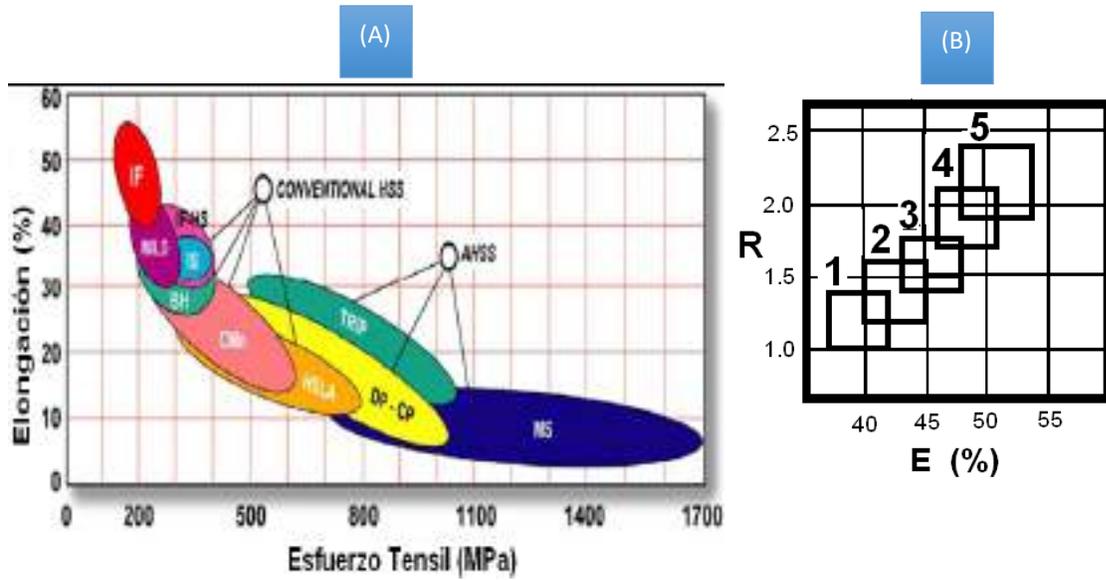
El valor-R se toma como valor promedio:

$$\bar{R} = \frac{(R_0 + 2R_{45} + R_{90})}{4} \quad \text{Ec. (1.2)}$$

El coeficiente de anisotropía planar o valor- $R_p$  se determina de la variación del valor-R con el ángulo de prueba respecto de la dirección de laminación. Este valor se define como:

$$R_p = \frac{(R_0 - 2R_{45} + R_{90})}{2} \quad \text{Ec. (1.3)}$$

La formabilidad de láminas de acero en estampado profundo está caracterizado por el valor-R, **Figura 1.7** [37, 38, 39].



**Figura 1.7.** (A) Carta de deformabilidad para diferentes grados de aceros, (B) Clasificación de aceros en base a su deformabilidad. 1 calidad comercial, 2 estampado, 3 estampado profundo, 4 estampado extra profundo, 5 súper estampado extra profundo <sup>[40]</sup>.

## 1.2. Metodología experimental

### 1.2.1. Laminación del acero IF

El acero IF estabilizado con Titanio y bajo contenido de carbono, utilizado en el desarrollo de este trabajo, fue suministrado por la industria siderúrgica. Las muestras proporcionadas se obtuvieron después del proceso de colada continua en forma de planchón, con dimensiones de 25 cm de espesor, 110 cm de ancho y 250 cm de longitud. De este planchón se extrajeron pequeñas placas con las siguientes dimensiones 3.0 cm espesor, 8.0 cm ancho y 21 cm largo, como se muestra en la **Figura 1.8**.

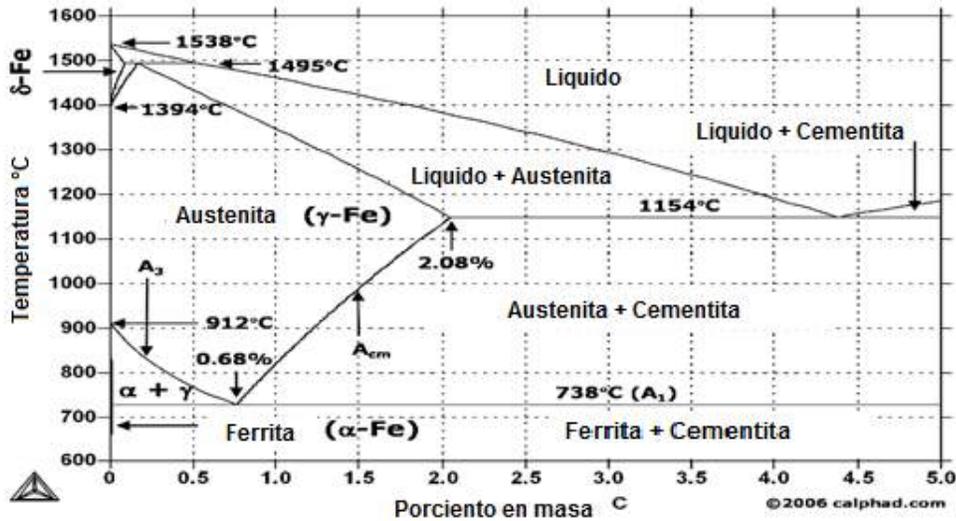


*Figura 1.8. Planchón de acero IF después de la colada continua.*

Para conocer la composición química del acero IF se realizó un análisis de espectrometría de emisión óptica, utilizando el equipo espectro, modelo spectro lab que mide simultáneamente la intensidad de varias líneas espectrales de la luz emitida por la muestra cuando los átomos que la constituyen son excitados por una fuente de energía exterior. La luz analizada, se sitúa dentro de las longitudes de onda comprendidas entre 150 nm y 800 nm aproximadamente

### 1.2.1.1. Laminación del acero IF – inicio del proceso de laminación en caliente (proceso termomecánico)

La deformación plástica por laminación en caliente tiene como propósito reducir su espesor del planchón hasta un 66% mediante ciclos por variación de espesor, llevando el material a una temperatura  $A_3$ , **Figura 1.9**. Además, los procesos de conformado en caliente permiten la modificación de la estructura metalográfica y el tamaño de grano.



**Figura 1.9.** Diagrama binario Fe-C<sup>[41]</sup>.

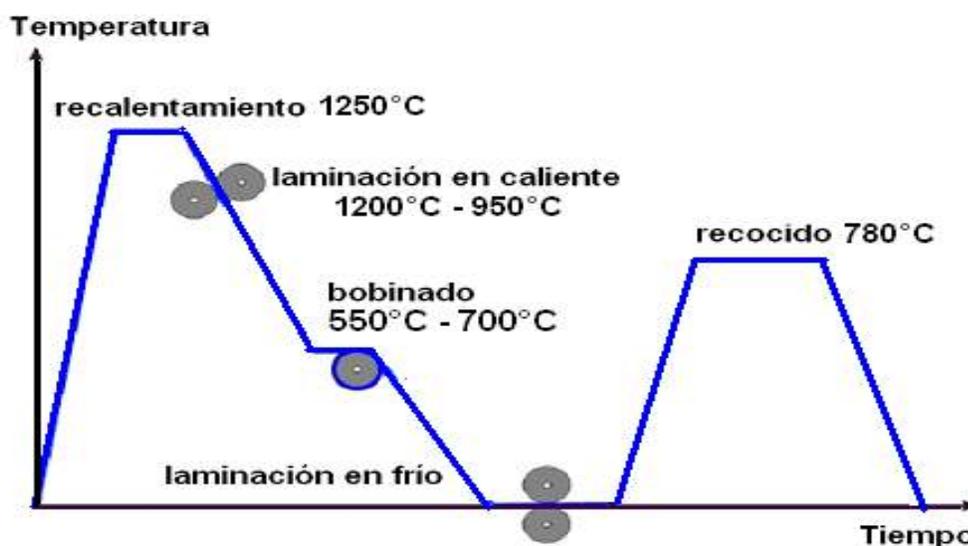
Con el fin de reproducir el proceso siderúrgico, la probeta obtenida del planchón con dimensiones 3.0 x 8.0 x 21 cm, se calienta a una temperatura constante de 950°C durante un tiempo de 5 min, posteriormente la probeta se lamino en una laminadora marca FENN. **Figura 1.10.**



**Figura 1.10.** Laminadora marca Fenn con la que se realizó el proceso de laminación del acero IF.

### 1.2.1.2. Laminación en caliente – proceso termomecánico

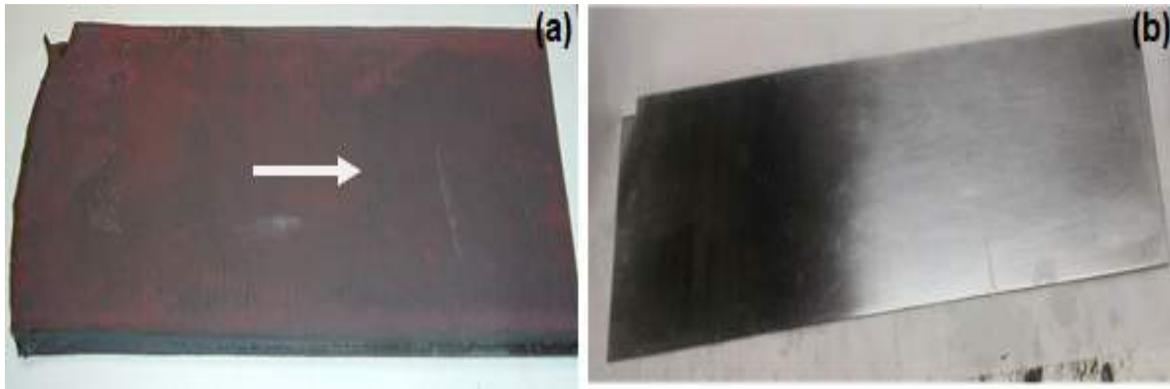
Para estudiar el comportamiento del acero IF y mejorar sus características mecánicas, se establecieron las condiciones de planta en el laboratorio siguiendo la ruta que lleva el proceso termomecánico que comúnmente es aplicado a los aceros IF, que contempla los procesos de bobinado, laminación en frío y recocido, se presenta en la **Figura 1.11**, (esta ruta de procesamiento termomecánico se aplica en estos aceros con el fin de evaluar sus propiedades mecánicas bajo estas condiciones de procesamiento), bajo el cual son tratados los aceros para evaluar sus propiedades mecánicas [42, 43, 44, 45]



**Figura 1.11.** Representación esquemática del procesamiento termomecánico y de recocido de planchones de acero IF.

Experimentalmente el proceso de la laminación en caliente se realizó en la laminadora marca FENN, e inicia, cuando el planchón alcanza una temperatura de recalentamiento uniforme de 1250°C en un horno con resistencias de carburo de tungsteno por un tiempo aproximado de 20 min una vez alcanzada la temperatura, posteriormente inicia el proceso de laminación con rodillos de laminación en caliente, entre paso y paso se cierran los rodillos a una velocidad de 3.3 rpm entre paso y paso de laminación se redujo 0.80 mm de espesor, la laminación del planchón finaliza a una temperatura de 950°C (Ar<sub>3</sub>). Al finalizar la laminación en caliente se alcanzó una deformación del 66%, llegando a un espesor final de 10 mm, **Figura 1.12A**.

El material obtenido después del proceso de laminación en caliente, se caracterizó microestructuralmente utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de microscopio electrónico de transmisión. La identificación de los precipitados formados durante este proceso de laminado en caliente y recocido, simulan las condiciones de operación reales establecidas durante el proceso de enrollado a una temperatura de 700°C.



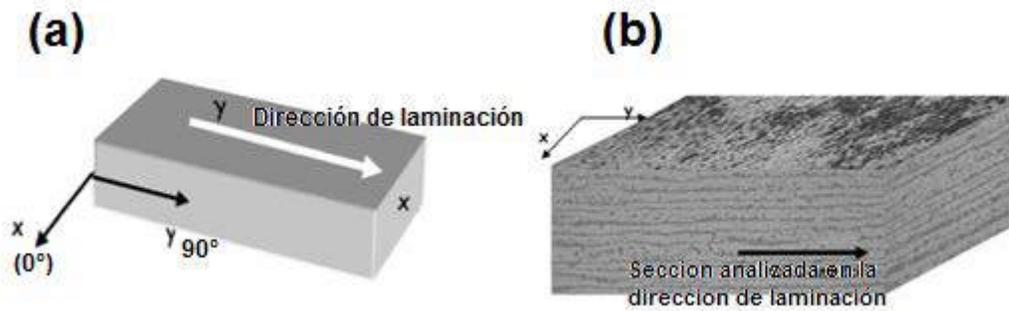
**Figura. 1.12.** Placa de acero IF después del proceso de (a) laminación en caliente, (deformación final del 66%). (b) laminación en frío espesor final de 0.5 mm, (94% de deformación). La flecha indica el sentido de laminación.

### 1.2.1.3. Laminación en frío

Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el acero laminado en caliente la placa se pasó a una rectificadora de superficie plana Modelo SKU: 335-ESG-618M, para limpiar maquinó en ambas superficies para retirar el óxido, es decir, se retiró un espesor de 0.1 mm de la superficie metálica. El proceso de laminación en frío, se realizó en un laminador marca Fem Manufacturing Serie 5" mill, con rodillos para laminación en frío de 5 pulg de diámetro, cuenta con un módulo de control marca Haley Controls, Al finalizar la laminación se alcanzó una deformación del 94%, llegando a un espesor final de 0.5 mm. **Figura 1.12B.**

#### 1.2.1.4. Preparación de muestras con tratamiento termomecánico

En esta etapa experimental se evaluaron las condiciones que permitirán determinar las propiedades de recuperación, recristalización y crecimiento de grano policristalino. <sup>[46,47]</sup> Este acero fue el que lamino en frio hasta alcanzar un espesor de 0.5 mm de espesor. **Figura 1.13**, el proceso experimental consistió en recortar laminas del acero IF en segmentos de 1.0 x 1.0 cm<sup>2</sup> en dirección longitudinal en la que fue laminado el acero, estas laminas fueron marcadas con las dimensiones antes mencionadas con un plumón indeleble y cortadas con una cizalla para metal.



**Figura 1.13.** Esquema representativo de la dirección de laminación del acero IF (a), imagen tridimensional donde se indica la sección que se analizó en la caracterización metalográfica en dirección longitudinalmente (90°).

Una vez obtenida las muestras, se limpian con papel abrasivo (papel lija) del número 1200, y se ingresan a una mufla marca Felisa modelo FE-340P se fija una temperatura de 780 °C sin atmosfera, siendo esta temperatura constante durante todo el evento del tratamiento termomecánico, una vez que se alcanzó la temperatura de 780 °C se cronometra el tiempo de permanencia de la muestra metálica dentro de la mufla para el tiempo de: 60, 120, 180, 240, 300, 360 y 420 (s), ver **Tabla 1.1**. Una vez alcanzado el tiempo de permanencia para cada muestra se retiran de la mufla para ser enfriadas a temperatura ambiente.

**Tabla 1.1.** Tiempos de permanencia dentro de la mufla de las muestras de acero IF a una temperatura constante de 780°C.

T (°C)	Tiempo en segundos (s)						
	60	120	180	240	300	360	420
780	✓ Alcanzado el tiempo del tratamiento termomecánico se retira la muestra de la mufla para ser enfriada a temperatura ambiente.						

Una vez concluido la etapa de los ensayos termomecánicos las muestras metálicas fueron montadas en resina acrílica **Figura 1.14**, con la finalidad de facilitar la manipulación para el ensayo metalográfico, por lo que se desbastaron los cantos (sección más delgada) de forma longitudinalmente (Y (90°)) empleando distintos tipos de con papel abrasivo del número 450, 600, 1050 y 2000, pasando por un paño fino y alúmina de 1  $\mu$ m hasta obtener una superficie acabado espejo. Una vez obtenido las muestras con acabado tipo espejo será atacada una por una químicamente con el reactivo Nital al 2% (98 ml de etanol y 2 ml de HNO<sub>3</sub>) para revelar la estructura metalográfica a los diferentes tiempos del tratamiento termomecánico.

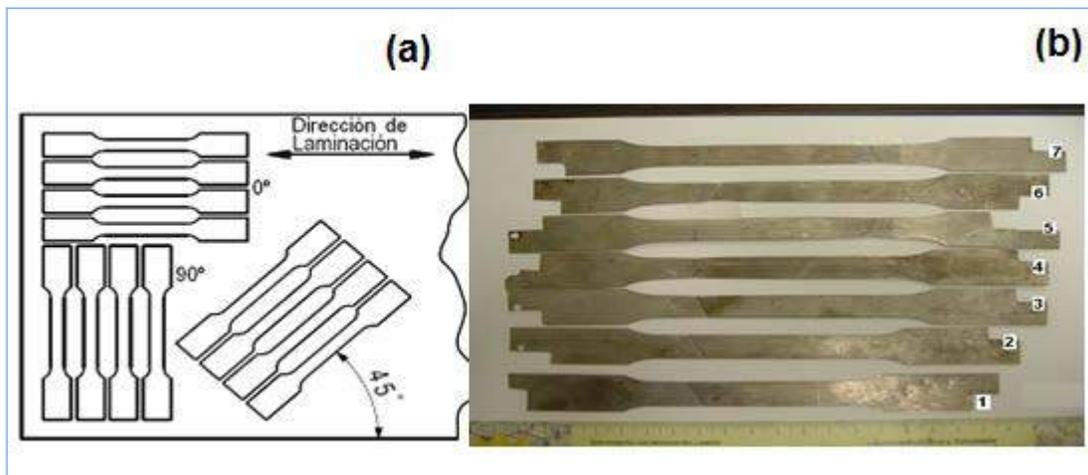


**Figura 1.14.** Montaje de las muestras metálicas de acero IF quienes recibieron diferentes tiempos de tratamientos termomecánico a una temperatura constante de 780 °C.

### 1.2.1.5. Ensayos de tensión deformación

Una vez efectuado el proceso de deformación en frío, se aplicaron tratamientos isotérmicos a distintos tiempos, en donde se promovió la ocurrencia de los procesos de recuperación, recristalización y/o crecimiento de grano, posteriormente se efectuaron ensayos de tensión en estas muestras.

Con el propósito de evaluar coeficiente de Lankford R, de los aceros IF, se maquinaron probetas en tres direcciones: Dirección de laminación:  $0^\circ$ , Dirección transversal  $90^\circ$ , Dirección  $45^\circ$ . Las probetas de tensión se fabricaron de acuerdo con la norma ASTM E8, **Figura 1.15**, para probetas planas y se llevaron a cabo los ensayos de tensión en una máquina MTS de 20 toneladas, con un desplazamiento entre mordazas de 1 mm/min. <sup>[48]</sup>.



**Figura 1.15.** Ilustración esquemática que muestra las direcciones en que se elaboraron las probetas para ensayos de tensión en relación a la dirección de laminación (a), fotografías de los especímenes a ensayarse a tensión (b).

### 1.3. Resultados y discusiones

#### 1.3.1. Composición química del acero IF, con la técnica de espectrómetro de emisión óptica

El resultado del análisis químico, en unidades de % en masa, del acero IF se muestra en la **Tabla 1.2**. Los resultados muestran que hay un alto contenido de Titanio (Ti), microelemento adicionado para la fabricación del acero, y que se requiere para propiciar reacciones atómicas que originan la precipitación (compuestos insolubles) con respecto al carbón (C), azufre (S), aluminio (Al) y nitrógeno (N). Este tipo de aceros son llamados aceros IF estabilizados con Ti. Particularmente un bajo contenido de carbón, contribuye fuertemente a mejorar sus características para el estampado profundo (valor de Lankford) así como su ductilidad (porcentaje de elongación) <sup>[49]</sup>. Los aceros IF se establecieron como materiales ideales para una gran variedad de aplicaciones en la industria.

**Tabla 1.2.** Caracterización del acero IF mediante el espectrómetro de emisión óptica

<b>C (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>S(%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Ti (%)</b>
0.0017	0.0813	0.0169	0.0098	0.0084	0.0089	0.0560

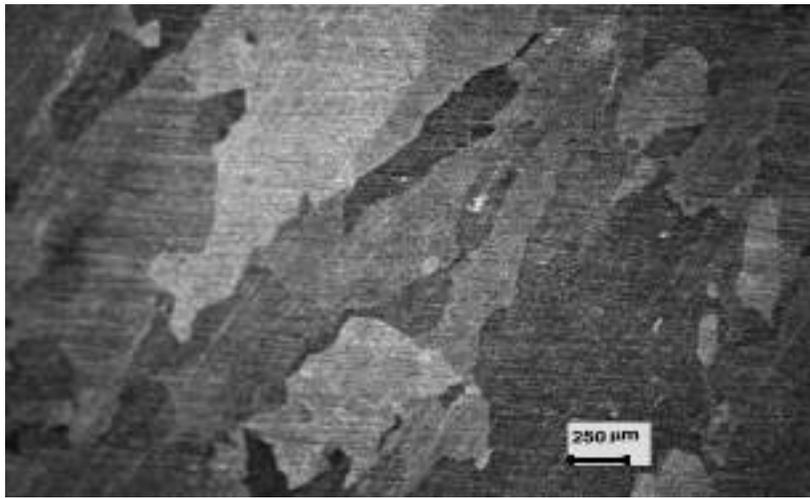
  

<b>Cu (%)</b>	<b>Cr(%)</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>N<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Co (%)</b>
0.0245	0.0074	0.0389	0.0071	0.0030	0.0013

Sin embargo, con la adopción de la tecnología moderna de desgasificación en vacío, es relativamente fácil producir aceros con menos de 30 ppm de carbono y nitrógeno, dando como resultado la introducción de la tecnología de los aceros de ultra bajo carbono y los aceros IF <sup>[50]</sup>.

### 1.3.2. Análisis morfológico del acero IF en la condición de colada continúa

El estudio realizado por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado a microanálisis por dispersión de energías de rayos X, muestra el tipo de grano en colada continua y los precipitados presentes del acero IF estudiado. Con estos resultados se logró identificar la presencia de granos de ferrita ( $\text{Fe}-\alpha$ ), con un tamaño de grano promedio de  $51.6 \mu\text{m}$ , y de precipitados tales como carburos (C), sulfuros (S) y nitruros (N) **Figura 1.16**, así como su transformación durante los subsecuentes tratamientos termomecánico (recuperación, recristalización y crecimiento de grano).



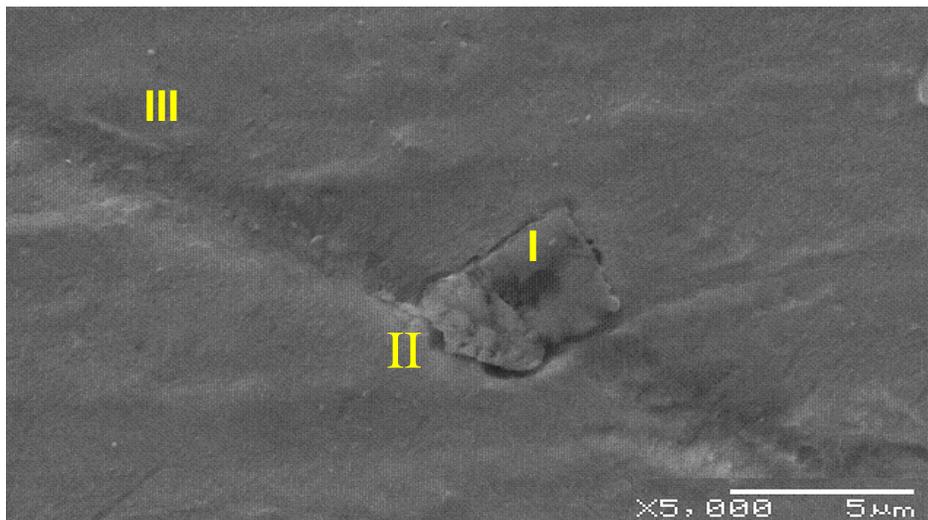
**Figura 1.16.** *Microfotografía tomada por MEB a 250 X, donde se presenta la microestructura en la condición de colada continúa del planchón.*

Por medio del microanálisis puntual por EDX en MEB sobre el acero IF estabilizado con Ti, se detectó que existen precipitados con tamaños en el intervalo de  $0.1$  a  $5 \mu\text{m}$ . Los precipitados de TiN fueron localizados principalmente en el interior del grano y en menor porcentaje sobre el límite de grano, por lo que hace suponer que la mayor parte de estos se formaron durante el proceso de aceración. Estos resultados obtenidos concuerdan con lo que se ha reportado en trabajos referentes a la precipitación durante, la etapa de solidificación en los aceros adicionados con Titanio.<sup>[51]</sup> La ecuación 1.4 determina la temperatura crítica (en  $^{\circ}\text{K}$ ) a la cual ocurre la precipitación del TiN es la siguiente.<sup>[52]</sup>

$$\log[(\% \text{ en peso de Ti})(\% \text{ en peso de N})] = -\frac{15,200}{T} + 3.9 \quad \text{Ec. (1.4)}$$

Donde Ti y N son los contenidos en porcentaje de 0.061 [%Ti] y 0.003 [%N] respectivamente, T es la temperatura siendo de aproximadamente de 1973°K, por lo que el TiN se forma a la temperatura líquida del acero, lo cual confirma lo mencionado y observado anteriormente. Sin embargo, aquellos precipitados cuyo tamaño resultaron ser de un mayor a 2  $\mu\text{m}$  fueron del tipo AlN/TiN, este hallazgo es congruente con otro mecanismo de formación que fue reportado, por el cual precipitaba también el TiN <sup>[53]</sup>.

En la microfotografía del acero ultra limpio en la condición de colada, **Figura 1.17**, se marcan los puntos en los cuales se realiza el EDX. El **punto I** representa un análisis sobre un precipitado producto de la formación de la etapa de solidificación del acero. El **punto II** es un análisis en el límite de grano de la matriz ferrítica (Carbono disuelto en Hierro - Fe-  $\alpha$ ) y el precipitado. El **punto III** representa el análisis en la frontera del grano. Este análisis nos proporcionara información de la distribución de los microaleantes usados para la fabricación del acero.

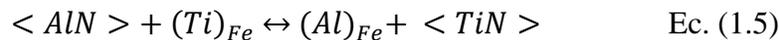


**Figura 1.17.** *Microfotografía del acero en la condición de colada, donde se muestra la forma de un precipitado en la matriz de ferrita (Fe-  $\alpha$ ).*

Los resultados de EDX, **Figura 1.18a**, para el punto I, muestra la presencia de: carbono (C), nitrógeno (N), aluminio (Al) y titanio (Ti). Mientras que para el punto II el EDX, **Figura 1.18b**, muestra la presencia de elementos químicos como el carbono (C), nitrógeno (N), y en una mayor concentración el azufre (S). Sin embargo, aquellos precipitados previamente formado como el TiN, se debe al exceso de Ti en solución sólida,

se presenta la nucleación y crecimiento epitaxial del TiN y donde posiblemente se esté asociando la formación del sulfuro de titanio, (TiS). Derivado de la existencia de los componentes del S, C, Ti pueden formar carburos complejos como el  $Ti_4C_2S_2$ , **Figura 1.18c**<sup>[54]</sup>.

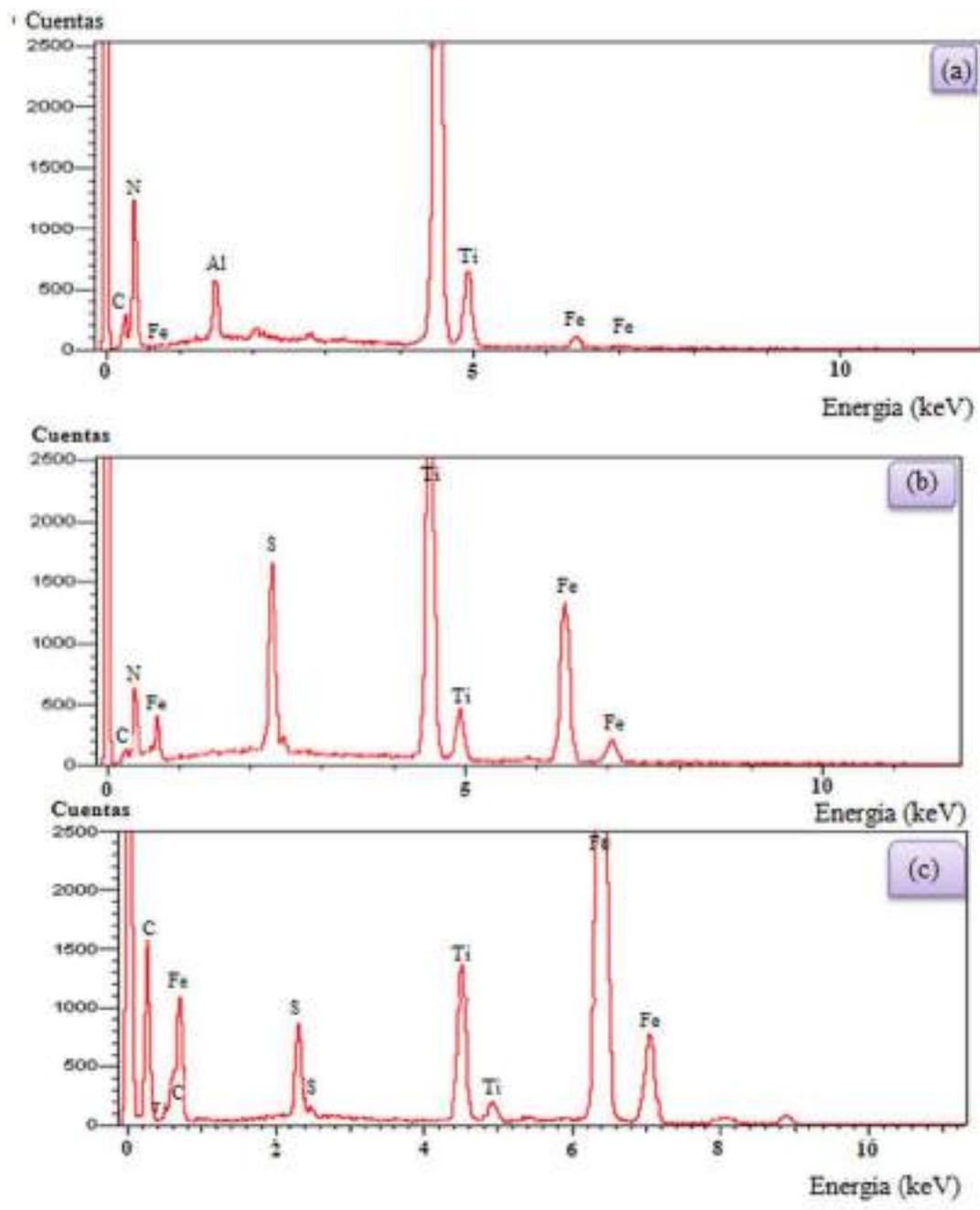
Una posible explicación a la formación de la nucleación de los precipitados de TiN y AlN pueda darse a partir de la siguiente ecuación 1.5.



Siendo el compuesto  $\langle AlN \rangle$  es el nitruro presente en el acero líquido,  $(Ti)_{Fe}$  es el Ti agregado como ferroaleación durante la aceración,  $(Al)_{Fe}$  es el Al disuelto en el acero líquido y el  $\langle TiN \rangle$  representa el TiN que nuclea sobre la partícula de AlN. Por otro lado la energía libre de la reacción  $\Delta G$  a la temperatura T del acero líquido en temperatura absoluta, está dada por la siguiente ecuación 1.6 <sup>[54]</sup>.

$$\Delta G = -132097 + \frac{41.35}{T} \quad \text{Ec. (1.6)}$$

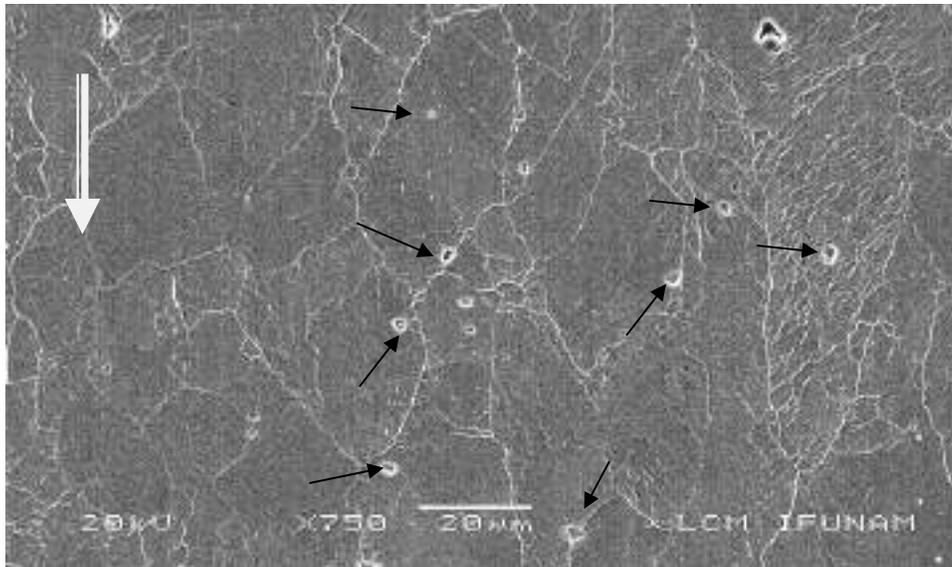
Donde  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs, el valor negativo implica que la reacción procede hacia la derecha es decir que el Ti reaccionará con el N para formar una partícula que puede precipitar en  $\langle AlN \rangle$  ó  $\langle TiN \rangle$ . Por lo observado en la microestructura de la micrografía de la Figura 17 se puede decir que la precipitación del TiN se realiza por dos posibles mecanismos: Por combinación directa de átomos de Ti y N y su posterior crecimiento por nucleación inicial del Ti en precipitados de AlN y su eventual crecimiento.



**Figura 1.18.** Microanálisis EDX, realizado sobre (a) Punto I, (b) Punto II y (c) Punto III.

### 1.3.3. Análisis morfológico del acero IF en la condición de laminación en caliente

Los resultados derivados del análisis microestructural después de realizar la laminación en caliente del acero IF, los resultados plasmados en la micrografía electrónica de barrido revelaron que durante la etapa de recalentamiento la estructura granular de colada desaparece dando lugar a la formación de una estructura de granos de ferrita de tamaño casi homogéneo. Tal como se muestra en la **Figura 1.19**, en donde se observaron precipitados en límites de grano y en la matriz de ferrita marcados con flechas negras, la flecha blanca indica el sentido en el que se realizó la laminación.

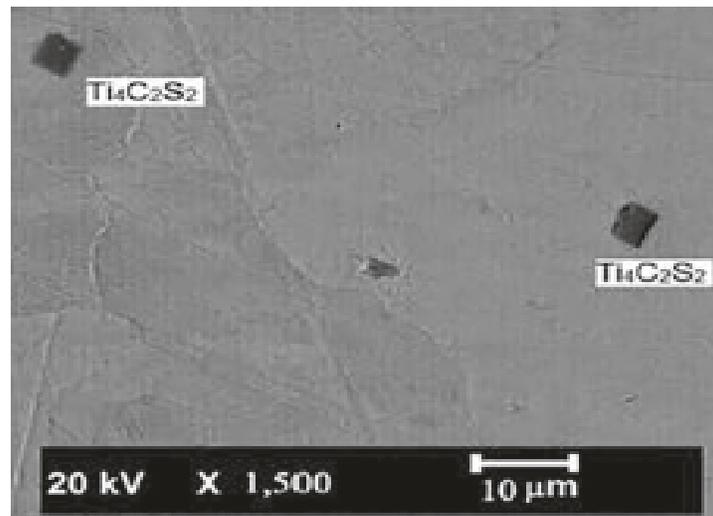


**Figura 1.19.** Micrografía electrónica de barrido del acero IF laminado en caliente tomada en la dirección longitudinal, donde se observan precipitados en matriz y límite de grano.

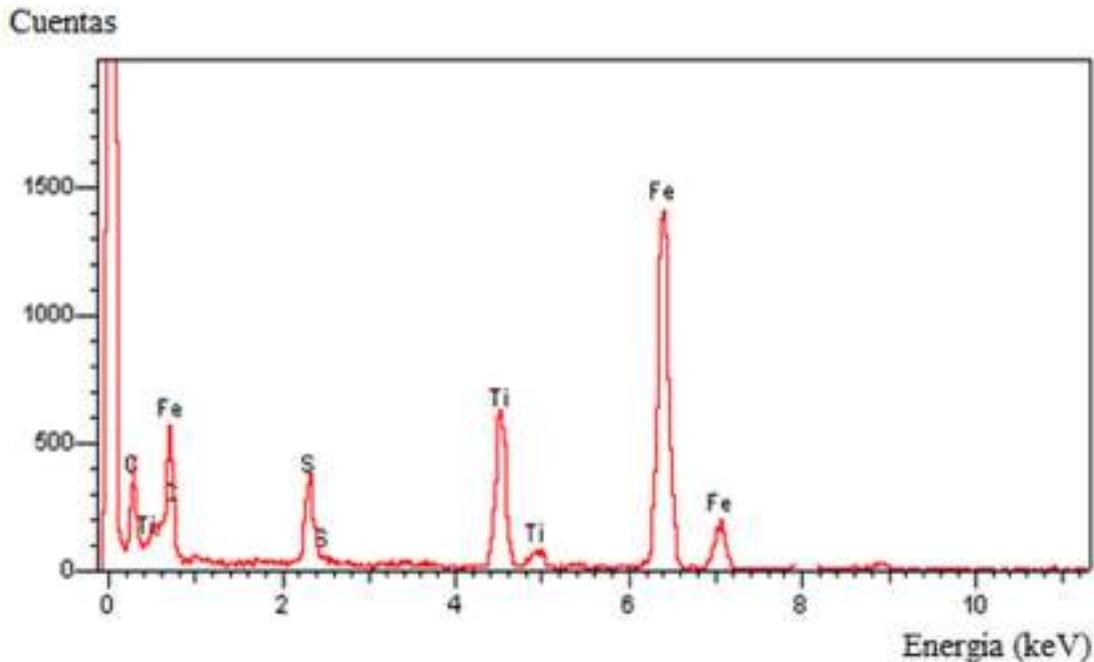
Sin embargo la cantidad de precipitados ha constituido un tema de discusión, como lo ha planteado Muljono y colaboradores<sup>[55]</sup> en el que la temperatura puede estar directamente relacionada con el porcentaje de volumen de precipitados. Para el caso de esta investigación el volumen de precipitados fue de aproximadamente el 1%, por lo que se plantea la mejora del crecimiento de granos, para provocar una inhibición de los precipitados que podría afectar las propiedades mecánicas.

La disolución de estos precipitados representa el primer paso para tener un control en concer su morfología y controlar el tamaño de grano al final de la laminación, así como el efecto en su recristalización <sup>[55,56]</sup>.

La **Figura 1.20** presenta una micrografía electrónica de barrido tomada a 1500 X que muestra la forma de los precipitados con un tamaño de 10  $\mu\text{m}$ , mostrando una morfología rómbica. El análisis químico basado en la técnica EDX (ver Figura 1.21) denota en los precipitados la presencia de Fe, S, N, Ti y C, el cual puede estar relacionado a la formación de precipitados de carbosulfuro de Titanio ( $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ), se asume que probablemente el exceso de Ti estequimetricamente estabiliza los elementos S, N y C formando diferentes precipitados.



**Figura 1.20.** Micrografía por (MEB) de acero IF laminada en caliente en la cual se observan precipitados en forma de rómbica, geometría característica de los precipitados de titanio.



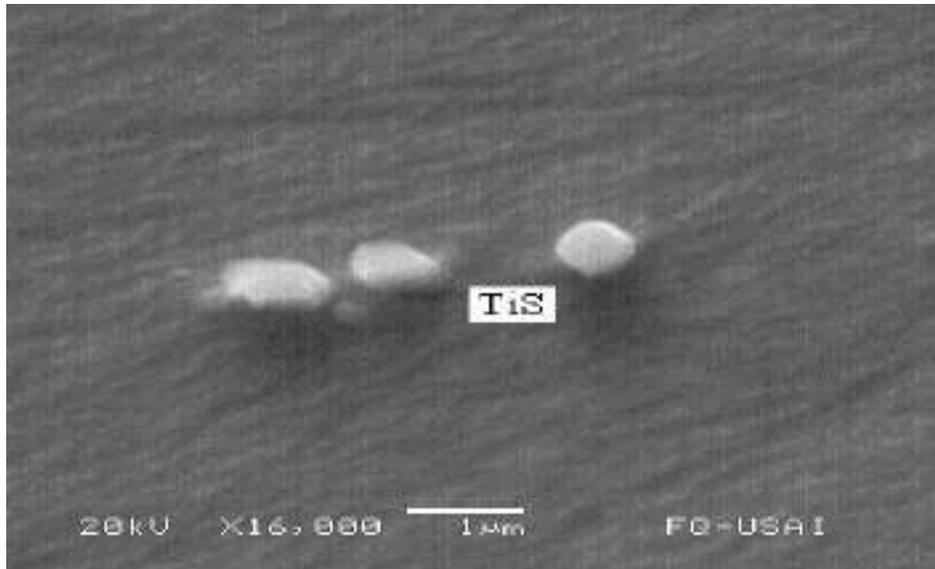
**Figura. 1.21.** *Análisis químico realizado a los precipitados indican la presencia de carbono, azufre, titanio y hierro de la matriz de la ferrita del acero IF laminado en caliente.*

Ghosh et al. (2009)<sup>[57]</sup>, han reportado en los aceros IF los mecanismos de formación de los precipitados de Titanio, sin embargo, se postuló que las partículas de nitruro de Titanio formadas durante la fundición actúan como sitios de nucleación para la precipitación de TiS y  $Ti_4C_2S_2$ . La pequeña cantidad de Carbono restante es precipitada como TiC. Durante el recalentamiento del planchón, ocurre la solución del carbosulfuro, dejando solo TiS y TiN. El enfriamiento de la lámina a la temperatura intercrítica durante el rolado en caliente transforma el TiS a  $Ti_4C_2S_2$  por la absorción de Titanio y Carbono <sup>[58,59]</sup>.

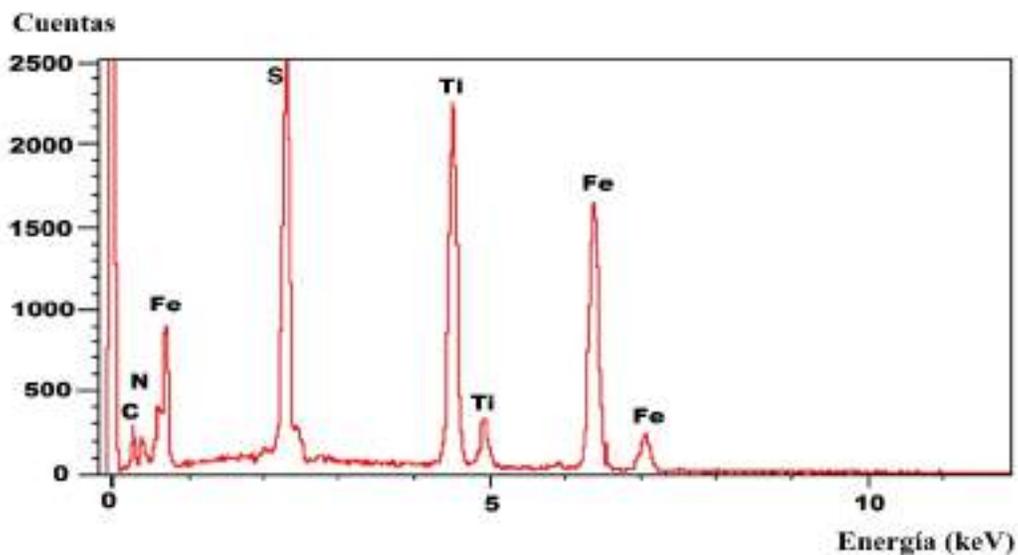
Además, la estabilidad de diferentes compuestos de Ti en los aceros IF como función de la temperatura de precipitación fue reportado por Hua et al. (1997), y reveló que después de la formación de precipitados de TiN, es probable que se formen sulfuros de TiS a medida que la temperatura disminuye <sup>[60]</sup>. Sin embargo, la estabilidad del TiS es muy baja y, por lo tanto, este sulfuro se descompone durante el laminado en caliente a 900–1200 °C, esto implica que su forma puede variar.

En esta misma caracterización del acero IF en la **Figura 1.22**, se muestra una micrografía electrónica de barrido en la condición de laminación en caliente, la cual se

observan precipitados con geometría semi-esférica de un tamaño aproximado de 0.81  $\mu\text{m}$ , correspondiendo a un compuesto de TiS, esta determinación se hace a partir de realizar simultáneamente un análisis químico por EDX, **Figura 1.23**.



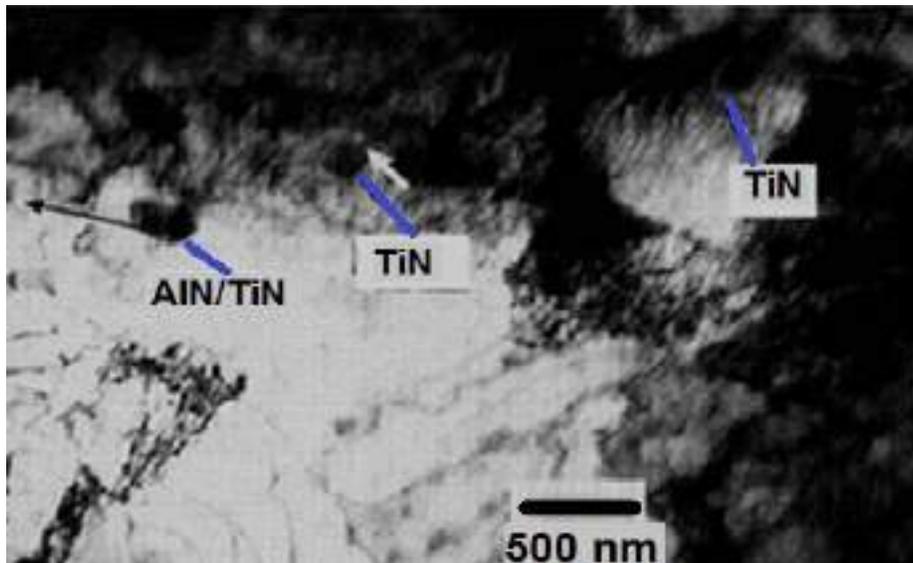
**Figura 1.22.** Micrografía por (MEB) de acero IF muestra laminada en caliente en la cual se aprecian precipitados en forma semi-esférica, precipitados de TiS.



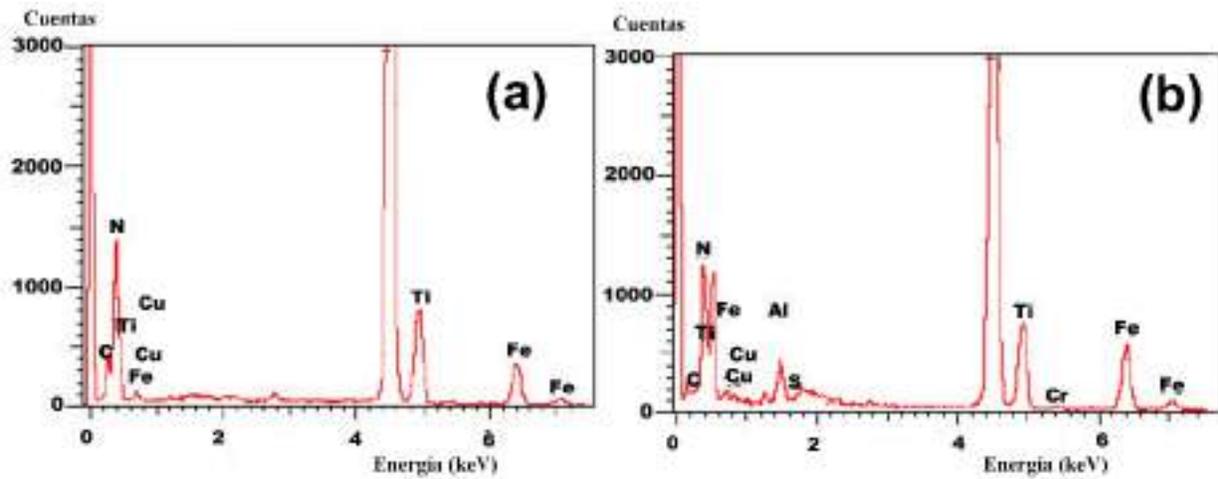
**Figura 1.23.** Espectro de análisis químico de EDX correspondiente a precipitados de forma semi-esféricas que forman el TiS.

Para caracterizar microestructuralmente los especímenes en condición de laminación en caliente se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), acoplado a un EDX. En la microfotografía tomada a 500 nm, (**Figura 1.24**) se muestra los precipitados  $\langle \text{AlN/TiN} \rangle$  y TiN, la presencia de estos precipitados corresponde al acero IF laminado en caliente. Cabe destacar que los precipitados de TiN se encuentran en sitios preferenciales en el interior de granos equiaxiales, en esta misma imagen para identificar la composición del precipitado se realizaron diferentes análisis químicos con el apoyo de la técnica de EDX (**Figura 1.25**) para identificar la composición química de precipitado con diferente morfología:

Los precipitados que tienen una forma romboédrica fueron identificado como TiN se encontró un tamaño aproximado de 24 nm y los precipitados de  $\langle \text{AlN/TiN} \rangle$  presentan un tamaño de 34 nm, que en el centro de la partícula se encontró AlN y en los bordes TiN siendo precipitados muy grandes. Su composición química y morfología han sido discutidos por Jeong, W. C, durante el procesamiento del acero IF en su estudio presentan una variación de los contenidos de aluminio y nitrógeno y la influencia de la temperatura de disolución/precipitación a  $\sim 1700$  °C, por lo que el TiN se forma cuando el acero está en estado líquido, debido al exceso de Ti en solución sólida, se presenta la nucleación y crecimiento epitaxial del TiN y es aquí en donde inicia la remoción de elementos intersticiales tales como el nitrógeno, carbón, etc., esto representa una ventaja para la estabilización del acero IF estabilizado con titanio, ya que si no son removidos los elementos intersticiales, puede disminuir las propiedad de tenacidad del acero <sup>[61, 62]</sup>.



**Figura 1.24.** Micrografía electrónica de transmisión (MET), donde se muestra la presencia de precipitados con morfología rombohédrica (TiN) y globulares (AlN/TiN).

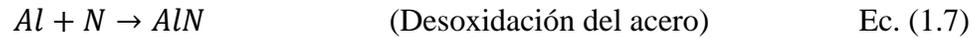


**Figura 1.25.** Análisis por EDX realizado al precipitado con morfología rombohédrica, donde se muestra la presencia de N y Ti, (a). El análisis por EDX del espectro se analizó las partículas con morfología esférica muestra la presencia de Al, N y Ti, (b).

Los posibles mecanismos de precipitación de TiN y <AlN/TiN> se describen a continuación:

- 1) Por una combinación directa de átomos de Ti y N con un crecimiento posterior
- 2) Por la nucleación inicial de Ti en AlN con un crecimiento posterior

La explicación al anterior comportamiento se puede representarse por las reacciones químicas presentes en las ecuaciones (1.7, 1.8 y 1.9).



El proceso de precipitación en el acero IF es un fenómeno complejo, de acuerdo a las investigaciones realizadas por Hui, Y. J et al (2016) han establecido que existen cuatro tipos principales de precipitados, es decir, TiN, TiS, Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> y TiC, y el orden de precipitación es TiN → TiS → Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> → TiC [63].

Hui, Y. J., Yu et al, (2016) en sus investigaciones relacionan la termodinámica de la precipitación y revelan que la formación de precipitados de TiN se favorece a temperaturas superiores a 900 ° C, mientras que a temperaturas inferiores a 900 ° C, los precipitados de TiC se forman gradualmente y el contenido de estos carburos aumenta con la disminución de la temperatura [64]. Por lo tanto, la presencia de precipitados de TiN coincide con la temperatura de formación de estos nitruros, ya que el acero IF se laminó a 950 ° C en el presente trabajo.

### 1.3.4. Análisis del proceso de laminación en frío

Después de laminar el acero IF en caliente se obtuvieron placas de un espesor de 5.0 mm, posteriormente se siguió reduciendo su espesor laminando en frío el acero IF hasta llegar a un espesor final de 0.5 mm, las deformaciones fueron paulatinamente modificadas en cada proceso de laminación en frío implicando 7 pasos para alcanzar una deformación del 93.9≈94%, llegando a un espesor de 0.5 mm, como se muestra en la **Tabla 1.3**.

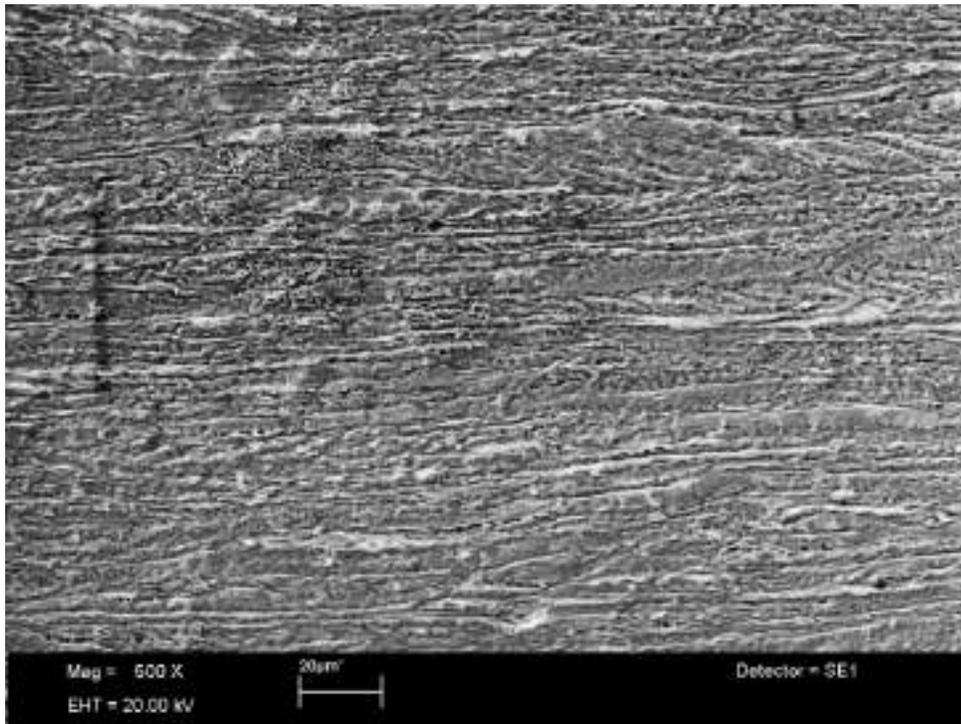
**Tabla 1.3.** *Secuencia de las deformaciones realizadas en el proceso de laminación en frío*

Pasos de laminación	Reducción de espesor (mm)	% deformación
1° paso	1.4	22.3
2° paso	1.3	28.7
3° Paso	1.2	40.5
4° Paso	1.1	69.3
5° Paso	1.0	78.7
6° Paso	0,8	86.5
7° Paso	0.5	93.9

La muestra deformada en frío que se obtuvo en el paso 7, con un espesor de 0.5 mm, se utilizó para obtener la micrografía electrónica de barrido, que se muestra en la **Figura 1.26**. En la imagen se puede observar una gran deformación elongada del grano. Esta deformación introduce en el material un gran número de dislocaciones, teniendo cada una de ellas una energía asociada como se ha propuesto y discutido G Krauss y colaboradores<sup>[65]</sup>.

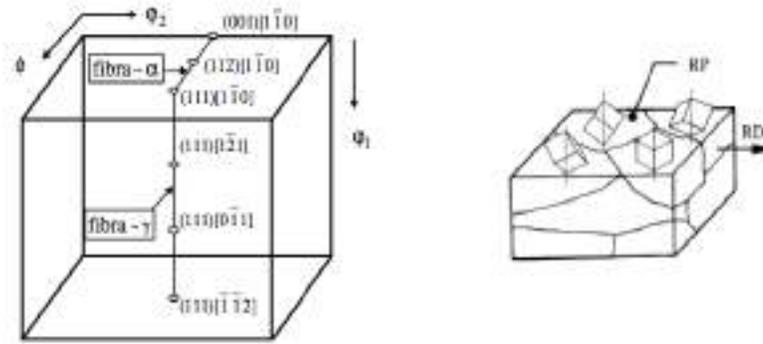
En esta misma **Figura 1.26** se puede apreciar que los precipitados se alinean a lo largo de los límites de grano de ferrita deformada, lo cual se ha asociado a una fuerte interacción de apilamiento de dislocaciones (densidad de dislocaciones) donde se generan puntos de alta energía acumulada que endurecen el acero IF y que posteriormente durante el recocido provocará un aumento en el tiempo de recristalización, Lo anterior puede justificarse con los resultados que obtuvieron en sus investigaciones Shin, D. H., et al, (2000), durante todo el proceso de laminación se están formando dislocaciones, las cuales una parte se encuentran

en los límites de los subgranos formados y, al encontrarse con dislocaciones opuestas en los subgranos adyacentes, éstas se aniquilan mutuamente. Tan pronto como la velocidad de generación y aniquilación son balanceadas, la densidad de dislocaciones en los subgranos permanece constante como también el contenido de dislocaciones de los límites de éstos [66, 67].



**Figura 1.26.** Micrografía por MEB del acero IF, laminado en frío (500X), se aprecia las bandas con una fuerte deformación y precipitados en la matriz.

Mediante la **Figura 1.27**, podemos dar una explicación al fenómeno de deformación en frío. En esta figura se representa una celda unitaria tridimensional que representa un espacio de Euler, donde se observa las orientaciones preferenciales de los planos cristalográficos compuesta de dos tipos de bandas, una banda delgada con aspecto liso la cual han llamado alfa ( $\alpha$ ) y otra que presenta una superficie rugosa más ancha llamada gama ( $\gamma$ ).<sup>[68]</sup>



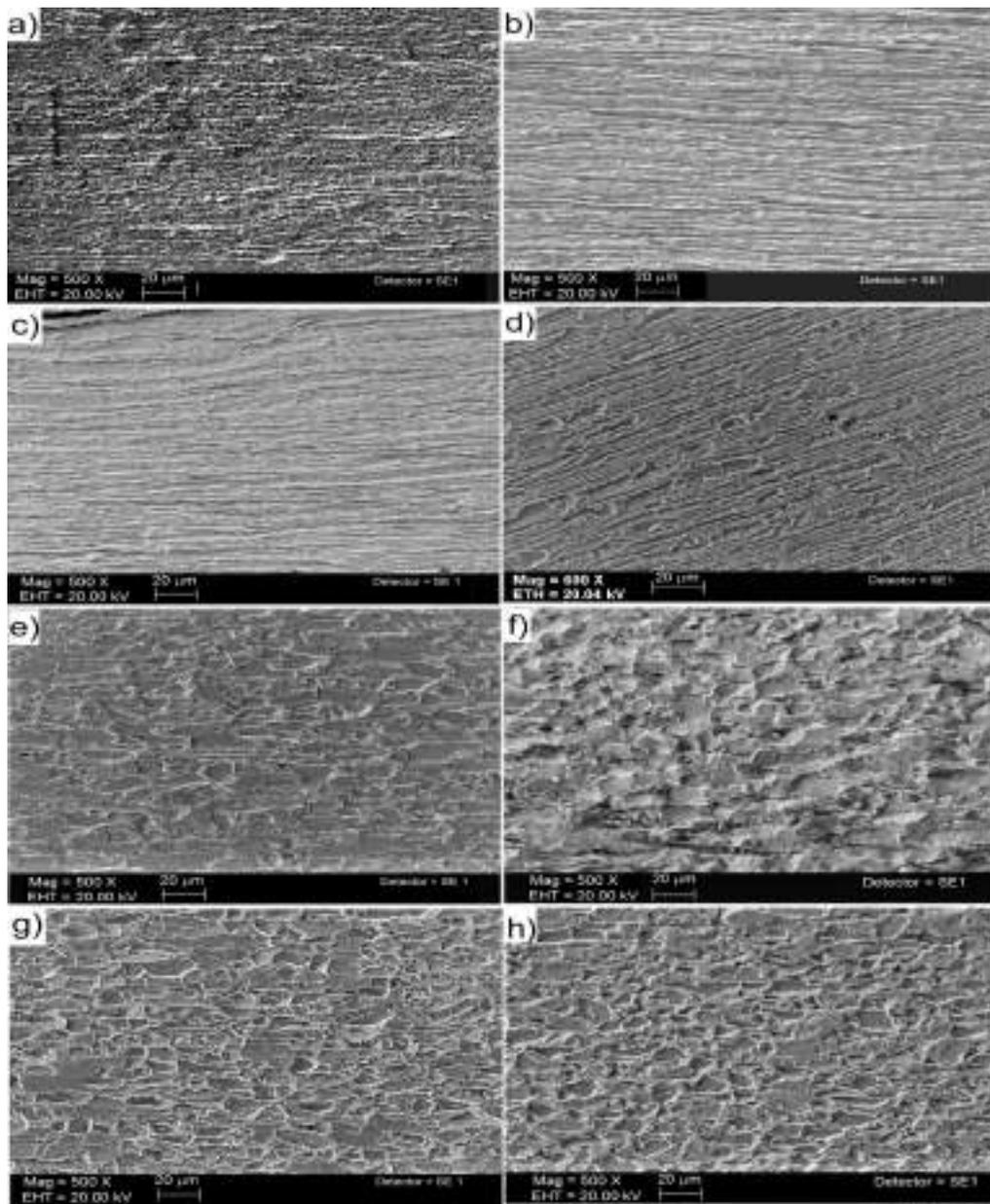
**Figura 1.27.** Vista tridimensional del espacio de Euler (convención de Bunge). Se muestran esquemáticamente las fibras  $\alpha$  y fibras  $\gamma$  (izquierda) y las orientaciones de texturas pertenecientes a la fibra  $\gamma$  (derecha).

### 1.3.5 El Comportamiento microestructural en un acero IF, laminado en frío y recocido isotérmico

Después que el acero IF fue laminado en frío se procede a caracterizar la evolución microestructural isotérmica, es de notar que el tamaño del grano deformado disminuyó significativamente después de la recristalización, tratamiento que dio lugar a la formación de nuevos granos. La evolución microestructural del acero IF previamente laminado en caliente y después de haberse laminado en frío en función de la duración del tiempo de tratamiento de recristalización realizado a 780 ° C se muestra en la **Figura 1.28**. El inicio de la recristalización tuvo lugar a los 180 s, después de este tiempo inicia la aparición de nuevos granos pequeños ferríticos en la microestructura durante el períodos de 60 a 120 s del tratamiento térmico donde se observa una morfología típica del grano deformado.

En este caso, el modo de recuperación es estático; esto se debe a que el acero IF se laminó en frío a (temperatura ambiente), la recuperación dinámica generalmente ocurre cuando el acero se deforma a altas temperaturas. Además, en las **Figuras 1.28 (d) y (e)** se muestra que durante estos períodos de tratamiento térmico, dio inicio a la "nucleación" ó/y la recristalización, simultáneamente, dando inicio al crecimiento de los nuevos granos "nucleados". Posteriormente en el periodo de 300 a 420 s, la fracción recristalizada avanzó hasta que se completó el proceso una vez finalizado.

El tamaño promedio de grano se pudo determinar para las muestras que empezaron a recristalizar durante los 240–420 s, ya que no se pudo medir cuando la muestra metálica fue altamente deformada por la laminación en frío (**Figura 1.28a**). Bajo esta condición de procesamiento, la energía almacenada de los granos deformados, que constituye la fuerza impulsora de la recristalización, es mayor. Cabe destacar que durante los primeros 180 s de tratamiento térmico, la microestructura consistió predominantemente en granos muy deformados.



**Figura 1.28.** *Micrografías electrónicas de barrido (MEB) que muestran el efecto del tratamiento de recristalización a 780 ° C en la evolución microestructural del acero IF laminado en frío en diferentes momentos. (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 120 s, (d) 180 s (e) 240 s, (f) 300 s, (g) 360 s, y (h) 420 s.*

La **Tabla 1.4** muestra la variación en el tamaño del grano en función del tiempo de recristalización. El tamaño de grano aumentó de 2.5  $\mu\text{m}$  en 60 s a 17.1  $\mu\text{m}$  en 400 s del tratamiento térmico. El proceso de recuperación fue predominante en los primeros 180 s de recocido como se puede confirmar en la **Figura 1.31**, es decir, los granos recristalizados comenzaron a nuclear durante el tiempo de 60 a 180 s de tratamiento, donde los granos experimentaron un crecimiento continuo de 2.56  $\mu\text{m}$  a 8.0  $\mu\text{m}$  en este intervalo de tiempo. Sin embargo, después de 180 s, la curva de microdureza en función del tiempo de recocido exhibió un incremento en la pendiente, que prevaleció desde 180 s hasta aproximadamente 360 s. Este comportamiento está asociado con la prevalencia de recristalización, y el tamaño de grano aumentó de 8  $\mu\text{m}$  a 15.2  $\mu\text{m}$  durante este intervalo de tiempo.

**Tabla 1.4:** *Propiedades mecánicas del acero IF en función del tiempo de recristalización.*

<sup>(a)</sup> T <sub>rec</sub> (s)	<sup>(b)</sup> E[GPa]	<sup>(c)</sup> Y <sub>c</sub> , ( $\sigma_y$ ) [MPa]	<sup>(d)</sup> UTS [MPa]	<sup>(e)</sup> % D	<sup>(f)</sup> T <sub>grano</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	<sup>(g)</sup> n	<sup>(h)</sup> R
0	58.7 $\pm$ 2	426 $\pm$ 3	613 $\pm$ 3	3 $\pm$ 0.1	---	0.408	0.382
60	55.9 $\pm$ 2	364 $\pm$ 3	527 $\pm$ 3	5.3 $\pm$ 0.1	2.5 $\pm$ 0.1	0.257	0.518
120	74 $\pm$ 2	342 $\pm$ 3	425.5 $\pm$ 3	13.9 $\pm$ 0.1	4.9 $\pm$ 0.1	0.158	0.950
180	111 $\pm$ 2	147.4 $\pm$ 3	327.3 $\pm$ 3	32.8 $\pm$ 0.1	8.0 $\pm$ 0.1	0.378	1.02
240	132 $\pm$ 2	157 $\pm$ 3	341 $\pm$ 3	37.4 $\pm$ 0.1	10.8 $\pm$ 0.1	0.358	1.065
300	28.6 $\pm$ 2	130 $\pm$ 3	316 $\pm$ 3	45.6 $\pm$ 0.1	11.9 $\pm$ 0.1	0.381	1.343
360	47.6 $\pm$ 2	120 $\pm$ 3	310 $\pm$ 3	48.2 $\pm$ 0.1	15.2 $\pm$ 0.1	0.369	1.62
420	63.5 $\pm$ 2	108.4 $\pm$ 3	294 $\pm$ 3	52 $\pm$ 0.1	17.1 $\pm$ 0.1	0.257	2.25

<sup>(a)</sup>T<sub>rec</sub> (s) Tiempo del tratamiento de la recristalización [s]; <sup>(b)</sup>E [GPa] Módulo de Young's; <sup>(c)</sup>Y<sub>c</sub>, ( $\sigma_y$ ) [MPa] Limite elástico (Yield Strength); <sup>(d)</sup>UTS [MPa] Resistencia a la tracción; <sup>(e)</sup>% D Porcentaje de deformación; <sup>(f)</sup>T<sub>grano</sub> Tamaño de grano [ $\mu\text{m}$ ]; <sup>(g)</sup>n Exponente de endurecimiento por deformación; <sup>(h)</sup>R Coeficiente de Lankford

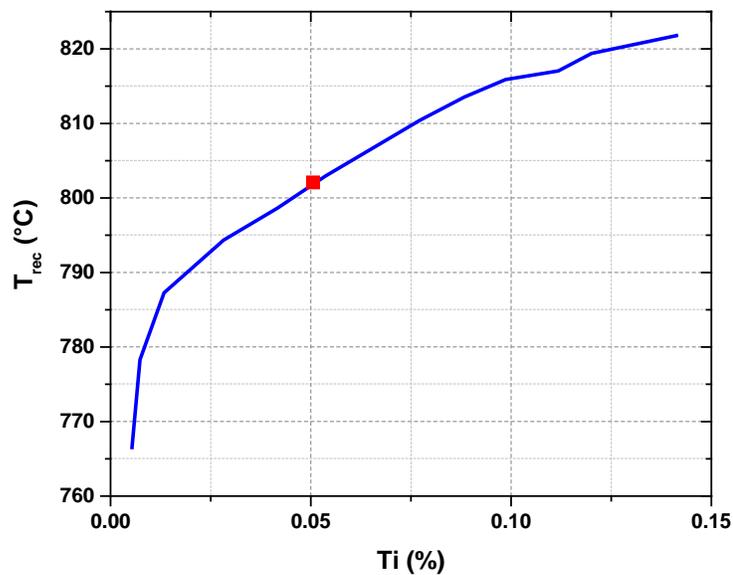
Cabe destacar que el porcentaje de deformación antes del recocido influyo considerablemente en el tamaño del grano recristalizado. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por diferentes autores <sup>[69, 70]</sup>, que han realizado un estudio sistemático sobre la evolución de la microestructura de un acero inoxidable elaborado industrialmente, luego de una deformación severa del 90% y 98% por laminación en frío con recocido y una recristalización posterior. De los resultados determinaron que los tamaños de grano estaban en el intervalo de 1 a 2  $\mu\text{m}$  en muestras con una deformación del 90% que se recoció durante 30 minutos, así como en muestras con una deformación del 98% que se recoció durante 45 minutos a 650 ° C.

### 1.3.6. Recristalización y recocido

En el proceso de la laminación del acero IF en frío, se deben someter a un tratamiento térmico de recocido, estático, un aspecto importante a evaluar es la recristalización en función de la temperatura de recocido y sus propiedades resultantes.

El contenido máximo de Ti, añadido a este tipo de acero, ha sido de hasta un 0.11 % en masa y a medida que el contenido de Ti incrementa, se incrementa la temperatura de recocido para obtener una estructura 100% recristalizada<sup>[72]</sup> (Figura 1.29)<sup>[71, 72]</sup>.

En los aceros bajo estudio, se emplearon contenidos de Ti desde 0.05 hasta 0.075 % en masa y temperaturas de recristalización de 700 hasta los 810°C.



**Figura. 1.29.** Efecto del contenido de Ti sobre la temperatura de recristalización de aceros IF (tratamiento isotérmico)<sup>[73]</sup>

Las curvas de recristalización mostradas en la **Figura 1.30** son obtenidas mediante la ecuación (1.10):

$$X = 1 - e^{-btn} \quad \text{Ec (1.10)}$$

Donde:

X es la fracción en volumen recristalizada.

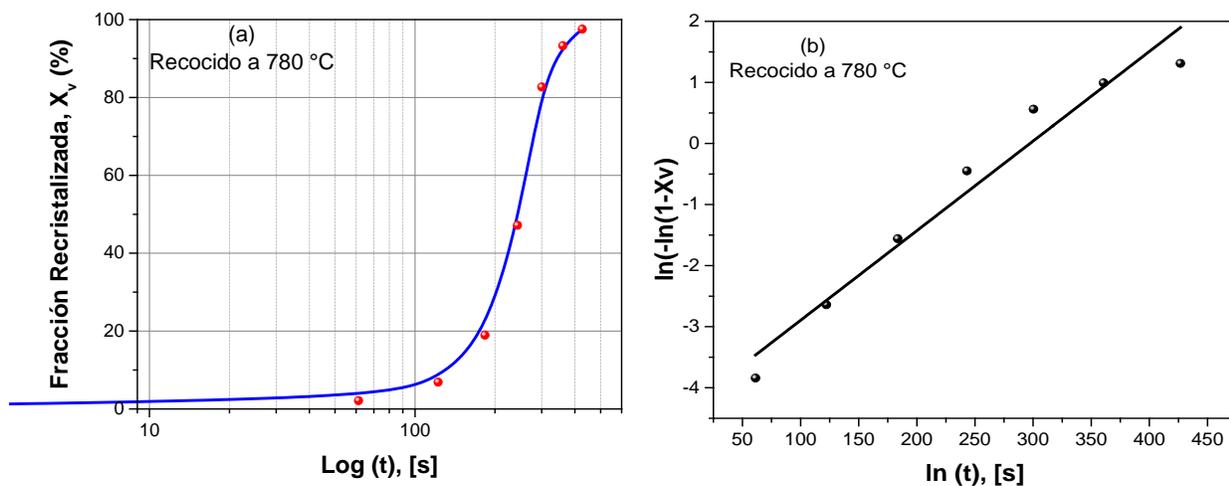
t es el tiempo en segundos.

b es un constante relacionada con la geometría y la cinética de nucleación y crecimiento.

n es la factor de endurecimiento.

El proceso de recristalización es complejo como para describirlo únicamente con dos variables. En particular, la heterogeneidad de la distribución de la energía almacenada y los eventos de nucleación, causan desviaciones de la ecuación de Avrami <sup>[74,75]</sup>.

El material laminado en frío se sometió a un tratamiento térmico de recocido para determinar el tiempo de recristalización total y comparando este desarrollo de recristalización con la información reportada en la literatura <sup>[76, 77, 78]</sup>.



**Figura 1.30.** (a) Efecto de la cinética de recristalización para diferentes tiempos de recocido isotérmico del acero IF a 780 ° C, y (b) Cinética de recristalización JMAK de acero IF a 780 ° C.

El comportamiento de los precipitados y el tamaño es dependencia de la temperatura del producto de solubilidad de los diferentes elementos estabilizadores, ya que los precipitados de titanio tienen menos solubilidad en la austenita, por lo que éste precipitará a más altas temperaturas, siendo esta la razón por la cual durante los experimentos se observaron partículas de TiN de hasta 2  $\mu\text{m}$ .

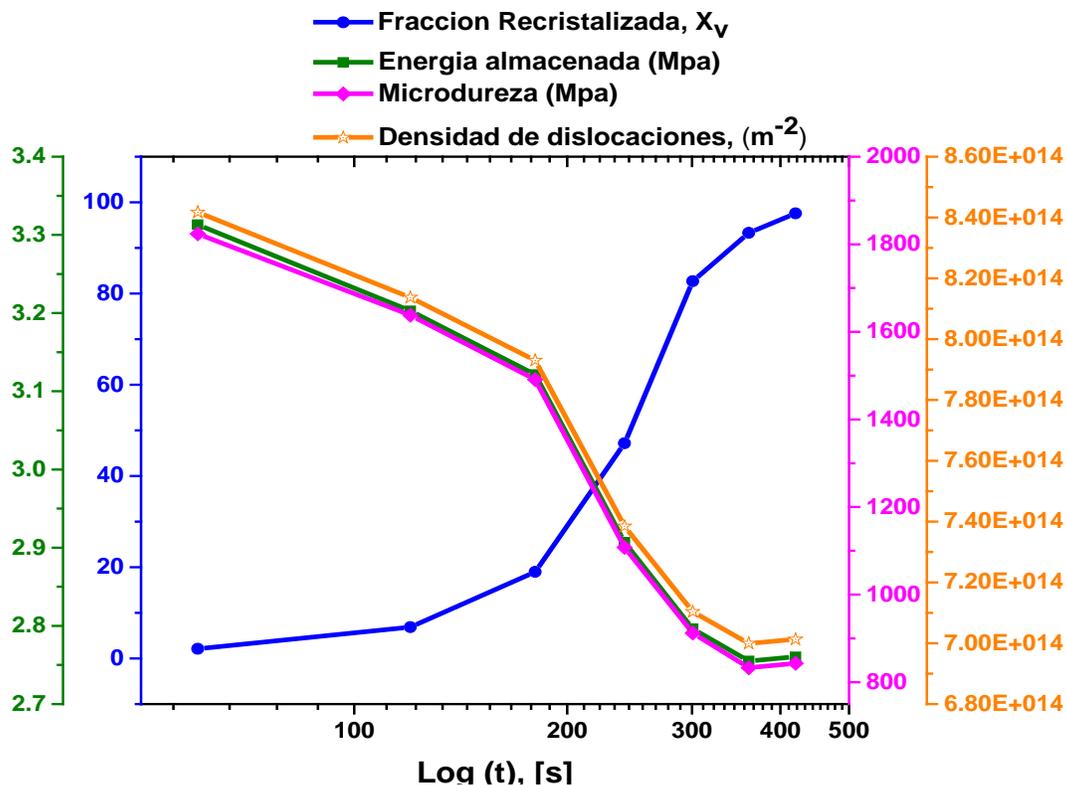
El efecto de los elementos estabilizadores sobre el proceso de recristalización, se da como un incremento del tiempo requerido para incubar núcleos de recristalización medibles. La dependencia de las altas temperaturas, sobre la velocidad de recristalización en los aceros estabilizados, puede deberse al degradado de soluto o al apilamiento de partículas sobre los límites de grano de gran ángulo, de la placa deformada en frío, el cual deberá de migrar para formar y crecer el grano recristalizado.

### 1.3.7. Evolución de la recristalización y propiedades mecánicas de un acero IF

#### 1.3.7.1. Ensayos de microdureza

Durante esta etapa se realizaron tratamientos térmicos de recocido a diferentes tiempos y una temperatura constante de 780°C, con la finalidad de evaluar el avance de la recristalización por medio de ensayos de microdureza. Yoda, R. y colaboradores [74,79] han reportado que la formación de precipitados de titanio no disueltos, pueden controlar el tamaño de grano, quedando descartada la influencia de otros microaleantes tales como el azufre (S) o el nitrógeno (N).

Las variaciones microestructurales que se desarrollan durante la recuperación influyen en el comportamiento mecánico de los materiales. Por lo tanto, la recuperación generalmente se mide en términos de los cambios en la tensión de rendimiento o la dureza del material, aunque estos cambios son frecuentemente pequeños. En la **Figura 1.31**, se muestra la curva de microdureza, fracción recristalizada, energía almacenada y densidad de dislocaciones, obtenida para el acero IF en función del tiempo de recocido.



**Figura 1.31.** Ensayo de microdureza (HV) vs tiempo de recristalización, obtenida para un acero IF.

Los valores de microdureza en función del tiempo de recristalización realizada a 780 °C, son mostrados en la **Figura 1.31**. La microdureza muestra una tendencia decreciente de alrededor de 1800 MPa a 850 MPa con un aumento en el tiempo de recristalización. Además, esta gráfica revela que la microdureza disminuyó mientras que la fracción recristalizada había progresado junto con una reducción en la densidad de dislocación, que se asocia con la liberación de energía almacenada. Por lo tanto, la recuperación estática induce una disminución en la energía interna almacenada por medio de la reorganización de la reconfiguración y la eliminación de las dislocaciones.

Además, en esta misma figura se puede observar que en el intervalo de tiempo de 0 a 180 segundos hay un cambio de pendiente en la curva de la variación en microdureza. Estos pequeños cambios continuos en la dureza al inicio del recocido son característicos de la recuperación estática y se deben esencialmente a la disminución gradual en la distorsión elástica del material, que se atribuye a la disminución en la densidad de dislocación, condensación y aniquilación debido a la formación de estructuras celulares de dislocación de baja energía y al crecimiento de estos subgranos <sup>[79]</sup>.

La pendiente mayor observada en el intervalo de tiempo de 180 a 300 s se atribuye al desarrollo del proceso de recristalización durante este período. Bajo este régimen, la dureza disminuye significativamente y con frecuencia a velocidades mucho más altas que durante la recuperación <sup>[80]</sup>. Durante la recristalización, se restaura la ductilidad original que posee el acero IF <sup>[81]</sup>, como se puede ver en la mejora de la ductilidad a medida que avanza el recocido, (**Figura 1.31**).

Sin embargo, de 300 a 420 segundos el tratamiento térmico, la microdureza disminuyó ligeramente. Este escaso ablandamiento de las muestras se debe a que la recuperación y la recristalización estaban a punto de completarse. Está claro que de 0 a 240 segundos de tratamiento térmico, la dureza disminuyó a un ritmo mayor que en los períodos finales de recristalización. Este comportamiento se debe a que el proceso de recuperación fue predominante en los primeros 240 s del tratamiento, ver **Figura 1.28** (a), (b) y (c).

En sus investigaciones Urabe et al. <sup>[82]</sup> en 1994, realizaron reducciones de laminación en frío de acero 0.080 / 0 Ti-0.01% Nb IF hasta que se lograron reducciones de 70% y 85%, luego de lo cual las muestras deformadas se recocieron a 720 ° C durante varias duraciones.

Los autores informaron una tendencia similar a la observada en el presente trabajo, es decir, la dureza disminuyó a medida que avanzaba la recristalización; A pesar de esto, el porcentaje de deformación fue mayor en esta investigación. Además, los autores establecieron que la recristalización comenzó después de 10 a 30 segundos de tratamiento térmico de las muestras de acero IF con una reducción del 85% y 70%, respectivamente.

Okuda et al. <sup>[83]</sup>, realizaron experimentos de laminación en caliente en la región de ferrita a varias temperaturas de laminado y para lograr diferentes reducciones de laminado. Este proceso se aplicó al acero IF con una composición de 0.016% de Nb y 0.023% de Ti. El valor de la dureza cambió de aproximadamente 70–80 HV, después del tratamiento térmico a 800 y 850 °C se alcanzaron durezas aproximadamente a 118 HV después de que las muestras se laminaron en caliente se alcanzó una reducción del 75%. En el presente trabajo, los valores de dureza medidos a 0 s, 60 s y 120 s de recocido fueron superiores, en el rango de 152–186 HV. Este comportamiento se debe ciertamente a que el trabajo presente conllevó una recuperación estática, mientras que el trabajo citado implicó un proceso de recuperación dinámica; el primero procede a un ritmo menor que el segundo <sup>[83]</sup>.

Kim et al. <sup>[84]</sup>, midieron las variaciones en la dureza de Vickers en función del tiempo de recristalización realizada a 650 ° C de la lámina de acero IF laminada en frío. Los autores también reportaron de un ablandamiento del acero IF a medida que avanzaba el tratamiento térmico. Además, el proceso de recristalización se aceleró después de 5 minutos de recocido y concluyó después de 30 minutos de recocido.

Gazder et al. <sup>[85]</sup> investigaron la evolución de la microdureza durante el tratamiento de recristalización de un acero IF de tenacidad de grano ultra fino (UFG IF) procesado por un estampado angular seguido de una laminación en frío para lograr una reducción del espesor del 95%. Los autores revelaron que la microdureza disminuyó a medida que avanzaba la recristalización, y esta tendencia es similar a la observada en el presente trabajo, ya que los valores de porcentaje de deformación en ambos casos fueron casi del mismo orden de magnitud.

Suharto et al. <sup>[86]</sup>, informaron que el mayor valor de microdureza se logró en un espécimen de acero IF sometido a deformación crítica mediante un rolado de velocidad

diferencia (DSR); en este proceso se obtuvieron un refinamiento de grano de 35  $\mu\text{m}$  a 0.7  $\mu\text{m}$  y un valor de microdureza de 2300 MPa, que es mayor que el alcanzado en el presente trabajo. Esto se debe al tamaño de UFG-IF y la alta densidad de dislocación generada durante el proceso de DSR. Además, los autores observaron una disminución en la dureza cuando el acero fue recocido a temperaturas inferiores a 500 ° C. El ablandamiento observado es similar al observado en el presente trabajo y se originó a partir de la disposición, la reconfiguración y la eliminación de dislocaciones <sup>[87]</sup>; de acuerdo con la tendencia mostrada por la densidad de dislocación (vea **Figura 1.31**).

La densidad de dislocación del acero IF severamente deformado se determinó mediante la ecuación (1.11) y se basó en los datos de microdureza asociados con la energía interna almacenada después de la recristalización <sup>[88]</sup>.

$$\rho = \frac{1}{13.5} \left( \frac{H-H_0}{M\alpha Gb} \right)^2 \dots\dots\dots\text{Ec (1.11)}$$

Donde:

$H_0$  es la microdureza del acero antes de la deformación por frío (~ 960 MPa),

$\alpha$  es una constante geométrica (~ 0.22),

$M$  es el factor de Taylor de los metales cúbicos centrados en el cuerpo (~ 3.08),

$G$  es el módulo de corte de acero IF a temperatura ambiente (~ 64,000 MPa).

$b$  es el vector de Burgers ( $2.48 \times 10^{-10}$  m) <sup>[89,90]</sup>.

Una tendencia decreciente de la densidad de dislocación se puede observar en la **Figura 1.31**, este resultado nos sugiere que una disminución de la tensión residual asociado con la eliminación y la reorganización de las dislocaciones es responsable de una disminución en las propiedades mecánicas del acero deformado. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura <sup>[91]</sup>.

Se desarrolló un análisis de energía almacenada procedente de la dislocación generada durante la deformación derivada de la deformación plástica y la posterior liberación de energía almacenada debido a la remoción o reconfiguración de las dislocaciones. La fuerza

motriz de la recristalización surge de la eliminación de las dislocaciones introducidas durante la deformación en frío. La energía almacenada debido a la densidad de dislocación  $\rho$  se presenta en la ecuación (1.12).

$$\xi = 0.5\rho Gb^2 \quad \text{Ec. (1.12)}$$

Donde:

$\xi$  es la energía almacenada (MPa),

$\rho$  es la densidad de dislocación ( $\text{m}^{-2}$ ),

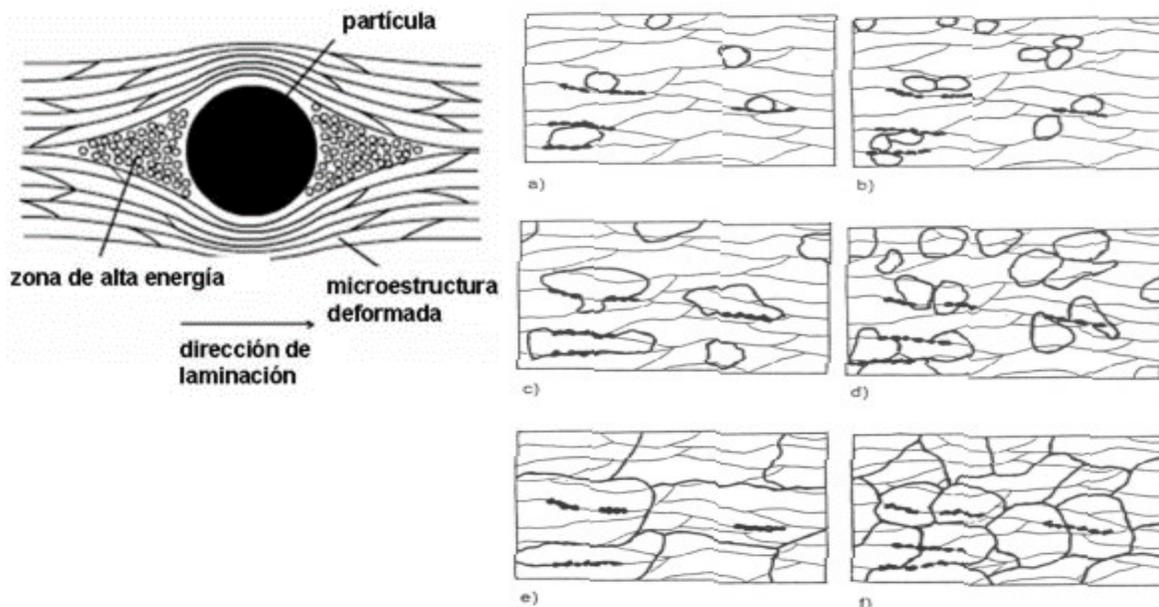
G es el módulo de corte (MPa).

b (m) es el vector de dislocación de Burgers.

Por otro lado en la **Figura 1.31**, se presenta un gráfico de la energía almacenada junto con la remoción o reconfiguración de la dislocación en función del tiempo de recristalización. La gráfica muestra que la energía almacenada disminuye a medida que avanza la eliminación de la dislocación, mientras que aumenta la fracción recristalizada.

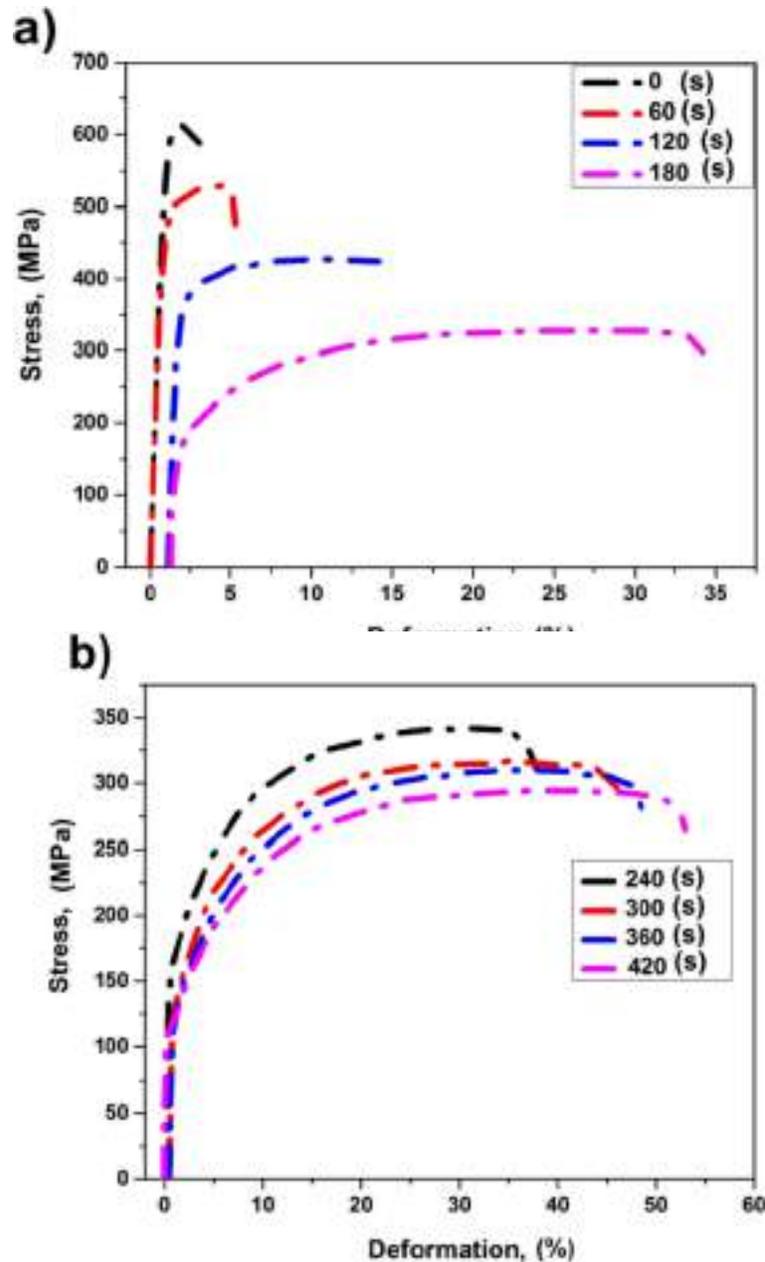
### 1.3.7.2. Evolución isotérmica en las propiedades mecánicas de tracción del acero IF

Las láminas deformadas en frío del acero IF estabilizado con titanio, se sometieron a procesos de recocido a temperaturas de 780 °C, con el propósito de cuantificar el porcentaje de recristalización en función del tiempo y cuantificar las propiedades de tensión y determinar el tiempo de recocido que nos permitiera obtener una estructura con el 100 % recristalizada. El contenido de carbono contribuye a los fenómenos cristalización para obtener una textura favorable al estampado, por otro lado la precipitación de la cementita debe ocurrir preferentemente con una morfología gruesa, lo que confiere revisar en este estudio, para conseguir una micro estructura con carburos uniformes para que el enriquecimiento en carbono por la disolución de cementita no interfiera demasiado en los núcleos que se generan durante la recristalización, causando un efecto que ha sido estudiado por otros investigadores [92]. En este mismo contexto la velocidad de calentamiento durante el recocido, ya que la disolución de la cementita será mayor cuanto más baja sea esa velocidad, **Figura 1.32.**



**Figura 1.32.** Partícula sólida insoluble donde se muestra zonas de alta energía debido al exceso de deformación donde la fuerza motriz de la recristalización es mayor. Del lado derecho se muestra la evolución de la nucleación de la recristalización de un acero ferrítico de la (a) a la (c) se muestra como los primeros núcleos crecen en la proximidad de la cementita. Posteriormente de (d) a (f) comienza la recristalización sin que la cementita sea considerable, Sun, X, (2019). [92].

Diferentes curvas de deformación vs tensión para diferentes tiempos de recristalización se presentan en la **Figura 1.33(a)** y **Figura 1.33(b)**. Como se puede observar en las gráficas se muestra claramente que la ductilidad aumentó a medida que avanzaba los tiempos de recristalización. Por otro lado, el límite elástico ( $\sigma_y$ ) disminuyó a medida que avanzaba la recristalización. Cabe destacar que estas tendencias están relacionadas con los procesos competitivos de recuperación y recristalización.



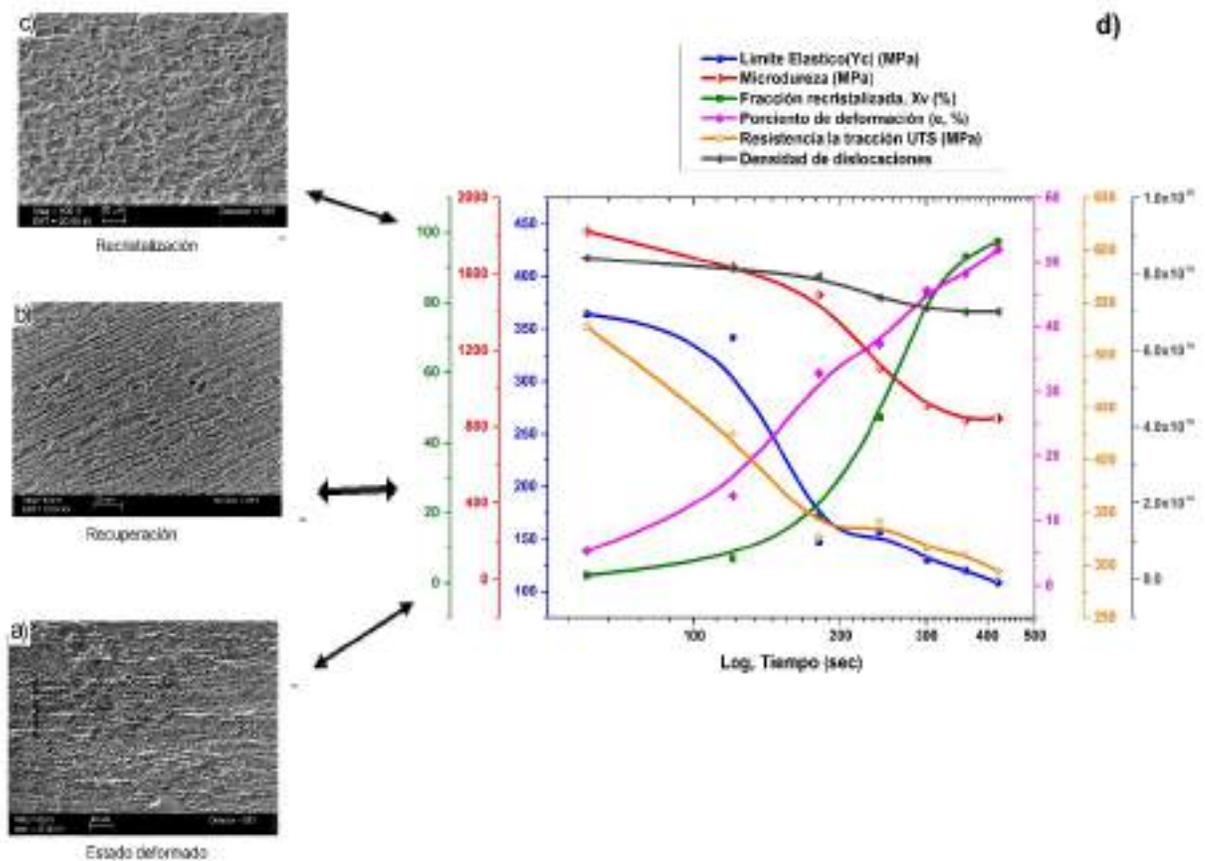
**Figura 1.33.** Curvas de tensión-deformación obtenidas para el acero IF como una función de diferentes tiempos de recristalización en los rangos (a) 0–180 s, y (b) 240–420 s a una temperatura de 780 ° C.

El modo de deformación durante las pruebas mecánicas no induce ningún cambio en las tendencias de las variaciones en la tensión durante la recristalización. Por ejemplo, recientes investigaciones, algunos autores demostraron que la tensión disminuyó al seleccionar temperaturas de recocido progresivas de 525, 710 y 600 °C <sup>[93]</sup>. Además, la ductilidad disminuyó a medida que avanzaba la recristalización.

El límite elástico ( $\sigma_y$ ) mostró una tendencia decreciente (ver Tabla 4, sección 1.3.5), que se mantuvo por encima de 300 [MPa] durante los primeros 120 s de tratamiento térmico. Esta tendencia decreciente está claramente asociada con el inicio de la recristalización, que está vinculada a un ablandamiento inducido por el proceso de recuperación durante este intervalo. Además, la disminución del ( $\sigma_y$ ) después de esta duración fue más significativa que durante los primeros 120 s de tratamiento térmico. El ( $\sigma_y$ ) también muestra una tendencia predominante al disminuir durante el intervalo de 180 a 400 s de recristalización.

Lo anterior se representa en la **Figura 1.34 (a-c)** donde se muestra micrografías usando la técnica de MEB deformado en una evolución de la recristalización en comparación con el comportamiento mecánico del acero IF laminado en frío.

Las estructuras deformadas desarrolladas durante el procesamiento termo mecánico son intrínsecamente inestables de modo que en el recocido, después del proceso de deformación, la evolución de la sub estructura a menudo ocurre por procesos térmicos, que conducen a una reducción de la energía almacenada, **Figura 1.34 (d)** se puede interpretar como el límite elástico disminuyó a medida que la fracción recristalizada avanzaba progresivamente, y que la densidad de dislocación disminuía y se asociaba con la liberación de energía almacenada. Este fenómeno se explica en términos de la liberación de energía promovida por la eliminación o reconfiguración cristales defectuosos, tales como vacancias y dislocaciones. En recientes investigaciones, las láminas de acero IF fueron procesadas por una extrusión de lámina angular continua (ECASE) con un recocido posterior <sup>[94]</sup>, las láminas procesadas de acero IF finalmente alcanzaron valores de resistencia elástica de 463 MPa y 459 MPa. Estos valores son superiores a los obtenidos en el presente trabajo. Este comportamiento puede atribuirse a la microestructura de la deformación, incluidos los subgranos refinados con una alta densidad de dislocaciones.



**Figura 1.34.** Modelo del comportamiento de recristalización que incluye la evolución de la microestructura y las propiedades mecánicas como funciones del tiempo de recocido y la fracción recristalizada de acero IF.

La ductilidad del acero IF, expresada en términos de porcentaje de deformación, mostró una clara tendencia a aumentar con la recristalización. La **Figura 1.34 (d)** muestra que la ductilidad mejora progresivamente, junto a la fracción recristalizada. Esta tendencia está asociada con el proceso de recuperación, aniquilación y reconfiguración de las dislocaciones, nucleación y el crecimiento de nuevos granos, que producen acero policristalino.

Otros factores que podrían haber contribuido a la mejora de la ductilidad son el refinamiento del grano y la producción de una orientación cristalográfica aleatoria de los granos, que, a su vez, favoreció al movimiento de dislocación a lo largo de los sistemas de cristales deslizantes orientados al azar. Cabe destacar que la ductilidad disminuyó junto con

la microdureza como se presentó en la **Figura 1.34(d)**. Este comportamiento es razonable ya que la ductilidad generalmente aumenta con el progreso en el reblandecimiento del material. Del mismo modo, el límite elástico ( $\sigma_y$ ) y la microdureza disminuyeron simultáneamente. Este comportamiento también se asocia con el ablandamiento inducido por los procesos de recuperación y recristalización que se producen durante el tratamiento térmico.

En 2011 Saray et al. <sup>[94]</sup> estudiaron la condición de recocido de granos ultrafinos del acero IF (UFG). La técnica de procesamiento de ECAE indujo a un refinamiento significativo de la microestructura y transformó la microestructura a un grano grueso (CG -30  $\mu\text{m}$ ) en una UFG (0,9  $\mu\text{m}$ ) con resistencia mejorada; el límite elástico del acero CG fue de 106 MPa y el acero UFG fue 636 MPa, pero la ductilidad, expresada en términos de alargamiento total, disminuyó del 53% en acero CG IF al 16.4% en acero UFG. El mayor valor de la resistencia al rendimiento obtenido en el caso del acero UFG en comparación con los obtenidos en el presente trabajo (108–426 MPa) se debe al fortalecimiento del límite del grano de acuerdo con la relación Hall-Petch. Además, los valores de ductilidad del acero UFG IF en el estudio citado son más bajos que el porcentaje de deformación obtenido en el trabajo actual (3–52%), y esto se debe principalmente a la alta densidad de dislocación y la superficie elevada del límite de grano producida por ECAE. que, a su vez, induce un efecto de fijación en el movimiento de dislocación.

Además, la **Figura 1.34(d)** muestra que el valor límite elástico ( $\sigma_y$ ) tiende a disminuir a medida que aumenta la fracción de recristalización, y también resalta la eliminación y reconfiguración de estos defectos cristalinos lineales en una configuración de menor energía que se deduce por la disminución de la energía almacenada.

Haciendo mención nuevamente de la Tabla 4, sección 1.3.5, donde se muestra el tamaño del grano con una tendencia de crecimiento continuo desde el principio hasta el final del recocido. Cabe destacar que estos son granos recristalizados que comenzaron a crecer a partir de las bandas laminares deformadas, que podrían pertenecer tanto a las fibras  $\gamma$  como a las  $\alpha$ <sup>[95]</sup>. Por ejemplo, Tong y colaboradores estudiaron la nucleación del acero IF laminado en frío en las primeras etapas de la recristalización <sup>[96]</sup>. Los autores estudiaron la microestructura deformada con una reducción del 80%. Después de la deformación, se identificaron dos tipos de microestructuras: bandas deformadas que no llevan granos triturados y bandas deformadas

que contienen varios granos triturados. Los autores comentan que las áreas en las que no hay límites de grano o sub-grano son visibles pertenecen a la orientación de la fibra  $\alpha$ .

Las reducciones del límite elástico y la resistencia a la tracción final son función del tiempo de recristalización. Song y colaboradores realizó experimentalmente tratamientos de recocido en diferentes tiempos a 810 ° C para un acero Ti-IF laminado en frío alcanzando valores de reducción del 75% <sup>[97]</sup>. Los autores informaron que el límite elástico como la resistencia a la tracción disminuyó durante los 180 a 600 s de recocido. En ambos casos, el comportamiento se debe a que las vacantes y las dislocaciones se aniquilan y se mueven hacia los límites del grano cuando el acero se somete a un recocido de recristalización.

Purcek y colaboradores el acero de IF gravemente deformado por la técnica de ECAE/P y posteriormente recocido a 600 ° C en las hojas altamente deformadas <sup>[98]</sup>. Los autores investigaron el efecto del tiempo de recocido en las propiedades mecánicas e informaron que, la resistencia disminuyó mientras que la ductilidad aumentaba progresivamente a medida que avanzaba el recocido. Los comportamientos observados en el presente trabajo y en la investigación citada se derivan de la rápida recuperación de la microestructura y el inicio de la recristalización en algunas regiones con altas tensiones internas. Es bien documentado que los aceros altamente deformados tienen la capacidad de recuperación rápida debido a que los límites de sub-grano que no están en equilibrio contienen altas tensiones internas <sup>[99]</sup>. La recuperación rápida induce la aniquilación de dislocaciones y reorganización policristalina, con la subsiguiente coalescencia en el sub-grano.

Las variaciones observadas en las propiedades mecánicas son principalmente el resultado del cambio en el desarrollo de la fracción recristalizada y de la microestructura a medida que avanza el tratamiento ver **Figura 1.34 (d)**. Algunas investigaciones se han centrado en la repercusión del volumen de la fracción recristalizada de los granos en términos de resistencia y ductilidad <sup>[100]</sup>. En esta misma Figura, se muestra que la ductilidad y la fracción recristalizada aumentaron junto con las reducciones en la densidad de dislocación y la energía almacenada asociada con la presencia de dislocaciones. Esta tendencia está asociada con el proceso de recuperación, que se desarrolla junto con la aniquilación y la

reconfiguración de las dislocaciones en una disposición de menor energía, la nucleación y el crecimiento de nuevos granos policristalina.

En esta investigación se ha observado que la resistencia a la tracción ( $\sigma_y$ ) disminuye, mientras que el volumen de la fracción recristalizada se incrementa mostrando un alargamiento de los granos uniforme. Además, ambas propiedades tienen una dependencia casi lineal del volumen de la fracción de los granos recristalizados. Se documentado previamente que la resistencia a la tracción final y el alargamiento uniforme pueden determinarse aplicando la regla de las mezclas <sup>[101]</sup>.

## **Sección 2. Recubrimientos de $ZrO_2$ Y $ZrO_2/Ce^{+3}$ obtenidos por el método Sol-Gel**

### **2.1. Marco teórico**

En las últimas décadas, el desarrollo de los recubrimientos obtenidos por la técnica sol-gel ha representado un impacto en el mejoramiento de propiedades superficiales. Diversos grupos de investigación en el mundo se han dado a la tarea de incrementar el desempeño y la vida útil de numerosos componentes empleados en herramientas, equipos industriales y dispositivos electrónicos, donde las piezas de trabajo se encuentran continuamente en contacto. Una opción que ha mostrado grandes mejoras en este sentido son los recubrimientos cerámicos, que puede ser la solución de muchos problemas prácticos, especialmente cuando las condiciones de trabajo son adversas (temperaturas elevadas, ambientes químicamente agresivos, etc.)<sup>[102, 103]</sup>.

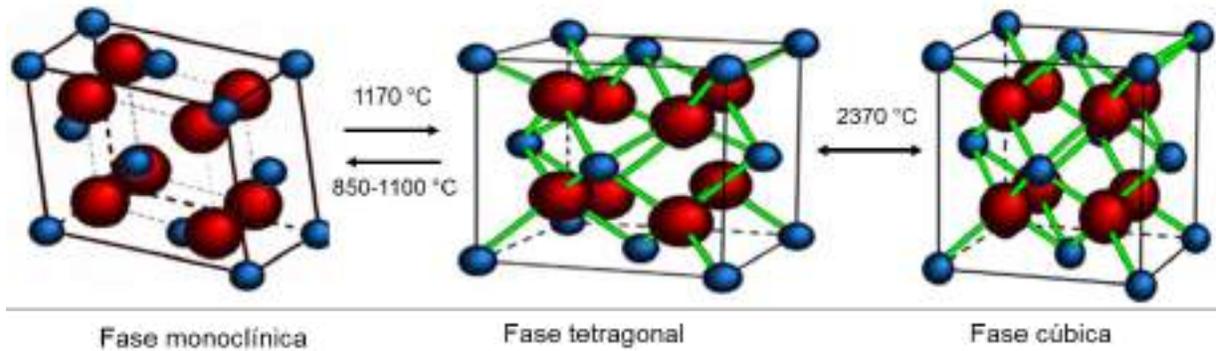
Las diversas técnicas para recubrimientos superficiales deben ser sólidos con alta estabilidad química, resistentes contra la corrosión, la oxidación y mejorar la resistencia al desgaste. Un revestimiento de utilidad para este tipo de problemas es dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) debido a sus propiedades tales como resistencia mecánica, inerte a reacciones químicas, estabilidad térmica, resistencia al desgaste y a la corrosión. El coeficiente de expansión térmica del  $ZrO_2$  está en un rango de  $12-14 \times 10^{-6} K^{-1}$ , que es muy cercana a la de muchos metales y aleaciones a altas temperaturas<sup>[104]</sup>.

La buena adaptación térmica del  $ZrO_2$  con los metales ferrosos y aleaciones (aceros de ultra bajo carbón, aceros de bajo carbón, aceros al carbón y aceros inoxidable especialmente el 316L) hacen de este material el más adecuado para producción de recubrimientos de protección contra la oxidación y la corrosión<sup>[105, 106]</sup>.

#### **2.1.1. Fases polimórficas del dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ )**

Son tres las formas polimórficas que presenta el dióxido de zirconio puro ( $ZrO_2$ ) a presión atmosférica en función de la temperatura a la que se somete el material<sup>[107]</sup> que son las fases monoclinica, tetragonal y cúbica. La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente y hasta  $1170^\circ C$ . Desde  $1170^\circ C$  y hasta  $2370^\circ C$  tiene lugar la aparición de la fase

tetragonal. Por arriba de los 2370°C la fase estable es la fase cúbica y es hasta los 2716°C en donde se alcanza el punto de fusión de este material, **Figura 2.1.**



**Figura 2.1.** Representación de las tres formas polimórficas de ZrO<sub>2</sub>, en azul se indican los átomos de zirconio, en rojo los átomos de oxígeno<sup>[107]</sup>.

Las principales características y parámetros cristalográficos de las tres estructuras cristalinas del ZrO<sub>2</sub><sup>[108, 109]</sup>, se presentan a continuación y se resumen en la **Tabla 2.1:**

MONOCLÍNICA (grupo espacial P21/c). Se forma a una temperatura inferior a 1170 °C, tiene una densidad de 6.09 g/cm<sup>3</sup>. Los cationes (Zr<sup>4+</sup>) están situados en planos paralelos al eje “Z”, separados por aniones (O<sup>2-</sup>). Cada ión Zr<sup>4+</sup> está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano.

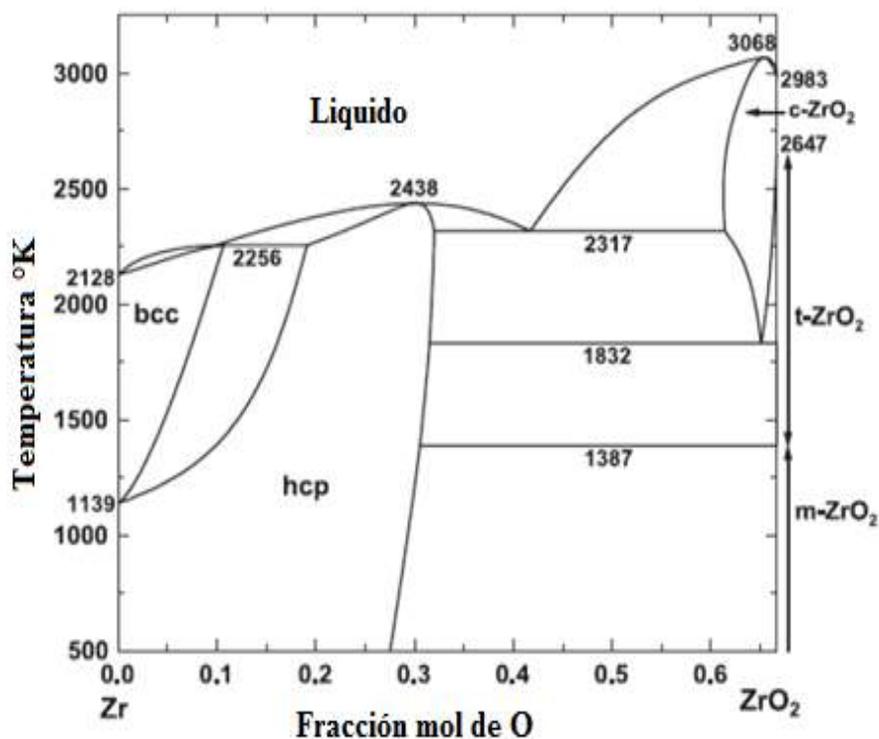
TETRAGONAL (grupo espacial P4z/nmc). Se forma a una temperatura entre 1170 y 2370 °C, teniendo una densidad 6.10 g/cm<sup>3</sup>. Posee una estructura donde cada ión Zr<sup>4+</sup> está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064 Å. Esta estructura es similar a una distorsión de fluorita.

CÚBICA (grupo espacial Fm3m). Formada a una temperatura entre 2370 y 2670 °C, con una densidad 6.27 g/cm<sup>3</sup>. Tiene una estructura donde cada ion de Zr<sup>4+</sup> está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr<sup>4+</sup>, similar a una estructura fluorita con los iones de Zr<sup>4+</sup> formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple.

**Tabla 2.1.** Propiedades cristalográficas de  $ZrO_2$

Fase	Red Cristalina	Grupo Espacial	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Otros
m- $ZrO_2$	monoclínica	$P2_1/c$ (14)	0.5156	0.5191	0.5304	$\beta=98.9^\circ$
t- $ZrO_2$	tetragonal	$P4_2/nmc$ (137)	0.3624	-	0.5134	c/a= 1.416
c- $ZrO_2$	cúbica	Fm3m (225)	0.5124 (1)	-	-	-

El diagrama de equilibrio de fases Zr-O representado en la **Figura 2.2** muestra las diferentes fases alotrópicas que posee el dióxido de zirconio con respecto a la temperatura de calcinación, y en la cual podemos observar el punto óptimo de composición estequiométrica para obtener la fase que se requiere <sup>[110]</sup>.



**Figura 2.2.** Diagrama de equilibrio de fases Zr-ZrO<sub>2</sub>

De acuerdo a estudios reportados <sup>[111]</sup> las tres fases del dióxido de zirconio tienen diferentes grados de no-estequiometría, es decir puede haber una alta o baja concentración de vacancias de oxígeno.

Las transformaciones de fase del  $ZrO_2$  han generado cierta controversia entre las diferentes investigaciones que se han realizado en la oxidación del átomo metálico, si existe una vacancia o un átomo intersticial <sup>[112]</sup>. En un inicio no se ha podido determinar de manera clara el proceso por el que se produce una transformación de fase sólida por una baja difusión de los cationes en el material (**Figura 2.3**).



**Figura 2.3.** Esquema representativo de un arreglo tridimensional de átomos donde existe (a) vacancia y (b) átomos intersticiales <sup>[111]</sup>.

Matemáticamente se ha intentado dar posible explicaciones acerca de la transformación de fase del  $ZrO_2$  en relación con la transformación de equilibrio del  $ZrO_2$ , pudiendo ser de primer a segundo orden de acuerdo a la discontinuidad en la primera y segunda derivada de la energía libre de Gibbs ( $G=H-T \cdot S$ ) <sup>[110, 112]</sup>.

Donde:

G es la energía libre de Gibbs.

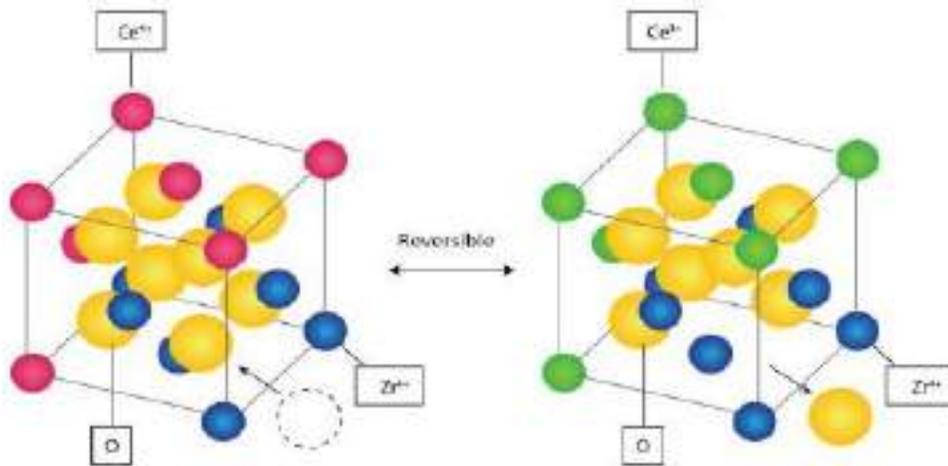
H es la entalpia.

T es la temperatura absoluta.

S es la entropía final.

Se ha establecido que la transformación de fase cúbica a tetragonal es una transformación de segundo orden, donde el fenómeno dominante de dicha transformación es la difusión y tendrá por consiguiente un periodo de nucleación y otro de crecimiento <sup>[114]</sup>. La transformación de la estructura cristalina del  $ZrO_2$  experimenta un cambio con la temperatura de transición, en caso de que sea una transformación de primer orden, no tiene porqué guardar una relación de simetría entre la fase inicial y final. Sin embargo, en las transformaciones de segundo orden, siempre se puede encontrar una relación de simetría entre los grupos espaciales asociados a la fase inicial y final. Esto es lo que ocurre en la transformación de

ZrO<sub>2</sub>-cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>) a ZrO<sub>2</sub>-(t-ZrO<sub>2</sub>) tetragonal, donde se mantienen los ejes de simetría de ambas estructuras. Así mismo, esta transformación de segundo orden es consistente con la no estequiometría (no hay proporción en la combinación de elementos durante una reacción química) del ZrO<sub>2</sub>, lo que sugiere que las vacantes de oxígeno juegan un papel importante en la estabilidad de c-ZrO<sub>2</sub> y en la naturaleza de la transformación de c-ZrO<sub>2</sub> a t-ZrO<sub>2</sub>, ya que la generación de vacantes relaja estas fuerzas de repulsión (**Figura 2.4**) [115].



**Figura 2.4.** Mecanismo de transferencia de carga: a) con absorción de vacancias de oxígeno, situación en la cual el ion de cerio asume la valencia  $Ce^{+4}$  y b) con la emisión de especies de reacción, cuando el ion de cerio pasa a tener valencia  $Ce^{+3}$ .

### 2.1.2. Estabilización del dióxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>)

La fase estable a temperatura ambiente es la monoclinica, sin embargo, en muchas ocasiones es necesario la presencia de la fase tetragonal, estabilizar esta fase se puede lograr con la adición de óxidos metálicos tales como: MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc., los cuales actúan como dopantes. El ion utilizado como dopante debe presentar un valor acorde del radio atómico para estabilizar la fase tetragonal o cúbica [116]. Los materiales a base de dióxido de zirconio se clasifican de acuerdo a la fase estabilizada entre ellas mencionamos las siguientes: [116, 117]

**PSZ** dióxido de zirconio parcialmente estabilizado (partially-stabilized zirconia). Se utiliza para cuando se estabiliza la fase tetragonal o cúbica del material. Se utiliza alrededor

de un 3% en moles de un óxido dopante, y permite obtener buenas propiedades mecánicas.

**CSZ** dióxido de zirconio fase cubica (cubic-stabilized zirconia) la cual tiene como única fase la cúbica, totalmente estabilizada a temperatura ambiente.

**TZP** dióxido de zirconio policristalino tetragonal (tetragonal zirconia polycrystals) la cual estabiliza la fase tetragonal.

Estos son materiales monofásicos policristalinos, de grano muy pequeño, y fundamentalmente corresponden al sistema binario  $ZrO_2-Y_2O_3$  aunque también se pueden obtener a partir de otros sistemas como  $ZrO_2-CeO_2$ ,  $ZrO_2-CaO$ ,  $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$  y  $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ . La adición de estos óxidos genera en el óxido de zirconio vacancias de oxígeno, en una cantidad proporcional a la cantidad de óxido dopante, lo que le confiere cierta conductividad iónica al sistema <sup>[118, 119]</sup>.

El  $ZrO_2$  estabilizado con óxidos metálicos ( $M_xO_x$ , donde M representa un metal, O es un átomo de oxígeno y X es la valencia) produce una cerámica basada en dióxido de zirconio, en la cual su particular estructura cristalina de dióxido de zirconio se vuelve estable a temperatura ambiente por la adición de óxido de los  $M_xO_x$ .

Además de lo anterior, se puede producir una transformación sin difusión catiónica de fase cúbica a tetragonal, dando una fase tetragonal que será metaestable, la cual se denomina  $t'$ - $ZrO_2$ , también denominada “non-transformable”. Esta fase tetragonal metaestable  $ZrO_2$ , se produce por un desplazamiento de los iones oxígeno, los cuales se desplazan a lo largo del nuevo eje “c” de la fase tetragonal de manera alternativa, dando una relación  $c/a > 1$ , esta transformación se debe a una descomposición espinodal, que estará dependiendo del porcentaje del dopante que contenga el  $ZrO_2$ , provocando una segunda fase tetragonal de carácter metaestable, denominada  $t''$ - $ZrO_2$  que tiene una relación  $c/a$  tendente a la unidad ( $c/a \rightarrow 1$ ) con los oxígenos desplazados de su posición teórica en la matriz cúbica, teniendo una simetría similar a la fase tetragonal. Las tres fases tetragonales ( $t$ ,  $t'$  y  $t''$ ) pertenecen al grupo espacial  $P42/nmc$  <sup>[120]</sup>.

La transformación del  $ZrO_2$  tetragonal ( $t$ - $ZrO_2$ ) y monoclinica ( $m$ - $ZrO_2$ ), tanto en un proceso de calentamiento como en uno de enfriamiento, se produce de manera martensítica generando una brusca transformación cuya velocidad alcanza el valor de la velocidad de propagación del sonido en el material, y durante la cual se produce una gran variación de

volumen en torno al 3-5% y un desplazamiento por cizalla del 8% siendo el valor establecido para la expansión volumétrica del 4,9% a temperatura ambiente, ocurriendo una correspondencia de orientación de redes cristalinas entre las celdas iniciales de t-ZrO<sub>2</sub> y las finales de m-ZrO<sub>2</sub>.

Esta expansión es suficiente para superar el límite elástico del material así como sus límites de fractura, incluso en estructuras de ZrO<sub>2</sub> de pequeño tamaño de grano [120, 121, 122].

En relación con la temperatura de transformación martensítica es diferente el proceso de enfriamiento y uno de calentamiento, pudiendo calcularse mediante la ecuación (2.1):

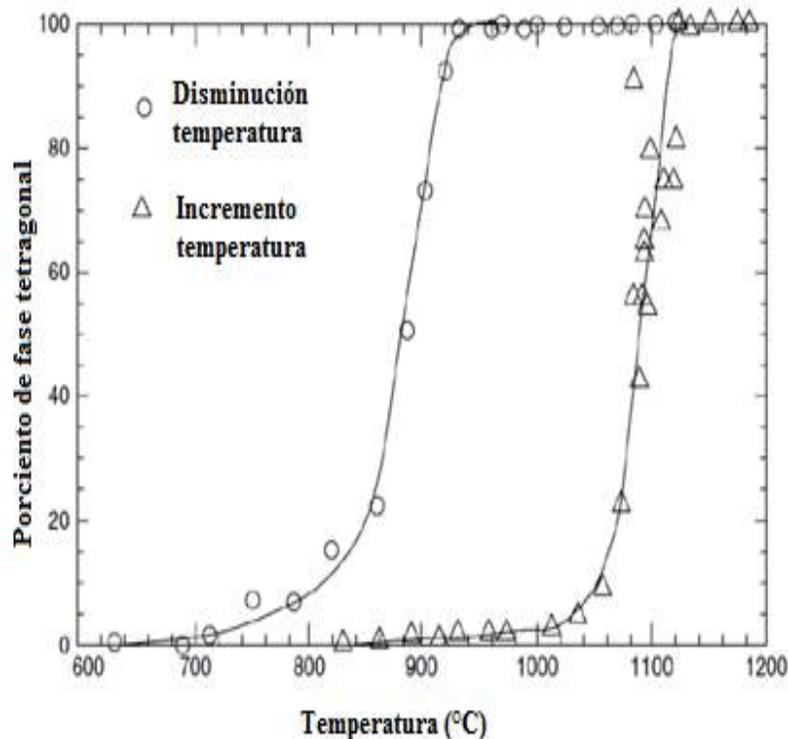
$$T_o (t - m) = \frac{M_s + A_s}{2} \quad \text{Ec (2.1)}$$

Donde:

M<sub>s</sub> es la temperatura de transformación durante el enfriamiento.

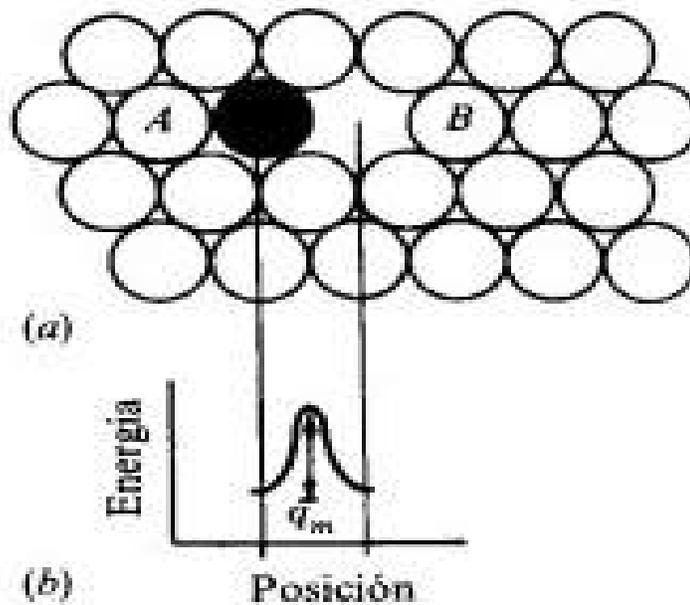
A<sub>s</sub> es la temperatura de transformación durante el calentamiento (M<sub>s</sub><A<sub>s</sub>).

En la **Figura 2.5** se observa la curva de histéresis que sufre la temperatura durante las transformaciones por calentamiento y enfriamiento [123, 124].



**Figura 2.5.** Transformación monoclinica – tetragonal de ZrO<sub>2</sub> en calentamiento y enfriamiento [124].

También se debe considerar que el tamaño de grano inicial de la t-ZrO<sub>2</sub> influye en la transformación martensítica durante el enfriamiento, siendo éste un factor extrínseco de la transformación. Estudios realizados por Garvie han conseguido t-ZrO<sub>2</sub> a temperatura ambiente sin que haya experimentado la transformación martensítica con tamaños de grano o de partícula del orden de 30 nm. Otros investigadores han obtenido tamaños entre 45 nm, 50 nm y 60 nm <sup>[125,126]</sup>. La razón de este fenómeno es que la barrera energética a superar se hace cada vez mayor a medida que disminuye el tamaño de grano (**Figura 2.6**).



**Figura 2.6.** Esquema del fenómeno de una barrera energética que requiere la difusión de un átomo para una transformación energía de activación <sup>[128]</sup>.

Esto es debido a que la barrera energética corresponde a un proceso de nucleación, no obstante, la barrera energética dependerá de la forma que tengan los tamaños de grano (esférica/poligonales), ya que si estos tienen una forma predominantemente esférica; la concentración de tensiones será menor que en otros con formas poligonales más marcadas.

Por tanto, el tamaño de grano crítico de t-ZrO<sub>2</sub> con forma esférica que no haya transformado a temperatura ambiente será mayor que el de tipo poligonal al no poseer esa energía residual que ayude a superar la barrera energética, propiciándose una diferencia de grano. Garvie, , R. C. (1978) plantea que la energía que se pone en juego durante la

transformación no sólo tiene el componente de energía libre, sino también el de energía superficial, <sup>[129]</sup>, ecuación 2.2:

$$((g_m + \gamma_m * A_m) - (g_t + \gamma_t - A_t) < 0) \quad . \quad . \quad . \quad \text{Ec (2.2)}$$

Esta ecuación nos da la condición de que la fase resultante a temperatura ambiente sea la fase tetragonal, cuando la suma de ambas energías para una fase sea menor a cero, ésa fase será la que encontraremos a temperatura ambiente.

La energía libre es menor en la m-ZrO<sub>2</sub>, pero la energía superficial es menor en la t-ZrO<sub>2</sub>, mientras que se ha determinado una energía superficial de 500-600 erg/cm<sup>2</sup> para la fase tetragonal y para la monoclinica de 1100 erg/cm<sup>2</sup> <sup>[130]</sup>

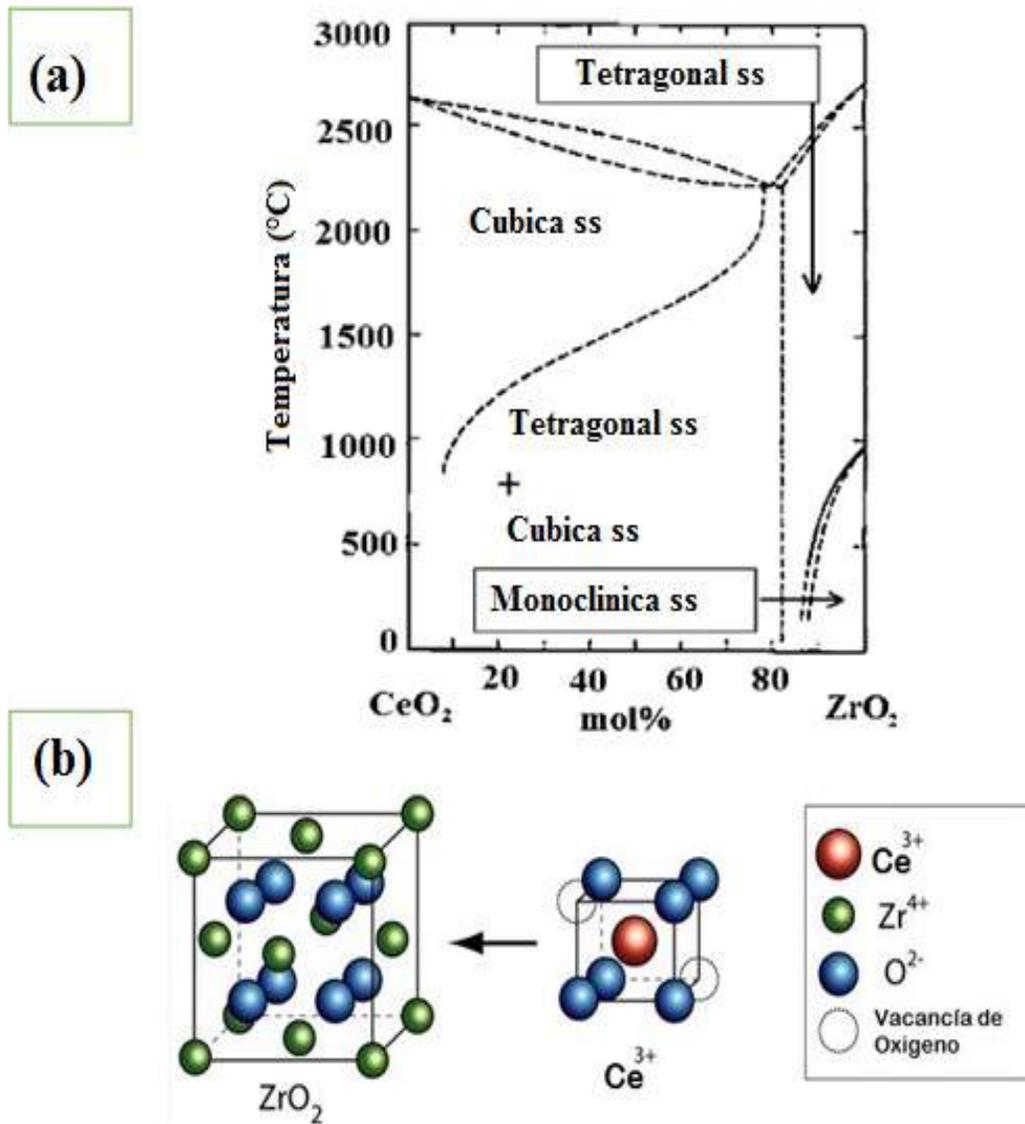
### 2.1.3. Sistema binario ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub>

El óxido de zirconio tiene propiedades cerámicas tales como: resistencia química, estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad iónica a altas temperaturas. Por lo anterior, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas tan variadas como: vitrocerámicos, materiales compuestos (compósitos) y sensores de oxígeno.

Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, la Zirconia sintética muestra tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica. Se han desarrollado muchos métodos para estabilizar la Zirconia tetragonal a bajas temperaturas. Éstos incluyen la adición de impurezas como: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, CeO<sub>2</sub> o el uso de métodos de química suave, a partir de los cuales se pueden obtener materiales nanocristalinos. La formación de la fase tetragonal metaestable ha sido atribuida a un número de factores, tales como tamaño de cristalito, defectos superficiales y reticulares, especies adsorbidas en la superficie y dominios de esfuerzos en las fronteras de grano <sup>[131, 132]</sup>.

El diagrama de fases del sistema binario CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en el intervalo de 0-100% CeO<sub>2</sub> es mostrado en la **Figura 2.7a**. La fase TZP obtenida con una composición de 1 a 20% molar de ZrO<sub>2</sub> presenta microestructura de granos tetragonales y cúbicos de tamaño micrométrico. La fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub> no se obtiene a temperatura ambiente, pero se ha demostrado que existe una forma tetragonal metaestable a temperatura ambiente si ésta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa o por calcinación de sales a bajas

temperaturas, la estructura TZP cristalina preparada por estos métodos es estable en el intervalo de 400-500 °C [133]. Algunos autores sugieren que cuando se incrementa la cantidad de estabilizante el porcentaje de fase cúbica aumenta en el material [134]. El tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable también depende del pH, temperatura de cristalización inicial y temperatura de calcinación. En la Figura 2.7b se ilustra la inserción de agentes dopantes de óxidos metálicos ( $M_xO_x$ ) [136], en este caso  $Ce^{3+}$ .



**Figura 2.7.** (a) Diagrama de fases del sistema zirconio-cerio. (b) representación de la inserción de impurezas en la estructura del zirconio mediante un oxido metálico ( $M_xO_x$ ) [135].

## 2.2. Metodología experimental

### 2.2.1. Preparación del sustrato metálico

El sustrato metálico empleado para la aplicación de los recubrimientos de  $ZrO_2$  fue el acero IF estudiado en la Sección 1 (la composición se indica en la Tabla 1.2 pag. 41). Las dimensiones del sustrato fueron 10 x 20 mm y un espesor de 0.5 mm. Los sustratos se desengrasaron y pulieron con papel abrasivo del número 280, 320, 600, 1500 y 2000, los sustratos metálicos se lavaron en un proceso continuo primeramente con jabón seguido de hexano, etanol y por último con acetona respectivamente en ultrasonido por un tiempo de 15 min. (Figura 2.8).



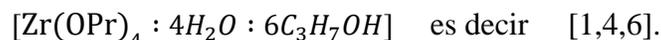
**Figura 2.8.** Metodología empleada para procesar los sustratos metálicos de acero IF, los cuales serán impregnados con una solución de sol-gel de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2/Ce^{+3}$ .

### 2.2.2. Preparación de las soluciones precursoras de $ZrO_2$ y $ZrO_2/Ce^{+3}$

Los siguientes reactivos se utilizaron para obtener las soluciones iniciales de los recubrimientos en el acero IF: isopropóxido de zirconio,  $Zr[OCH(CH_3)_2]_4$ , al 70 % marca Sigma Aldrich, acetilacetona, 2,4 pentanodiona  $[CH_3COCH_2COCH_3]$ , pureza 99%, alcohol isopropílico,  $C_3H_7OH$ , agua y como dopante  $[Ce(NO_3)_3] \cdot 6 H_2O$ ; a continuación se describen las síntesis.

#### a) *Solución precursora de $ZrO_2$*

En un vaso de precipitado se colocan 3.6 ml de alcohol isopropílico y 0.8 ml de acetilacetona (acac) se mezclan durante 20 min con agitación constante; se utilizó acac con la finalidad de controlar la velocidad de la reacción de la hidrólisis. Posteriormente se adicionan 3.6 ml de  $[Zr(OPr)_4]$  manteniendo la agitación durante 5 min., transcurrido este tiempo se agrega, gota a gota y con agitación fuerte, una solución que contiene 0.08 ml de  $HNO_3$  y 0.56 ml de agua desionizada, la solución resultante se deja agitar durante 90 min, después el sol resultante se deja envejecer durante 72 hrs a temperatura ambiente. La relación molar de los reactivos es la siguiente:

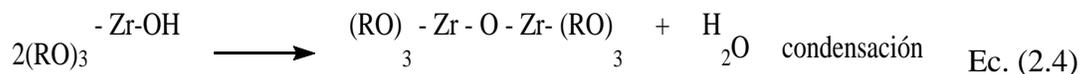
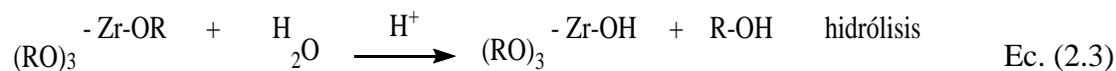


Durante la agitación se monitoreo el pH manteniendo un valor de 3.7 aproximadamente. La solución resultante se etiquetó como solución “solZr0Ce”.

#### b) *Solución precursora de $ZrO_2$ dopada con $Ce^{3+}$*

Las soluciones de  $ZrO_2$  dopadas con 3, 5 y 8% de  $Ce^{+3}$ , se preparan siguiendo el mismo procedimiento descrito arriba pero agregando a la mezcla de 0.08 ml de  $HNO_3$  y 0.56 ml de agua desionizada la cantidad de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  correspondiente para obtener el porcentaje de 3% (0.046 g), 5% (0.078 g) y 8% (0.125 g) respectivamente, la solución se mantiene en agitación durante 90 min, el sol resultante se deja envejecer durante 72 hrs a temperatura ambiente. Durante la agitación se monitoreo el pH manteniendo un valor de 3.7 aproximadamente. Las soluciones resultantes se etiquetaron como solución “solZr3Ce, solZr5Ce y solZr8Ce” respectivamente.

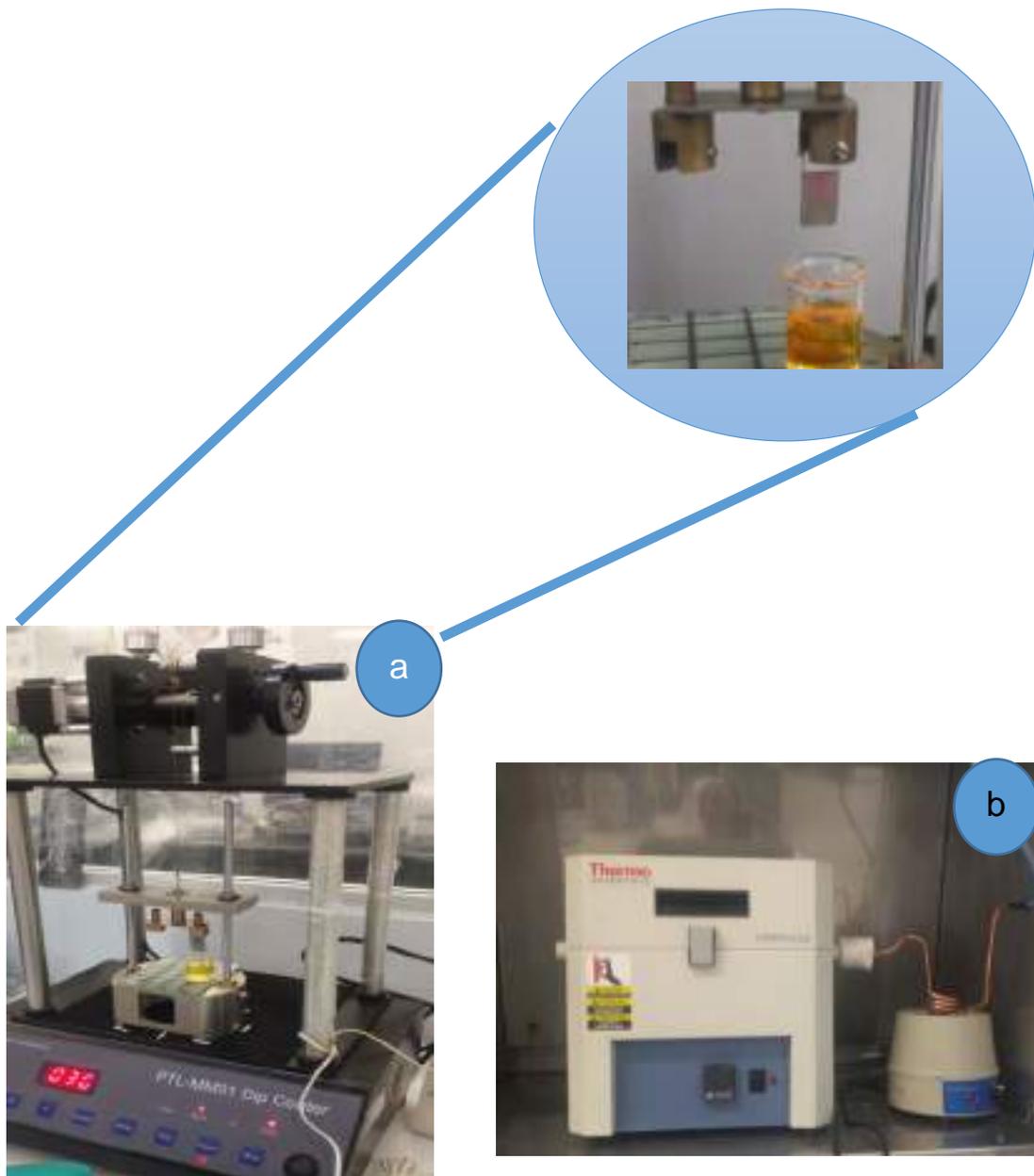
Las reacción que se llevan a cabo cuando se mezclan  $[\text{Zr}(\text{OPr})_4]$ , agua y alcohol isopropilico, se describe de forma general en la Ecuación 2.3 y 2.4.



### 2.2.3. Formación de recubrimientos por inmersión (dip-coating).de $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2/\text{Ce}^{+3}$

La técnica elegida para depositar los recubrimientos fue el de inmersión (dip-coating). Para ello se utilizó un equipo dip-coating PTL-MM01. Para el depósito de los recubrimientos se requiere un buen control de los parámetros, entre los cuales la velocidad de extracción y la humedad son muy importantes. Inicialmente el sustrato IF se introduce en la solución dejando humectar durante 5 segundos y se extrae a una velocidad de 30 mm/seg, y se dejar secar por 24 horas a temperatura ambiente y humedad controlada. Transcurrido este tiempo el sustrato metálico se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante 60 min. Posteriormente se inicia el proceso de calcinación: a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  durante 40 min,  $400^\circ\text{C}$  por 40 min y finalmente a  $600^\circ\text{C}$  por otros 40 min. Este procedimiento se realizó dos veces, para formar una segunda capa de  $\text{ZrO}_2$  sobre el sustrato metálico. El procedimiento de la preparación de los recubrimientos se ilustra en la **Figura 2.9**.

Es relevante comentar que en cada temperatura de calcinación de 200, 400 y  $600^\circ\text{C}$  el sustrato metálico se dejó enfriar a lentamente a temperatura controlada cuidando de no provocar un choque térmico. Transcurrido el enfriamiento del sustrato metálico se retoma un nuevo ciclo para recubrir la muestra metálica del acero IF: Los recubrimientos se etiquetaron como:  $\text{Zr0Ce-X}$ ,  $\text{Zr3Ce-X}$ ,  $\text{Zr5Ce-X}$ ,  $\text{Zr8Ce-X}$ ; donde X se refiere a la temperatura de calcinación:  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  y los números 0, 3, 5 y 8 representan el porcentaje de  $\text{Ce}^{3+}$ .

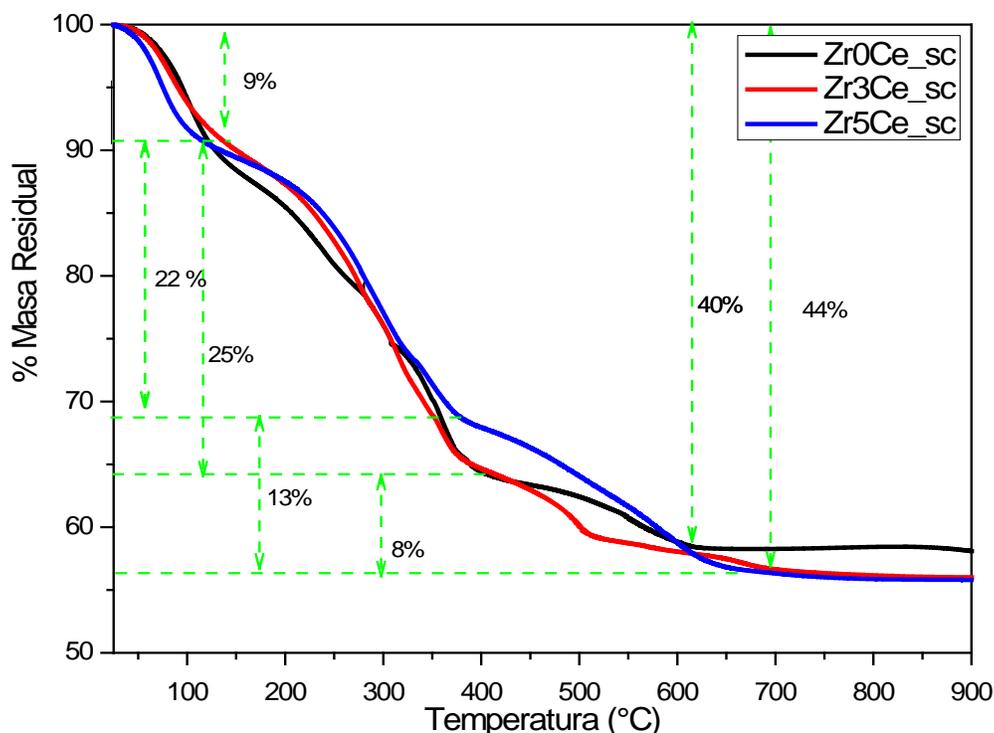


**Figura 2.9.** a) Proceso de inmersión (dip-coating) y b) horno horizontal usada en la calcinación de recubrimientos de  $ZrO_2$  sobre sustrato metálico de acero IF.

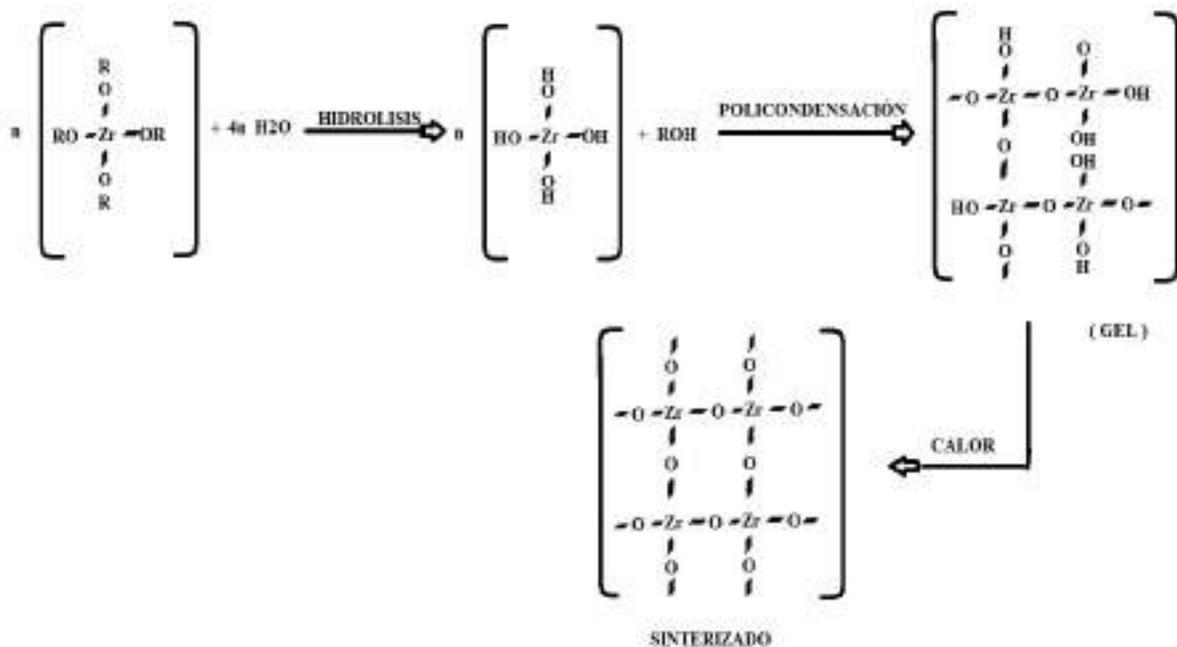
## 2.3. Resultados y discusión.

### 2.3.1. Efecto de la temperatura de calcinación en los recubrimientos de $ZrO_2$

El termograma (TG) de los sólidos obtenidos con una velocidad de barrido de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  se muestra en la **Figura 2.10**. La pérdida de peso por debajo de los  $130^\circ\text{C}$ , aproximadamente, es atribuida a la eliminación de agua y alcohol absorbido y posteriormente inicia la evaporación de los grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) producto de la hidrólisis de la reacción del própoxido correspondiente a una pérdida de peso del 9% para las concentraciones de Zr-0Ce, Zr-3Ce y Zr-5Ce. La pérdida de peso en el rango de  $140$  a  $380^\circ\text{C}$  se atribuye al inicio del proceso de deshidroxilación del ( $\text{Zr-OH}$ ) y la combustión del resto de material orgánico (O-R) producto de la formación del xerogel, y que corresponde a una pérdida de peso del 25% para las concentraciones de Zr-0Ce. En el rango de temperatura de  $400$  a  $650^\circ\text{C}$  inicia el un fenómeno del proceso de oxidación de la reacción del propoxido de zirconio. A partir de  $556^\circ\text{C}$  hay una pérdida de peso de masa del 40% debido a la desixodilación para formar el  $\text{ZrO}_2$ <sup>[137, 138]</sup>. Estas etapas se han esquematizado en la **Figura 2.11**.



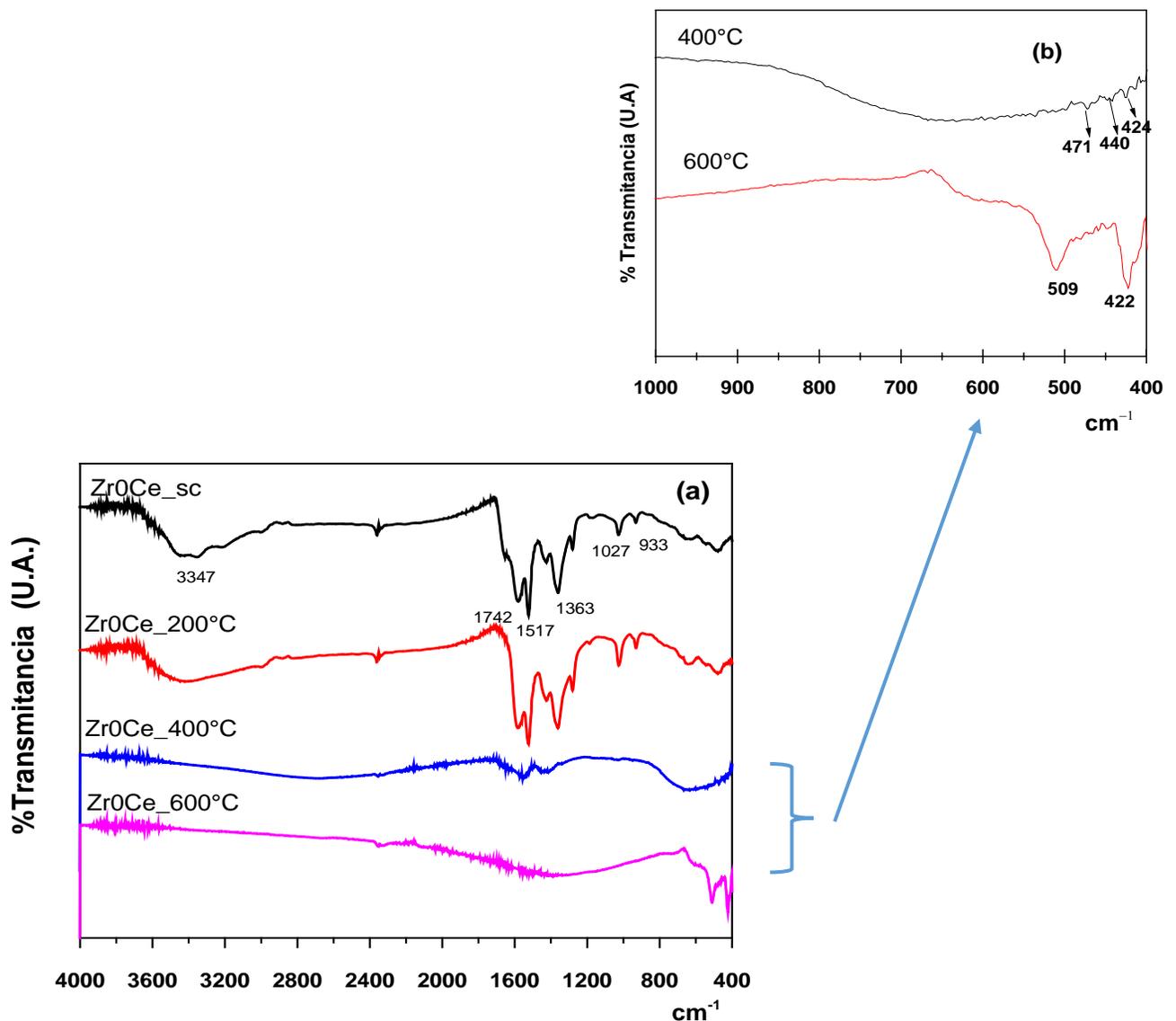
**Figura 2.10.** TGA de los materiales Zr0Ce, Zr3Ce, y Zr5Ce, (velocidad de barrido de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ).



**Figura 2.11.** Esquema representativo del proceso que lleva a cabo al ir calentándose la muestra de  $ZrO_2$ .

Los espectros de FTIR de los recubrimientos de  $ZrO_2Ce$  a diferentes temperaturas sin calcinar (sc), 200, 400 y 600°C se muestran **Figura 2.12**, respectivamente. En los espectros  $ZrO_2Ce_{sc}$  y  $ZrO_2Ce_{200^\circ C}$ , se observan las bandas características vibracionales tipo stretching y bending de los grupos O-H atribuidos al agua fisisorbida, las bandas en el intervalo de 1400 y 1200  $cm^{-1}$  se asignan a dos tipos de vibraciones bending de O-H de los grupos O-Zr-(OH)<sub>2</sub> de las cadenas poliméricas, de acuerdo a lo reportado en la literatura <sup>[139,140]</sup>. La banda que se encuentra en 1200 y 1000  $cm^{-1}$  indica la vibración bending de grupos O-H terminales del grupo O-Zr-OH de la estructura del material.

Las muestras  $ZrO_2Ce-400$  y  $ZrO_2Ce-600^\circ C$  desaparecen las bandas asignadas al los disolventes y agua fisisorbidos y en la región de 800 a 400  $cm^{-1}$  aparecen bandas características vibracionales tipo stretching atribuidas al enlace O-Zr-O las bandas que aparecen en la region de 471 a 424  $cm^{-1}$  son vibraciones que corresponden a estructuras stretching con una una estructura tetragonal (**Figura 2.12b**).<sup>[141]</sup>

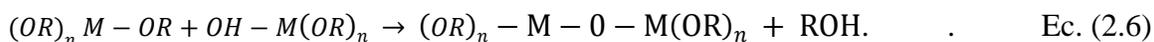


**Figura 2.12.** Espectro de FT-IR para muestras metálicas de acero IF con recubrimiento de  $ZrO_2$  calcinadas en atmosfera de  $N_2$  (a) A diferentes temperaturas de calcinación, (b) Ampliación de las temperaturas a 400 y 600 °C.

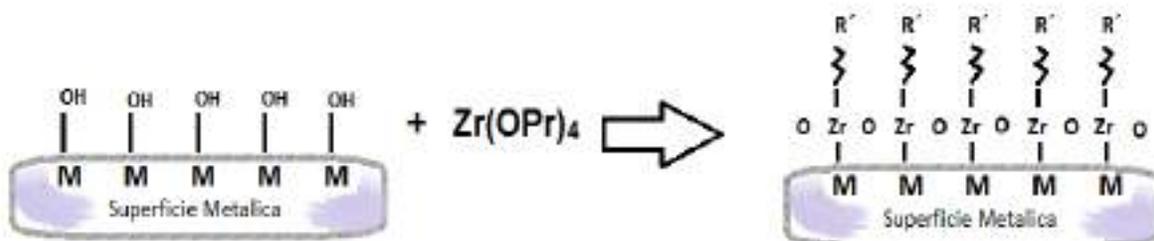
Los sustratos metálicos con el recubrimiento Zr-0Ce-200°C y Zr-0Ce-200°C presenta moléculas orgánicas O-H que a un se asocian a los grupos  $O-Zr(OH)_2$  como se indica en la reaccion de cadenas poliméricas, (ecuación 2.5).



En este proceso se llevan a cabo la hidrólisis parcial es decir cuando el alcóxido metálico pierde parcialmente los grupos alcóxido (–OR). Durante este proceso, dos especies más interaccionan generando una reacción de condensación donde moléculas de agua o de alcohol son liberadas, este tipo de reacción puede continuar hasta que todo el átomo central lleve a cabo su proceso de polimerización (ecuación 2.6) <sup>[142]</sup>.

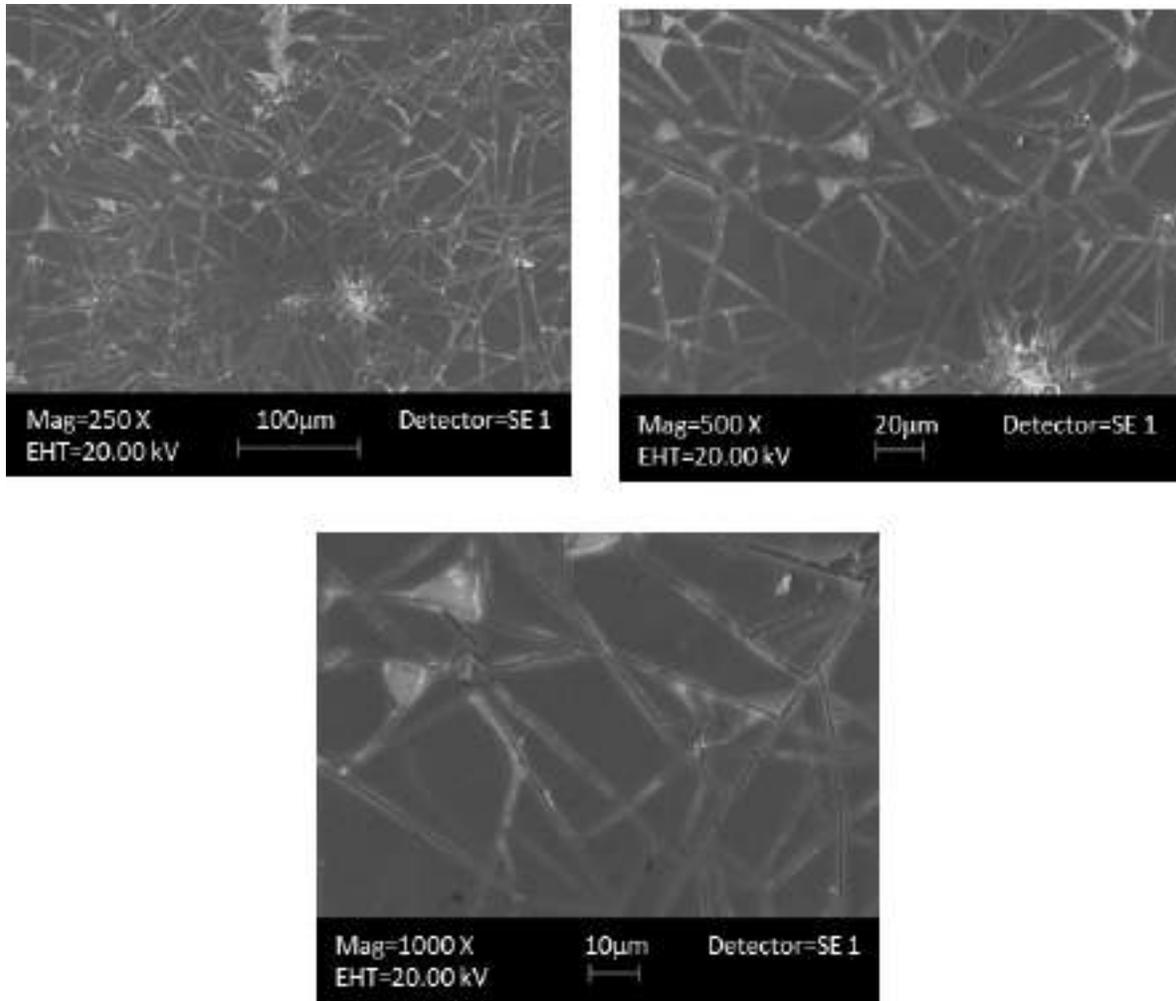


Un posible mecanismo de la adherencia del recubrimiento y el sustrato metálico se puede deber a la presencia de óxidos sobre la superficie del acero identificados con anteriores técnicas de espectroscopia presenta los siguientes productos (goethita ( $\alpha$ -FeO(OH)), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeO(OH)), y magnetita ( $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), estos óxidos puede provocar anclajes químicos mediante fuerzas intermoleculares formando enlaces de tipo iónico (fuerzas coulomb) que durante el proceso de la inmersión del acero dentro de la solución para formar la película puede interaccionar con óxidos de zirconio favoreciendo el efecto de la calcinación y fenómenos de difusión para formar el recubrimiento (**Figura 2.13**)<sup>[143,144]</sup>. Resultados semejantes obtenidos por la técnica de FTIR <sup>[145]</sup> se obtiene para las muestras Zr3Ce, Zr5Ce y Zr8Ce.



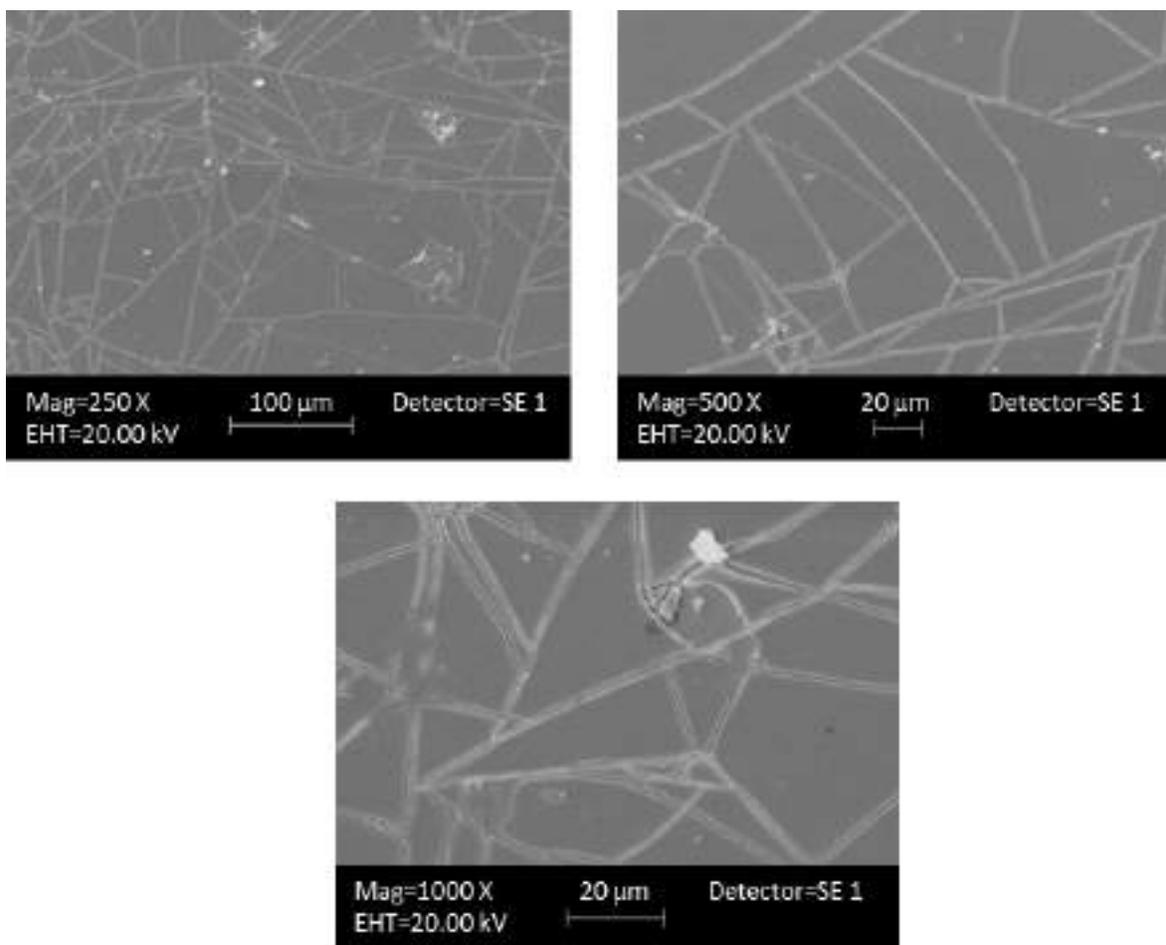
**Figura 2.13.** Esquema de la representación de la adherencia del sol-gel derivado de compuesto híbridos, donde M es un elemento metálico y R' puede ser un alcano, alqueno ó arilo.

La técnica de MEB se empleó para caracterizar la superficie de los recubrimientos. En el caso de recubrimiento  $ZrO_{2}Ce_{sc}$  (**Figura 2.14**) se puede apreciar una morfología con tamaño de grano en promedio de  $30\ \mu m$  y un agrietamiento irregular y un crecimiento de grano equiaxiado distribuidos en la matriz de acero IF.



**Figura 2.14.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de  $ZrO_2$  sin tratamiento térmico,  $ZrO_{2}Ce_{sc}$ , a diferentes aumentos.

Para el recubrimiento de  $ZrO_2$  a  $200^\circ C$  (**Figura 2.15**) la microfotografía con un aumento de 1000 X muestran la morfología del recubrimiento que cubre toda la superficie del sustrato metálico, y granos equiaxiados del tamaño de  $25.3 \mu m$  en promedio. Los granos se observan bien empacados y no se observan rupturas de la película ni desprendimiento.



**Figura 2.15.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de  $ZrO_2$  a una temperatura de calcinación de  $200^\circ C$  ( $ZrO_2$  a  $200^\circ C$ ) a diferentes aumentos.

Para el recubrimiento ZrO<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400°C, (**Figura 2.16**) se puede observar una morfología de granos equiaxiados de un tamaño aproximado de 8.5 μm en promedio de forma de listón bien empacados y de forma redondeada, además no se observan ruptura de la película, la micrografía fue tomada a 3500X.

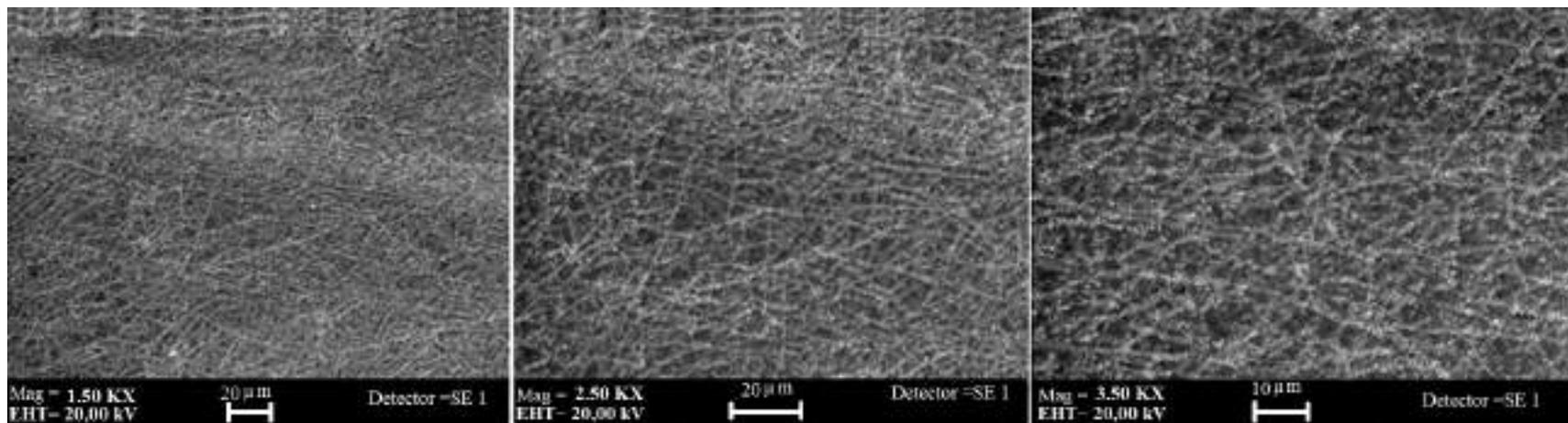
En la morfología del recubrimiento ZrO<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_600°C (**Figura 2.17**) se puede observar una morfología con un crecimiento planar uniforme de granos equiaxiados con una morfología fibrosa de un tamaño aproximado de 16.8 μm en promedio, tomada a un aumento de 1500 X.

Las micrografías de recubrimientos Zr<sub>3</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>\_400°C y Zr<sub>3</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>\_600°C, mostradas en las **Figura 2.18** y **Figura 2.19**, se observa una película con una morfología de granos equiaxiados con una morfología de crecimiento planar, fibrosa redondeada largas con una dispersión de cristales policristalinos e uniforme distribuidos en la matriz del sustrato, su tamaño aproximado es de 9.16 μm en promedio para un aumento de 3500 X. El recubrimiento no presenta ruptura o desprendimiento de la superficie del recubrimiento.

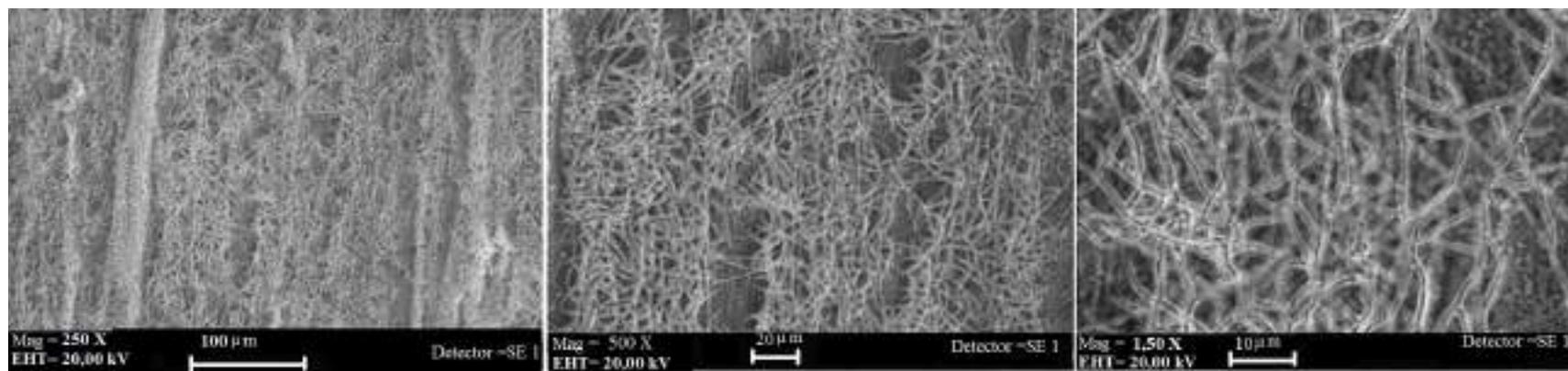
Basados en estos resultados y apoyados en la literatura se puede mencionar dos aspectos importantes que se deben tomar en cuenta:

A) *El efecto de la concentración de ion Ce<sup>+3</sup>*, una concentración adecuada de ión Cerio, como aditivo, permite estabilizar la fase tetragonal a bajas temperaturas. Diversos autores afirman que la fase tetragonal retenida presenta una mejor fase de cristales geométricos (policristalinos) bien organizados <sup>[139]</sup>.

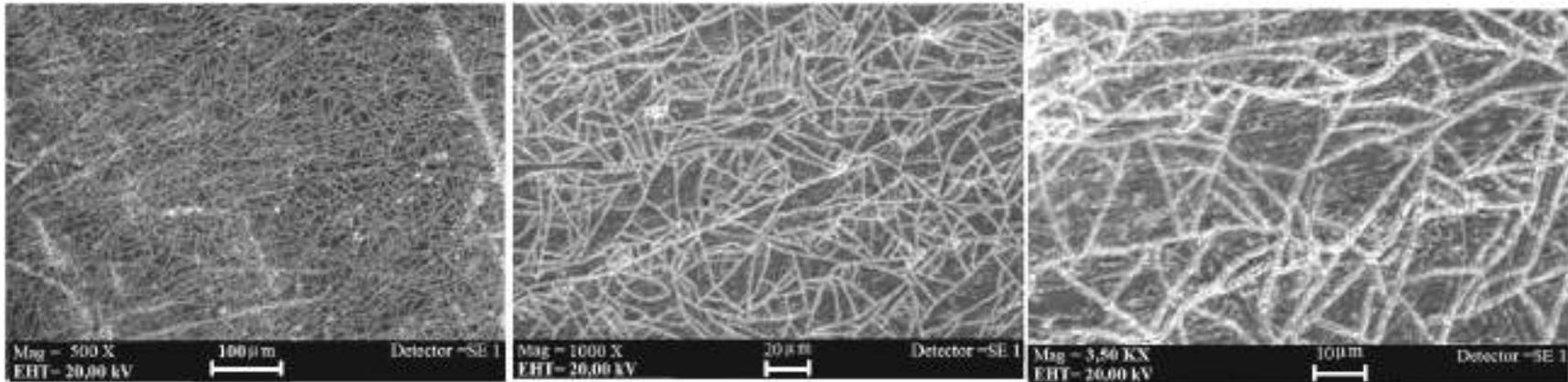
B) *El efecto de la temperatura*, este fenómeno fue estudiado por Nouri, E, et al, (2012) <sup>[145]</sup> donde la transformación reversible tetragonal a monoclinica durante el enfriamiento, está asociada a un aumento de volumen de 3-5 %. La estabilidad polimórfica de la Zirconia asociado al ion Ce<sup>+3</sup> en un ancho intervalo de temperaturas es de suma importancia para no exceder sus límites elásticos o de fractura, por lo que la transformación progresiva y espontánea de fase tetragonal a fase monoclinica en una superficie, induce a una modificación superficial (rugosidad).



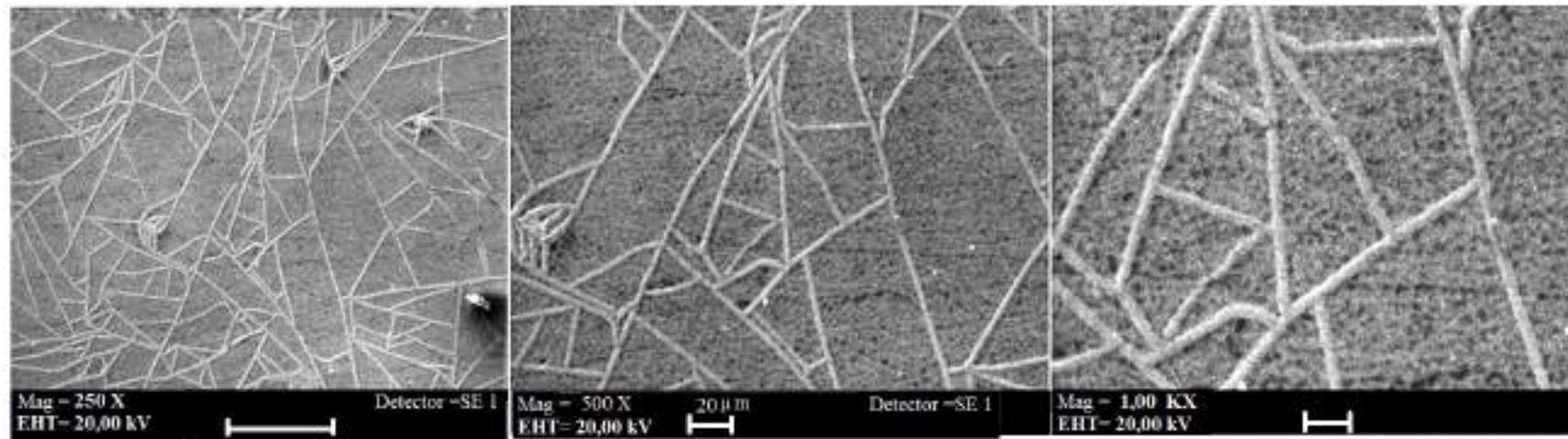
**Figura 2.16.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de  $ZrO_2$  a una temperatura de calcinación de  $400^\circ C$  ( $ZrO_2Ce_{400^\circ C}$ ) a diferentes aumentos.



**Figura 2.17.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de  $ZrO_2$  a una temperatura de calcinación de  $600^\circ C$ .

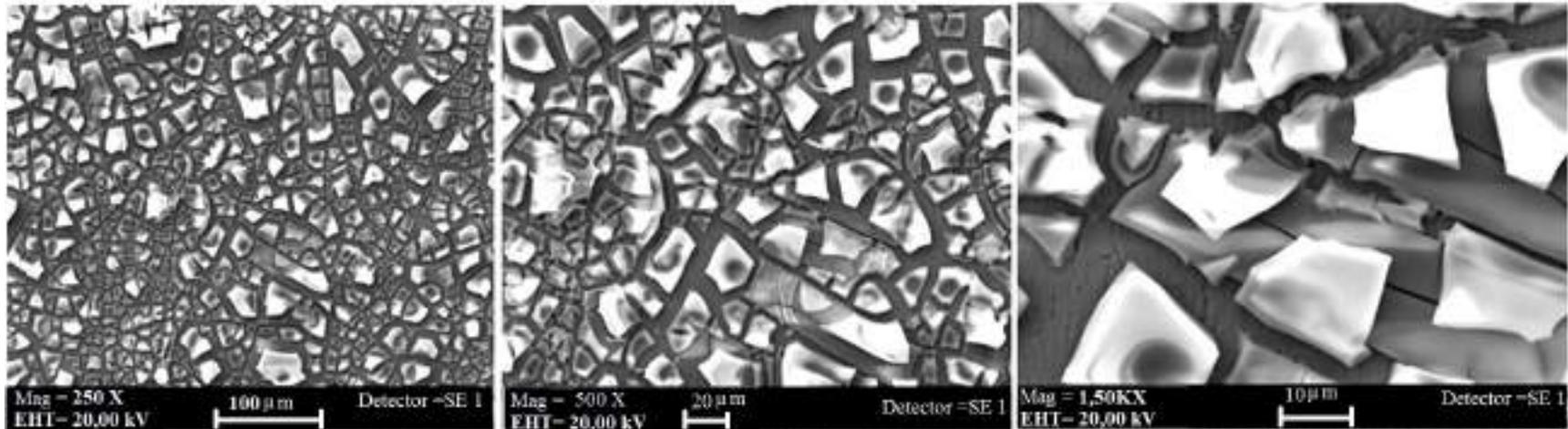


**Figura 2.18.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de ZrO<sub>2</sub> impurificado al 3% de Ce<sup>+3</sup> a una temperatura de calcinación de 400°C (Zr3Ce\_400°C) a diferentes aumentos.

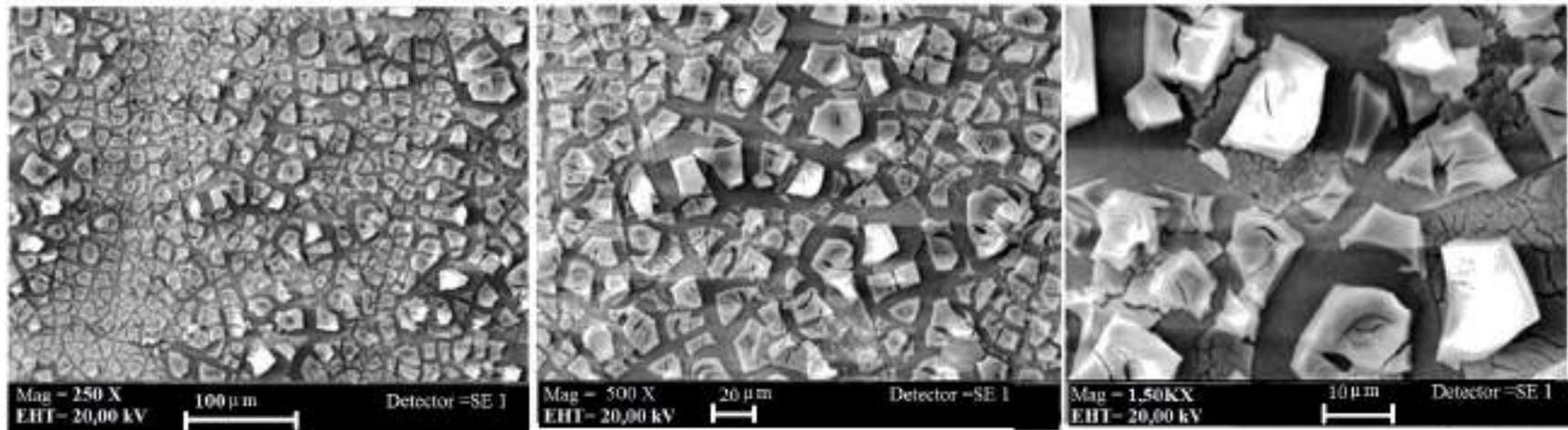


**Figura 2.19.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de ZrO<sub>2</sub> impurificado al 3% de Ce<sup>+3</sup> a una temperatura de calcinación de 600°C (Zr3Ce\_600°C) a diferentes aumentos..

En el caso de los de recubrimientos de Zr8Ce\_400°C y Zr8Ce\_600°C las micrograffías (**Figura 2.20 y Figura 2.21**) muestran una morfología que cubre toda la superficie del acero IF. Sin embargo se puede ver microgrietas y microfisuras desde la primera capa, y en la segunda capa se observa una ruptura de película con un tamaño aproximado de entre 2 y 12  $\mu\text{m}$  para un aumento de 1500X, estas fallas posiblemente se dieron por dos caminos que se sustentan en lo siguiente. Estos efectos posiblemente se deben a la contracción y dilatación de la película, o por la concentración del 8% de  $\text{Ce}^{+3}$  que no favorece a la formación de una película homogénea, debida a que el cambio de fase tetragonal a monoclinica va acompañado de un incremento de volumen que genera grietas en el recubrimiento conduciendo a la generación de esfuerzos debido a los cambios de volumen, forma del policristal, dilatación y contracción que sufre el recubrimiento por el cambio abrupto de los parámetros de red teniendo en consecuencia propiedades de anisotropía, lo anterior se confirma con estudios reportados en la literatura <sup>[146, 147]</sup>.



**Figura 2.20.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de  $ZrO_2$  impurificado al 8% de  $Ce^{+3}$  a una temperatura de calcinación de  $400^\circ C$  ( $Zr8Ce_{400^\circ C}$ ) a diferentes aumentos.

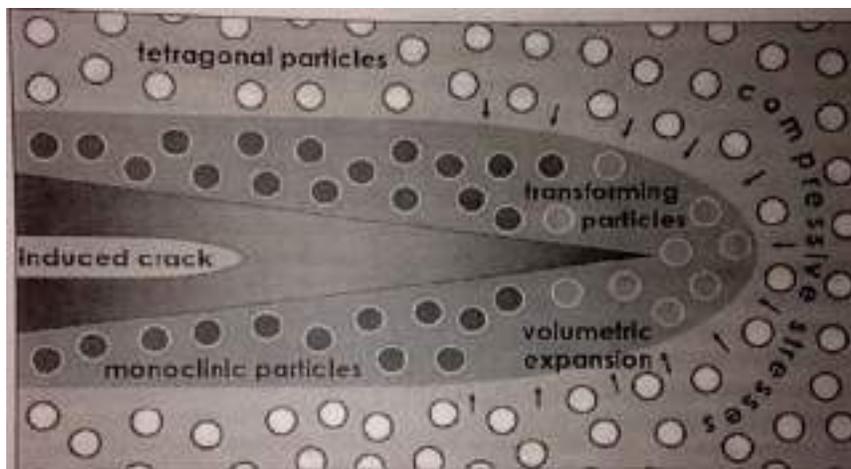


**Figura 2.21.** Micrografía MEB de un sustrato metálico de acero IF, recubierto de  $ZrO_2$  impurificado al 8% de  $Ce^{+3}$  a una temperatura de calcinación de  $600^\circ C$  ( $Zr8Ce_{600^\circ C}$ ) a diferentes aumentos.

El pequeño aumento de volumen producido durante el tratamiento térmico es suficiente para exceder sus límites elásticos y de fractura, lo que produce el agrietamiento del material [148].

Algunos autores han reportado que el efecto del cambio estructural de fase monoclinica a tetragonal como “*martensita atérmica y reversible*” está asociada a la histéresis de la temperatura que está sufriendo el material a 400°C [149, 150]. Cuando una grieta se propaga dentro de la masa de material produce un campo de tensiones en la punta de la grieta (**Figura 2.22**), pudiendo inducir a la transformación de los granos tetragonales en monoclinicos.

Por lo tanto los componentes cerámicos hechos de dióxido de zirconio puro suelen fracturarse al bajar su temperatura, cuando el  $ZrO_2$  se transforma de tetragonal a monoclinica, debido a la expansión volumétrica).

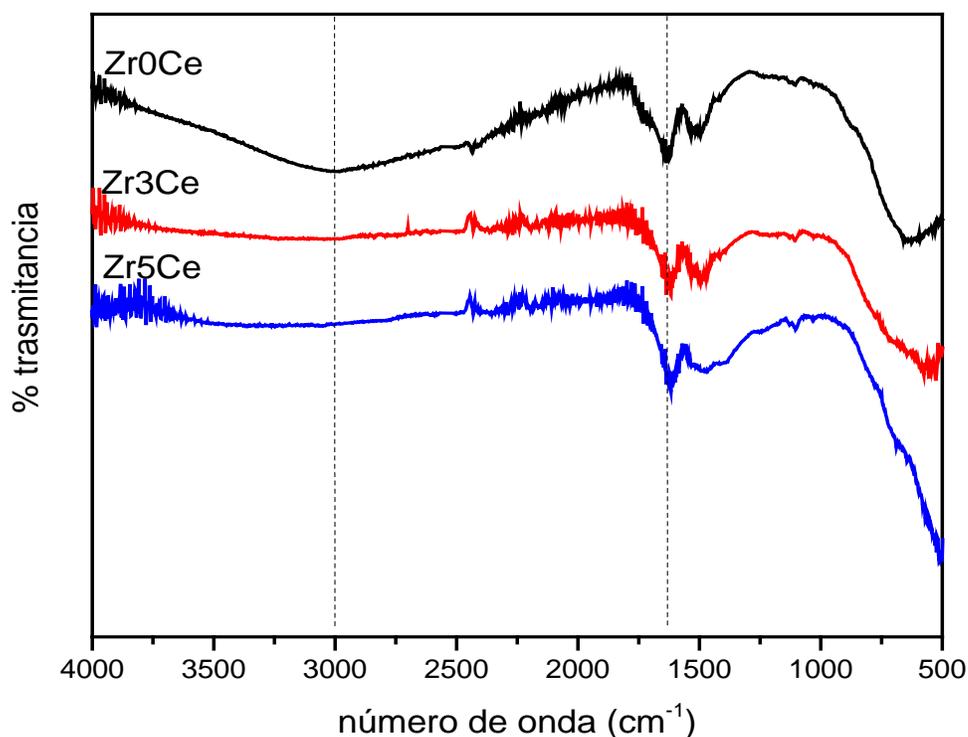


**Figura 2.22.** Representación esquemática de la transformación martensítica de  $ZrO_2$ [151].

### 2.3.2. Efecto de la concentración de $Ce^{+3}$ sobre la red de $ZrO_2$

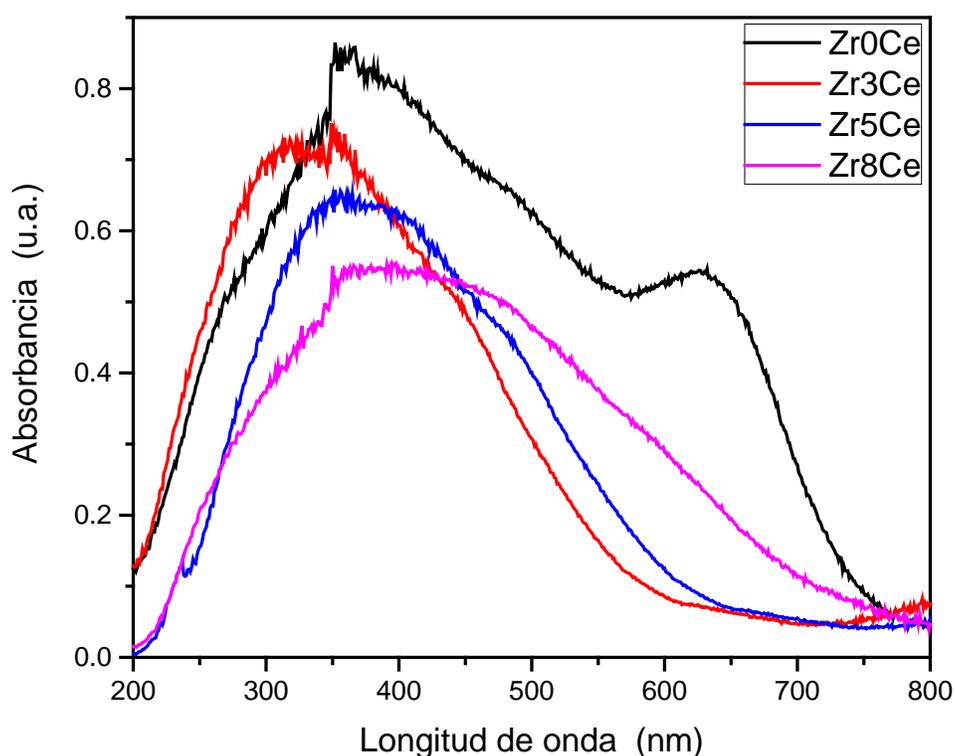
Los espectros de ATR-FTIR, en el rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , para los recubrimientos calcinado a  $400\text{ °C}$ ,  $Zr0Ce_{400\text{°C}}$ ,  $Zr3Ce_{400\text{°C}}$  y  $Zr5Ce_{400\text{°C}}$ , sobre el sustrato de acero I F (**Figura 2.23**) presentan bandas anchas entre  $3000$  a  $1638\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a la presencia de vibraciones de estiramiento de O – H asociadas con el grupo hidroxilo y agua fisisorbida <sup>[152]</sup>.

Se puede observar que la intensidad de este pico de absorción disminuye ligeramente a la vez que aumenta la concentración de  $Ce^{+3}$  en la red de  $ZrO_2$ . La banda ubicada a  $1478\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con  $Zr-O-C$  del alcóxido de zirconio <sup>[153, 154]</sup>. La presencia del enlace O-Zr-O está indicada por la señal ubicada en  $639\text{ cm}^{-1}$ , para  $ZrO_2$  puro y  $550\text{ cm}^{-1}$  para  $Zr3Ce_{400\text{°C}}$  y  $515\text{ cm}^{-1}$  para  $Zr5Ce_{400\text{°C}}$  <sup>[155]</sup>.



**Figura 2.23.** Espectros ATR-FTIR para películas delgadas de  $Zr0Ce_{400\text{°C}}$ ,  $Zr3Ce_{400\text{°C}}$  y  $Zr5Ce_{400\text{°C}}$ , en el sustrato de acero I F.

La técnica de caracterización de UV-Vis es una herramienta importante que se utiliza para evaluar la brecha de banda (band gap) que en muchos casos se requiere saber cuándo se trabaja con semiconductores y también se utiliza para estudiar los efectos de confinamiento cuántico [156]. En la **Figura 2.24** se presentan espectros de UV-Vis, en el intervalo de 200 a 800 nm, para los recubrimientos estudiados en este trabajo. El espectro UV-Vis para el recubrimiento sin cerio Zr0Ce\_400°C se observan una banda ancha el cual se puede atribuir a que no se eliminó gran parte de las sustancias orgánicas, además del efecto de la concentración del ión  $Ce^{+3}$ . Para las muestras impurificadas se encontró que el aumento en la concentración de cerio provoca un desplazamiento de la banda de absorción hacia la región de alta longitud de onda [138].

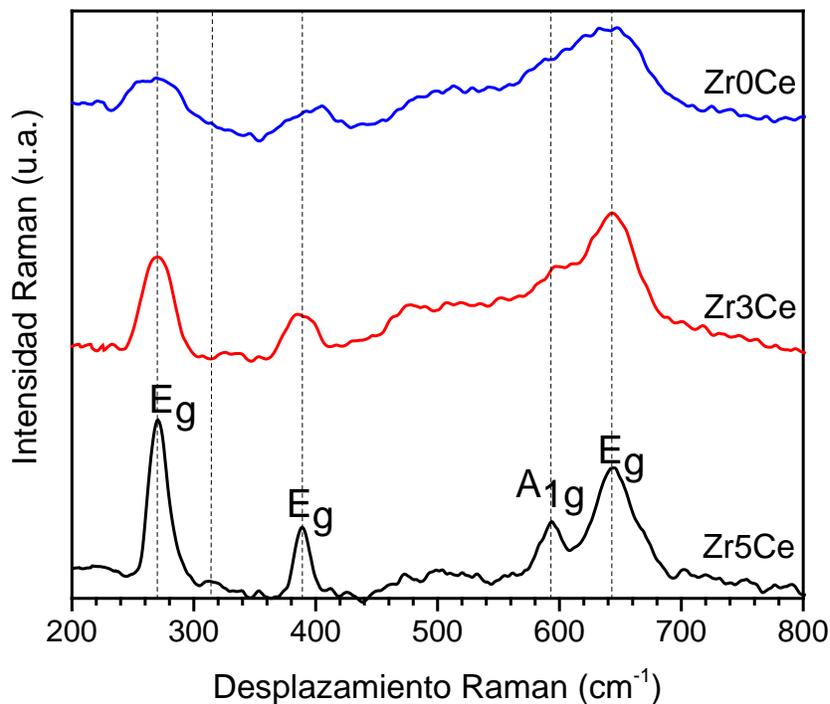


**Figura 2.24.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los recubrimientos Zr0Ce\_400°C, Zr3Ce\_400°C, Zr5Ce\_400°C y Zr8Ce\_400°C, respectivamente.

Los espectros Raman para los recubrimientos Zr0Ce\_400°C, Zr3Ce\_400°C y Zr5Ce\_400°C se obtuvieron en el intervalo de 200  $cm^{-1}$  a 800  $cm^{-1}$  (**Figura 2.25**). Para Zr0Ce\_400°C y Zr3Ce\_400°C se puede identificar señales que muestran la formación incipiente (apenas formándose) de la fase tetragonal correspondiente al  $ZrO_2$ . Mientras que

para el recubrimiento de  $Zr_5Ce_{400^\circ C}$  se pueden identificar cuatro de los modos de vibración correspondientes a la fase tetragonal a  $270\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración  $E_g$ ; a  $313\text{ cm}^{-1}$  indica el modo vibración  $B_{1g}$ ;  $387\text{ cm}^{-1}$  es el estiramiento  $Zr-O$ , por ejemplo, A  $593\text{ cm}^{-1}$  aparece el modo vibración  $A_{1g}$  simétrico; para  $642\text{ cm}^{-1}$  es  $O-Zr-O$  asimétrico<sup>[157]</sup>.

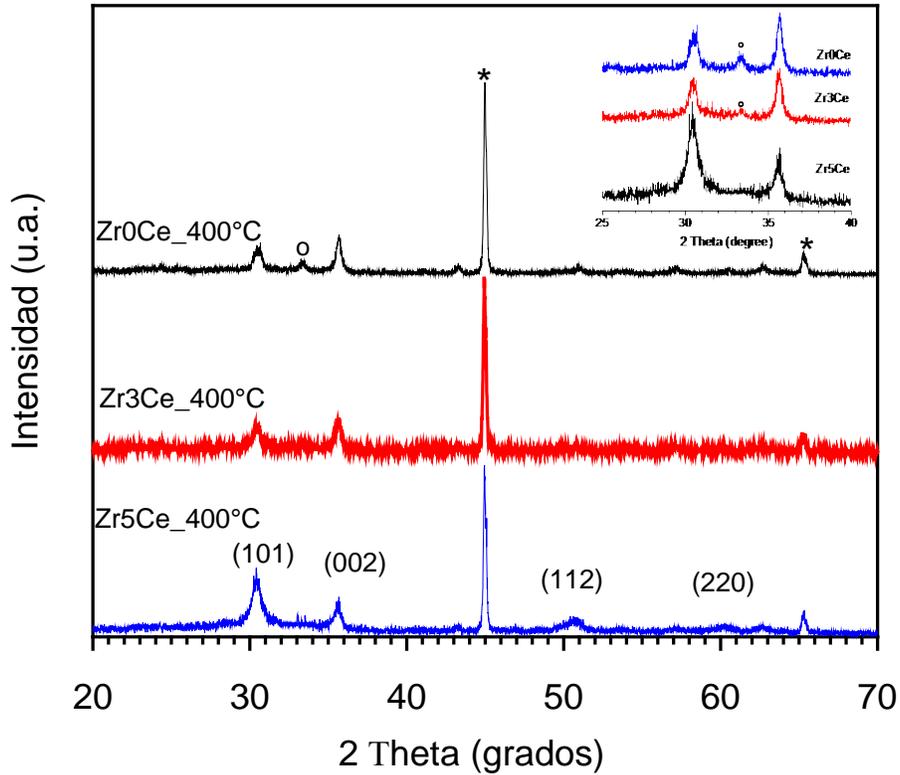
Para  $Zr_0Ce_{400^\circ C}$  y  $Zr_3Ce_{400^\circ C}$  se puede identificar señales que muestran la formación incipiente (apenas formándose) de la fase tetragonal correspondiente al  $ZrO_2$ . Mientras que para el recubrimiento de  $Zr_5Ce$  se pueden identificar cuatro de los modos de vibración correspondientes a la fase tetragonal a  $270\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración  $E_g$ ; a  $313\text{ cm}^{-1}$  indica el modo vibración  $B_{1g}$ ;  $387\text{ cm}^{-1}$  es el estiramiento  $Zr-O$ , por ejemplo, A  $593\text{ cm}^{-1}$  aparece el modo vibración  $A_{1g}$  simétrico; para  $642\text{ cm}^{-1}$  es  $O-Zr-O$  asimétrico<sup>[157]</sup>. Los picos mostrados para esta muestra indican que un porcentaje de  $Ce^{3+}$  favorece la formación de la fase tetragonal del dióxido de zirconio. Cabe señalar que estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos con DRX, mostrados más adelante.



**Figura 2.25.** Espectros Raman de los recubrimientos sobre una matriz de acero IF:  $Zr_0Ce_{400^\circ C}$ ,  $Zr_3Ce_{400^\circ C}$  and  $Zr_5Ce_{400^\circ C}$ .

Los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos: Zr0Ce\_400°C, Zr3Ce\_400°C y Zr5Ce\_400°C, respectivamente se presentan en la **Figura 2.26**. En todos los difractogramas se observan dos picos (marcados con \*) a  $2\theta = 45^\circ$  y  $65^\circ$  que se asocian al sustrato de acero IF. Los picos característicos de la fase tetragonal del zirconio se detectan en,  $2\theta = 30.4^\circ$ ,  $35.3^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $50.6^\circ$  y  $60.1^\circ$  que coinciden con la base de datos estándar y los planos (hkl) correspondientes a los planos de difracción principales, a saber (101), (002), (110), (102 o 112), y (200) <sup>[158, 159]</sup>. Se puede observar que la cantidad de cerio produce una mayor cristalinidad al hacer que los picos sean más agudos. Para Zr0Ce\_400°C y Zr3Ce\_400°C se aprecia una pequeña señal (marcada con o) que se atribuye a la fase monoclinica, haciéndose más evidente en el caso de Zr0Ce\_400°C <sup>[159]</sup>. La estabilización de la fase tetragonal de dióxido de zirconio en el sistema ZrO<sub>2</sub> impurificado con Ce se basa en la formación de vacantes de oxígeno resultantes de la presencia de catión trivalente <sup>[115]</sup>. La tendencia en la aparición de la fase tetragonal se correlacionó bien con el estudio realizado con los espectros Raman, de acuerdo a las investigaciones por algunos investigadores <sup>[158]</sup>.

En el patrón de DRX de los recubrimientos no se observó picos adicionales atribuidos a la CeO<sub>2</sub> cúbica, lo que indica que la CeO<sub>2</sub> se incorporó a la red de ZrO<sub>2</sub>, con una formación policristalina, se puede observar que a medida que se incrementa la concentración del ion dopante del Ce<sup>+3</sup> la intensidad de los picos se incrementa en los planos cristalográficos (101) y (002) indicando una orientación preferencial en el crecimiento del recubrimiento en esa dirección, por lo que se puede comentar una película altamente texturizada y con alto grado de estructura cristalográfica <sup>[160,161]</sup>.



**Figura 2.26.** Patrones de difracción de Rayos X, de los recubrimientos en acero IF de  $ZrO_{2}Ce_{400^{\circ}C}$ ,  $Zr_{3}Ce_{400^{\circ}C}$  y  $Zr_{5}Ce_{400^{\circ}C}$ , en atmósfera de  $N_{2}$ .

La presencia de  $Ce^{+3}$  en la estructura del  $ZrO_{2}$  es un estabilizante de la fase tetragonal, por tanto, pueden mantenerse en estado metaestable a temperaturas inferiores a las necesarias para la transformación monoclinica a tetragonal. Esta estabilidad se debe a la menor energía en superficie de la fase tetragonal en comparación con la monoclinica o también puede deberse a la constricción de la matriz rígida sobre los granos tetragonales que se opone a la transformación hacia la forma monoclinica menos densa.

La concentración del ion ( $Ce^{+3}$ ) juega un papel muy importante para mantener un recubrimiento homogéneo libre de grietas y sin riesgo a sufrir los problemas de ruptura, así como controlar el tamaño del crecimiento de grano, esto se puede verificar ya en otras investigaciones publicado por el equipo Theunissen y Bouma <sup>[162]</sup>. Estos investigadores argumentan que para obtener una fase metaestable tetragonal a temperatura ambiente, el tamaño del grano debe ser inferior a  $0,8 \mu m$  y la cantidad de óxido estabilizante no debe exceder el 3 % mol.

Por otro lado el recubrimiento aplicado en el acero IF en esta fase experimental la concentración del ion dopante del  $Ce^{+3}$  y la temperatura a  $400^{\circ}C$  se pudo controlar una estructura cristalograficas como se pudo observar en la **Figura 2.26** que existe una dependencia de la orientación de los planos, es decir, el plano que tiene mayor densidad atómica y menor energía de superficie, y por otro lado, el plano que tiene menor densidad atómica y mayor energía de superficie. Se ha comprobado que la estructura cristalina influye sobre la dirección de crecimiento de los planos <sup>[163, 164]</sup>.

Por otro lado el análisis de la estructura del cristalito caracterizado por los parámetros de red y orientación preferencial puede dar pie a poder comprender la determinación del ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM) con el cual se calcula el tamaño de cristalito. Asimismo descubrirá que existen diferentes factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos de difracción y que provienen ya sea de la misma muestra (tales como el tamaño de cristalito) o del difractor (anchura de las rejillas de difracción, penetración del haz de rayos-X, anchura espectral de las líneas  $k\alpha_1$  y  $k\alpha_2$ , etc.). El tamaño, la cantidad y orientación de los cristales forman un grano. Si los granos son grandes o pequeños, con o sin microdeformaciones, orientados o no, esto afecta las propiedades del material. Por ejemplo, la fuerza y dureza de un metal o aleación van acompañados por un decrecimiento del tamaño de cristal <sup>[165, 166]</sup>.

Los materiales cristalinos pueden estar formados por un cristal o un conjunto de cristales. El tamaño, la cantidad y la orientación de los cristales forman un grano. Un grano cristalino puede estar formado por uno o un conjunto de cristales con cierta orientación, los cuales están separados por fronteras de granos. Si el material contiene más de una fase cristalografica, sus propiedades dependerán de cada una de ellas, ya que el tamaño y orientación del cristal es diferente para cada fase cristalografica. Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la ecuación de Scherrer (ecuación 2.6):

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec (2.6)}$$

Donde:

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal.

$k$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0.

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada [en esta caso Cu (0.1542 nm)]

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

$D$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra, (FWHM).

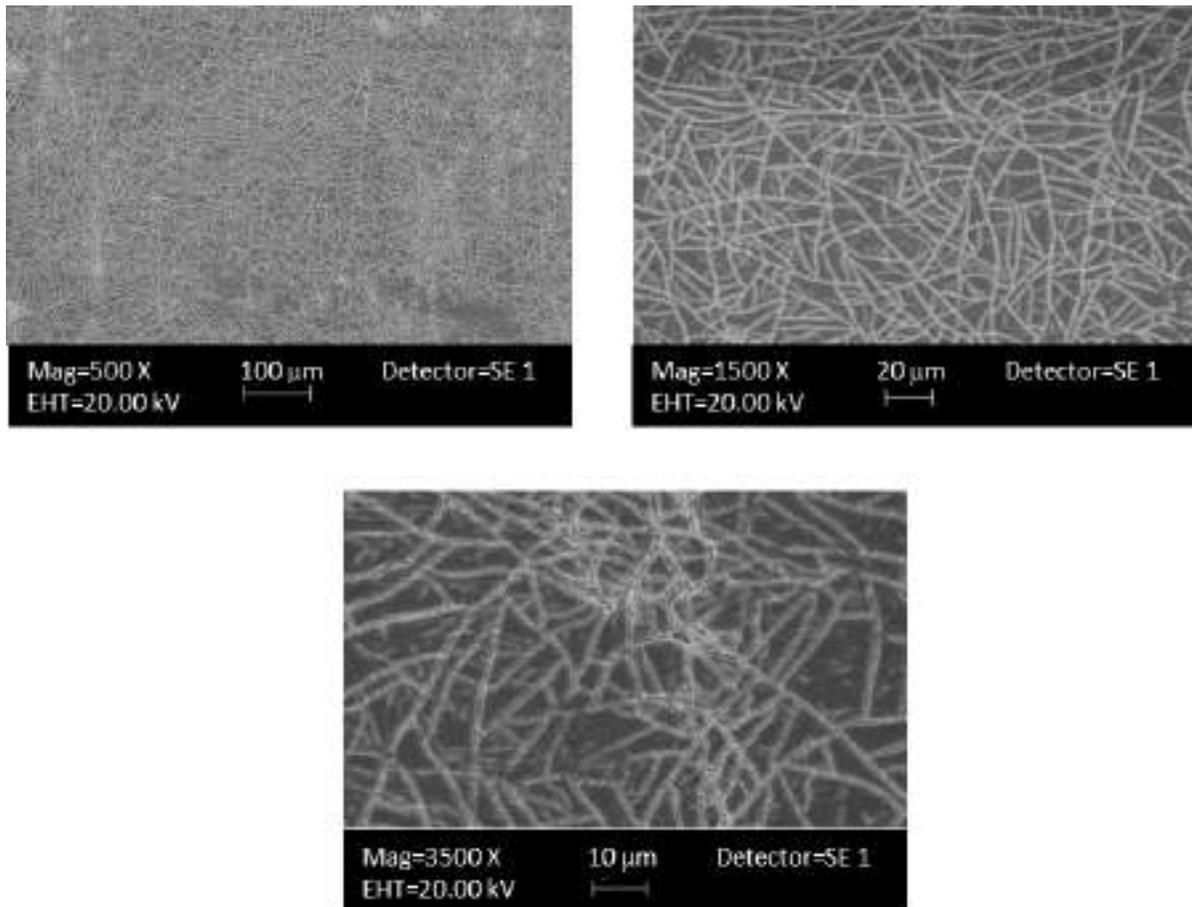
El tamaños de cristalito promedio calculado para Zr0Ce\_400°C es de 12.01 nm, mientras, el tamaño cristalino promedio para Zr3Ce\_400°C es 11.69 y Zr5Ce\_400°C es 8.20 nm. Los gráficos XRD también muestran que las intensidades de los picos de difracción de ZrO<sub>2</sub> disminuyeron a medida que aumentaban las concentraciones de Ce<sup>3+</sup>, es decir, el dopaje de ZrO<sub>2</sub> con Ce<sup>3+</sup> provoca una disminución en el tamaño de cristalito [165, 166, 167]. La disminución en el tamaño del cristalito con respecto al aumento en la concentración de Ce se muestra en la Tabla 2.2. Este tamaño cristalino promedio calculado revela que hay una disminución en el tamaño del cristalino cuando la concentración de Ce<sup>3+</sup> es del 5%. Este pequeño tamaño de cristalito podría ser el factor importante en la estabilización de la fase tetragonal del dióxido de zirconio [168, 169, 170].

**Tabla 2.2.** Tamaño del cristalito para las muestras de Zr0Ce, Zr3Ce and Zr5Ce<sup>3+</sup>

	Zr0Ce	Zr3Ce	Zr5Ce
Tamaño del cristalito	12.01	11.69	8.20

Las micrográficas, tomadas a diferentes aumentos de 500 a 3500 X, del recubrimiento de Zr5Ce\_400°C se presentan en la **Figura 2.27**. En esta figura se puede observar que el recubrimiento cubre toda la superficie del sustrato metálico y se aprecian granos equiaxidados en forma de listón del tamaño de 12.2 μm en promedio, los granos se observan bien empacados, no se observan rupturas de la película ni desprendimiento, por lo que

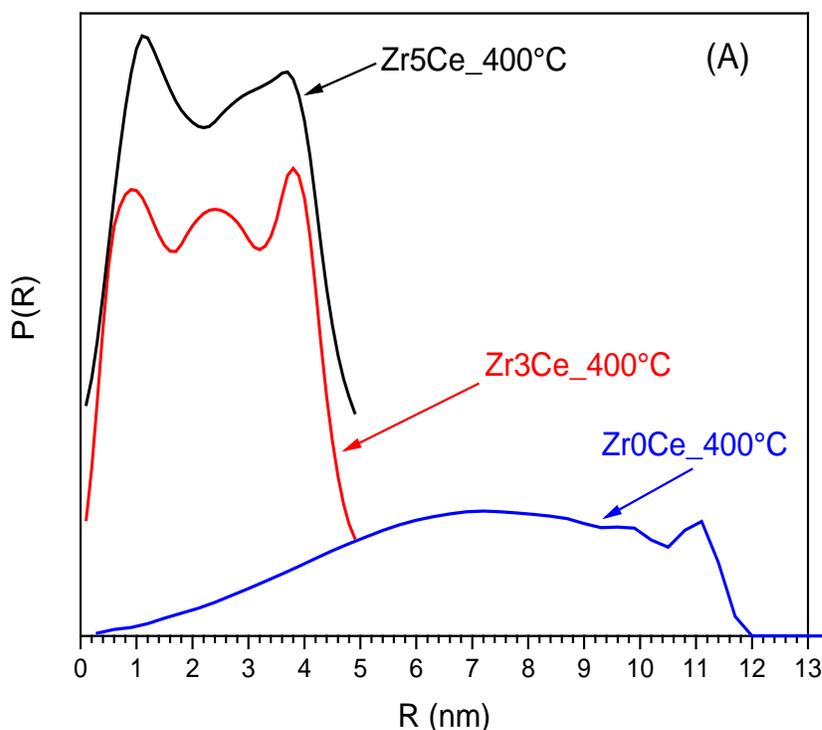
presenta una estabilidad estructural. De lo anterior se puede comentar que la temperatura de calcinación y la concentración del dopante tienen un efecto sobre la textura del  $ZrO_2$ , siendo aún, tema de numerosas investigaciones <sup>[171, 172]</sup> y que va a depender del método de síntesis y aplicación del recubrimiento <sup>[173, 174]</sup>.



**Figura 2.27.** Micrografía MEB del recubrimiento  $Zr_5Ce_{400^\circ C}$  un sustrato metálico de acero IF, a diferentes aumentos.

En relación con la carga eléctrica espacial que existente dentro del material cerámico cabe señalar que esta debe estar compensada extendiéndose en una región de entre 10 y 100 espacios interatómicos del material, por lo que el estudio de GSAX puede ser usada como un preambulo para establecer una retención de fase microestructural nanométrica <sup>[175, 176]</sup>.

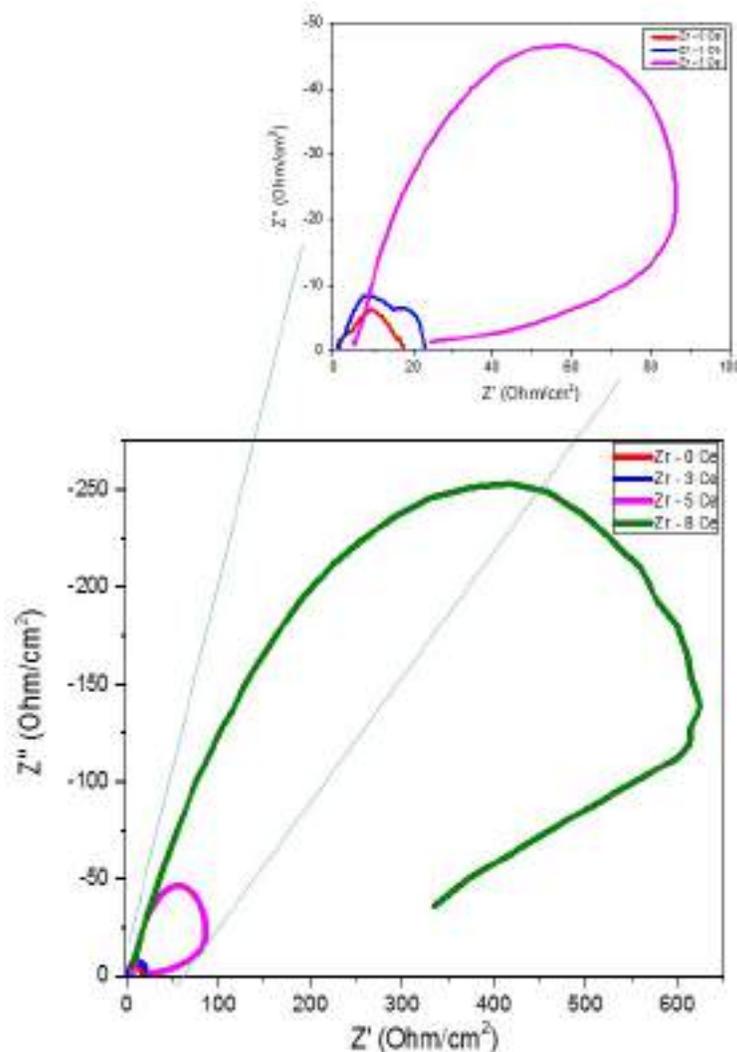
La técnica de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS)<sup>[177, 178]</sup> se utilizó con la finalidad de conocer la forma y distribución de tamaño para los recubrimientos de Zr0Ce\_400°C, Zr3Ce\_400°C y Zr5Ce\_400°C, (**Figura 2.28**). Los resultados nos muestran que el recubrimiento Zr0Ce\_400°C tiene un radio de tamaño promedio de partícula de 7.0 nm, mientras que la muestra de Zr3Ce\_400°C presenta una distribución trimodal de tamaños pequeños que están en el intervalo de 1.0 a 3.5 nm, finalmente la muestra de Zr5Ce\_400°C presenta una distribución bimodal de tamaños entre 1.0 y 4.5 nm. En algunos estudios se ha reportado la influencia de la concentración de iones metálicos (impurezas) en la estabilidad de fases de óxidos metálicos<sup>[179, 180, 181]</sup>.



**Figura 2.28.** Distribución de tamaño de partícula, en los recubrimientos de Zr0Ce\_400°C, Zr3Ce\_400°C y Zr5Ce\_400°C.

Estudios preliminares para evaluar la calidad superficial de los recubrimientos de ZrO<sub>2</sub> puros e impurificados con Ce<sup>3+</sup> y su resistencia a la corrosión se utilizó la de espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)<sup>[182, 183, 184]</sup>. El espesor del recubrimiento, obtenido con un perfilometro, es de 1.458 μm en promedio para las muestras analizadas Zr0Ce\_400°C, Zr-3Ce\_400°C, Zr5Ce\_400°C y Zr8Ce\_400°C.

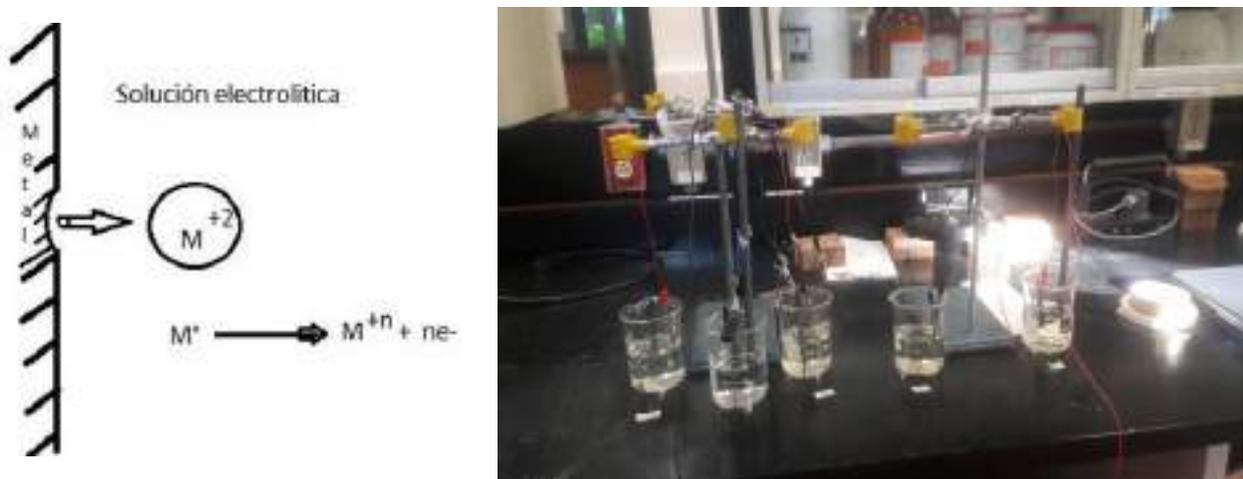
Con el fin de conocer la evolución de las propiedades protectoras del recubrimiento y también su mecanismo de corrosión <sup>[185]</sup>, las muestras fueron sumergidas durante 1 hora en una solución de NaCl al 3.5% en peso. Una representación esquemática del diagrama de Nyquist (**Figura 2.29**) muestra donde es posible observar en el eje real de la impedancia ( $Z'$  Ohms/cm<sup>2</sup>) baja frecuencia que se ve influenciado por la concentración del ion dopante del Ce<sup>+3</sup>. Desde la parte real de la impedancia a baja frecuencia se puede considerar poca resistencia correlacionada con los procesos Farádicos, esta observación pone en evidencia la propiedad de barrera protectora a la oxidación que tiende a aumentar en función de la concentración del ion metálico Cerio <sup>[139, 147, 186]</sup>.



**Figura. 2.29.** Grafica de Nyquist para muestras metálicas de un acero IF que fueron cubiertas con ZrO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones del ion Ce<sup>+3</sup>, a una temperatura de calcinación de 400°C en una atmosfera de N<sub>2</sub>, y un espesor de 1.458 μm.

El método sol-gel se han utilizado para desarrollar películas protectoras utilizando diferentes óxidos metálicos, y hoy en día sigue siendo un tema de investigación. Los resultados presentados en este trabajo han marcado una pauta en las técnicas empleadas para revestir al metal, donde se comprueba que en el número de capas y el espesor de la película favorece o no al recubrimiento del metal. Entre mayor sea el número de capas (mayor espesor) el revestimiento puede fallar debido a las contracciones o dilataciones que sufre con respecto al metal, además de retener la estructura cristalina del recubrimiento [187, 188, 189]

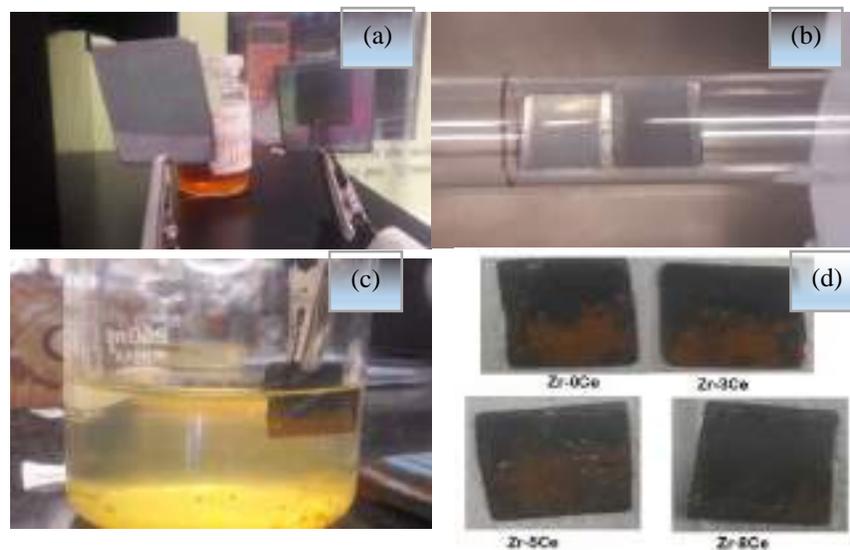
En este trabajo se estudió la protección de una lámina de acero IF haciendo una bicapa, buscando favorecer la retención de la estructura cristalina. Por otro lado las películas de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2$  impurificado con  $Ce^{+3}$ , actúan como una barrera entre el sustrato y el medio, reduciendo la velocidad de entrada del agua, electrolito, oxígeno y la penetración de iones agresivos hasta el metal, disminuyendo la velocidad de corrosión del sustrato, donde es claro que la concentración del ion  $Ce^{+3}$  influyen en la resistencia a la corrosión. Es de destacar que el sustrato de acero IF cubierta con la película  $Zr_8Ce_{400^\circ C}$  fue caracterizada por MEB mostrando una superficie morfológicamente irregular lo que podría generar desprendimiento a pesar de una elevada frecuencia ( $Z' \text{ Ohms/cm}^2$ ), a diferencia del sustrato cubierto con  $Zr_5Ce$  donde la superficie es homogénea.



**Figura 2.30.** Esquema representativo de un proceso de oxidación y montaje del experimento para EIS.

Un posible mecanismo del fenómeno de corrosión entre el sustrato, la película (barrera protectora) y el electrolito se ilustra en la **Figura 2.30**. La diferencia de potencial en el ánodo provoca una migración de electrones donde la reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ion positivo o catión <sup>[190, 191]</sup>.

En el proceso de investigar los cuatro sistemas del  $ZrO_2$  estabilizada con  $Ce^{+3}$  en la condición de retener metaestablemente la estructura tetragonal, en la **Figura 2.31** se muestran el proceso que llevaron las muestras después de ser sometidas al proceso de corrosión por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con el propósito de evaluar la película protectora, en el inciso (d) puede observarse el deterioro de la película.



**Figura 2.31.** Sustrato metálico (a) antes del proceso de calcinación, (b) después del proceso de calcinación a  $400^{\circ}C$ , (c) durante el experimento de EIS, (d) sustratos metálicos después de concluir el experimento de EIS.

Cabe mencionar que en el diseño de experimento para obtener los recubrimientos se manejaron varias velocidades recomendadas por la literatura, pero después de realizar una serie de pruebas se optó por usar una velocidad de 30 mm/seg ya que es la que dio mejores resultados de adherencia al sustrato metálico. Con respecto a la técnica de inmersión se opta

por ser un proceso controlado que puede ser optimizado o escalado a otros métodos de deposición que pudieran permitir un proceso automatizado.

Por otro lado el proceso sol-gel puede ser descrito como la creación de una red de óxido por reacciones de condensación molecular progresivas de precursores en un medio líquido, donde es importante considerar que al proteger un sustrato metálico el tiempo de inmersión puede provocar corrosión de forma implícita por lo que deben considerarse el tiempo de permanencia de la muestra metálica, básicamente este proceso en ninguna publicación se ha reportado. En consecuencia lo que si se reporta es la compatibilidad de precursores organometálicos que implican la evolución de las redes mediante la formación de una suspensión coloidal (generalmente óxidos) y gelificación del sol (suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, 1-100  $\eta\text{m}$ ) para formar una red en fase líquida. En este caso se usó el  $\text{ZrO}_2$  como un precursor ideal por ser compatible en propiedades mecánicas con el sustrato metálico del acero IF.

### 3. Conclusiones

En la presente investigación se desarrolló un modelo de recristalización, para un acero IF estabilizado con titanio. El modelo consistió en controlar los efectos de la temperatura, sobre la microestructura del acero IF, tales como, transformación de fase, dureza y propiedades mecánicas. Este modelo sirve para proporcionar condiciones adecuadas de estampabilidad en un acero IF que contiene bajo contenido de carbón  $\leq 0.003\%$ .

Se logró el control de la transformación de fase Fe- $\alpha$ , para obtener aceros IF con un espesor de 0.5 mm y una deformación del 94% después de un proceso de laminación en caliente a 1100°C, una deformación en frío y una temperatura de recocido de 780°C, lo que produce un acero IF de estampado extraprofundo.

Se demostró que la microdureza de un acero IF disminuyó con el aumento del tiempo de recocido y la fracción recristalizada. Así mismo la dureza descendió simultáneamente, mientras que la eliminación de las dislocaciones procedió junto con su reconfiguración que se produjo durante la recuperación estática y la recristalización, y el desarrollo de estas transformaciones, es decir, desde el estado deformado hasta el logro de una recristalización casi completa, se correlacionó con la liberación de energía almacenada.

Durante la caracterización microestructural del acero IF estabilizado con Ti, se pudo identificar diferentes precipitados tales como: TiN, AlN/ TiN, TiS y Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, en donde se identificaron las diferentes combinaciones de átomos de C, Ti, Al, S y N, con el crecimiento posterior o la nucleación de precipitados en los límites de grano del acero.

Con la finalidad de proteger los aceros IF estudiados se propuso aplicar un recubrimiento de dióxido de zirconio puro e impurificado con Cerio por medio del procedimiento Sol-Gel y utilizando la técnica de dip-coating. Se establecieron las condiciones de síntesis y crecimiento de estos recubrimientos.

Se determinó que el aumento del porcentaje del ion Ce<sup>3+</sup>, 3, 5 y 8%, dentro de la red cristalina del ZrO<sub>2</sub>, produce un aumento en la cristalinidad de la estructura de los recubrimientos en sustrato metálico, se establece que con un tiempo de 40 min., y una

temperatura de 400°C existe una mayor cantidad de fase metaestable con estructura tetragonal, obteniendo mejores resultados cuando el porcentaje de  $\text{Ce}^{3+}$  es de 5%.

Estudios preliminares utilizando la técnica de impedancia electroquímica (EIS) nos indican que existe una relación directa entre la corrosión y la cantidad de la impureza del ion  $\text{Ce}^{3+}$  dentro de la red cristalina del  $\text{ZrO}_2$ . Se demostró una mayor resistencia al ataque del electrolito del ion  $\text{Cl}^-$  (corrosión) y una mejor adherencia, al sustrato de acero IF, cuando se logra estabiliza la estructura tetragonal del dióxido de zirconio con 5% de  $\text{Ce}^{3+}$ .

## 4. Investigaciones a futuro

Los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento termomecánico de un acero IF y el recubrimiento de  $ZrO_2$  con impurezas de  $Ce^{+3}$ , sobre un sustrato metálico, deja importantes líneas de investigación con aplicación en el sector industrial en el área de materiales compuestos (compositos), de las cuales destacan:

- Desarrollar de un modelo de elementos finitos sobre la recuperación del grano mediante un mecanismo de nucleación.
- Precisar la influencia de la textura sobre la recristalización, ya que los granos nuclean en los bordes de grano posiblemente deben tener una orientación cristalográfica diferente.
- Realizar un estudio sobre la aplicación de recubrimientos de  $ZrO_2$  con otras impurezas metálicas para estabilizar la estructura tetragonal reduciendo el tamaño nanométrico de la partícula.
- Determinar óxidos superficiales que favorezcan una mejor adherencia.
- Presentar el impacto que tiene la microestructura granular antes y después de la recuperación policristalina de los aceros IF con recubrimiento en función de sus propiedades mecánicas:
- Establecer condiciones que generen la máxima estabilización de estructuras tetragonales: en el recubrimiento si se evita la transformación de la fase tetragonal a monoclinica, se tendrá una mejor estabilización para no producir la formación de grietas como resultado de la expansión de volumen, en consecuencia, la calidad de la superficie puede mejorar las propiedades de corrosión.

## 5. Referencias bibliográficas

- 1.- Kosaka, N., Tsutsumi, S., Murata, T., & URABE, M. (2019). *U.S. Patent Application No. 10/202,667*.
- 2.- Gualtieri, T., & Bandyopadhyay, A. (2018). Additive manufacturing of compositionally gradient metal-ceramic structures: stainless steel to vanadium carbide. *Materials & Design, 139*, 419-428.
- 3.- Kamikawa, N., Sakai, T., & Tsuji, N. (2007). Effect of redundant shear strain on microstructure and texture evolution during accumulative roll-bonding in ultralow carbon IF steel. *Acta Materialia, 55*(17), 5873-5888.
- 4.- Wei, Y. L., Lin, C. Y., Cheng, S. H., & Wang, H. P. (2014). Recycling steel-manufacturing slag and harbor sediment into construction materials. *Journal of hazardous materials, 265*, 253-260.
- 5.- Sekban, D. M., Saray, O., Aktarer, S. M., Purcek, G., & Ma, Z. Y. (2015). Microstructure, mechanical properties and formability of friction stir processed interstitial-free steel. *Materials Science and Engineering: A, 642*, 57-64..
- 6.- Gibbons, S. L., Abrahams, R. A., Vaughan, M. W., Barber, R. E., Harris, R. C., Arroyave, R., & Karaman, I. (2018). Microstructural refinement in an ultra-high strength martensitic steel via equal channel angular pressing. *Materials Science and Engineering: A, 725*, 57-64.
- 7.- Takechi, H. (1994). Metallurgical aspects on interstitial free sheet steel from industrial viewpoints. *ISIJ international, 34*(1), 1-8.
- 8.- Ghiotti, A., Bruschi, S., & Borsetto, F. (2011). Tribological characteristics of high strength steel sheets under hot stamping conditions. *Journal of Materials Processing Technology, 211*(11), 1694-1700.
- 9.- Jeong, W. C. (2009). Effect of Aluminum and Nitrogen on Microstructure of Ultra-Low-Carbon Nb-IF Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A, 40*(6), 1280-1283., DOI: 10.1007/s11661-009-9825-1
- 10.- Kestens, L., & JJ, J. (2000). Effect of internal stresses in cold rolled IF steel on the orientations of recrystallized grains. *ISIJ international, 40*(4), 393-401..
- 11.- Bhattacharya, A., Bokinala, P. K., Mitra, R., & Chakrabarti, D. (2019). Relative effect of C and Mn on strength-toughness of medium Mn steels. *Materials Science and Technology, 35*(1), 55-67.

- 12.- Facco, G. G. (2009). *Effect of cooling rate and coiling temperature on the final microstructure of HSLA steels after HSM and/or laboratory TMP processing*(Doctoral dissertation, University of Pittsburgh).
- 13.- Gray, J. M., & Barbaro, F. (2016). Evolution of Microalloyed Steels Since Microalloying'75 with Specific Emphasis on Linepipe and Plate. In *HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels 2015* (pp. 53-70). Springer, Cham.
- 14.- Béjar, L., Hernández, C. A., Mancilla, J. E., & Paraguay, F. (2001). *Estudio Comparativo Micrográfico de Precipitados en Aceros Microaleados al Nb*. Jornadas SAM-CONAMET-AAS, Faq. Química. UNAM, Misiones, Argentina.
- 15.- Pineda, F., Vargas, E., Martínez, C., Sancy, M., Rabagliati, F., Pavez, J., & Páez, M. (2008). Recubrimientos de zirconia dopados con nanopartículas para la protección de acero inoxidable. *Universidad de Santiago de Chile*.
- 16.- Hughes, A. E., Mol, J. M. C., Zheludkevich, M. L., & Buchheit, R. G. (2016). Introduction. In *Active Protective Coatings* (pp. 1-13). Springer Netherlands.
- 17.- Standish, J. V., & LEIDHEISER JR, H. E. N. R. Y. (1980). The Electrical Properties of Organic Coatings on a Local Scale-Relationship to Corrosion. *Corrosion*, 36(8), 390-395.
- 18.- Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258, 17-37.
- 19.- Liu, Q., Ma, R., Du, A., Zhang, X., Yang, H., Fan, Y., ... & Cao, X. (2019). Investigation of the anticorrosion properties of graphene oxide doped thin organic anticorrosion films for hot-dip galvanized steel. *Applied Surface Science*, 480, 646-654.
- 20.- Budinski, K. G., & Budinski, M. K. (2009). Engineering materials. *Nature*, 25, 28.
- 21.- Kalpakjian, S., & Schmid, S. R. (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Educación.
- 22.- Ghosh, S. (2006). Steel consumption and economic growth: Evidence from India. *Resources Policy*, 31(1), 7-11.
- 23.- Camposeco-Negrete, C., & de Dios Calderón-Nájera, J. (2019). Sustainable machining as a mean of reducing the environmental impacts related to the energy consumption of the machine tool: a case study of AISI 1045 steel machining. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 102(1-4), 27-41.
- 24.- Takechi, H. (1994). Metallurgical aspects on interstitial free sheet steel from industrial viewpoints. *ISIJ international*, 34(1), 1-8.

- 25.- Bhattacharya, D. (2011). Metallurgical perspectives on advanced sheet steels for automotive applications. In *Advanced steels* (pp. 163-175). Springer, Berlin, Heidelberg.
- 26.- Movahed, P., Kolahgar, S., Marashi, S. P. H., Pouranvari, M., & Parvin, N. (2009). The effect of intercritical heat treatment temperature on the tensile properties and work hardening behavior of ferrite–martensite dual phase steel sheets. *Materials Science and Engineering: A*, 518(1-2), 1-6.
- 27.- Gao, S., Chen, M., Joshi, M., Shibata, A., & Tsuji, N. (2014). Yielding behavior and its effect on uniform elongation in IF steel with various grain sizes. *Journal of materials science*, 49(19), 6536-6542.
- 28.- Zhao, H., Rama, S. C., Barber, G. C., Wang, Z., & Wang, X. (2002). Experimental study of deep drawability of hot rolled IF steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 128(1-3), 73-79.
29. - Parks, W. H., Haggerty, C. S., & Rock, T. R. (1997). Ferritic rolling of interstitial-free steel. *Iron and Steel Engineer(USA)*, 74(10), 35-36.
- 30.- Bertinetti, M. A., Machain, R., Monesterolo, P., & Turner, P. A. (2007). Influencia de la Textura Cristalográfica en la Variabilidad de las Anisotropías Planar y Normal. In *Congreso SAM/CONAMET*.
- 31 - Cady, C. M., Chen, S. R., Korzekwa, D. A., Bingert, J. F., & Gray, G. T. (2000). Dynamic materials testing, texture, and yield-surface calculation of an automotive sheet steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(10), 2439-2448.
- 32.- J. A. Schey, *Procesos de manufactura*, Tercera edición, Mc Graw Hill, México, 2000, pp. 1003.
33. - Hand, R. J., Foster, S. R., & Sellars, C. M. (2000). Temperature changes during hot plane strain compression testing. *Materials science and technology*, 16(4), 442-450.
34. - Gao, S., Chen, M., Joshi, M., Shibata, A., & Tsuji, N. (2014). Yielding behavior and its effect on uniform elongation in IF steel with various grain sizes. *Journal of materials science*, 49(19), 6536-6542.
- 35- Yonemura, S., Hiwatashi, S., Uenishi, A., & Usuda, M. (2006). Yield stress anisotropy by straining and baking of bake-hardenable steel. *Tetsu-to-Hagané*, 92(8), 516-522.
- 36.- Jiang, X., Zhang, L., Zhang, L., Huang, T., Wu, G., Huang, X., & Mishin, O. V. (2019). Heterogeneous microstructure and enhanced mechanical properties in annealed multilayered IF steel. *Materials Science and Engineering: A*, 759, 262-271.
- 37.- Saha, R., & Ray, R. K. (2007). Texture and grain boundary character of a Ti+ Nb-IF steel after large cold rolling reductions. *Journal of Materials Science*, 42(23), 9548-9552.

- 38.- Hoile, S. (2000). Processing and properties of mild interstitial free steels. *Materials science and technology*, 16(10), 1079-1093.
- 39.- Bong, H. J., Lee, J., Lee, M. G., & Kim, D. (2019). Identification of mechanical responses of steel sheets under non-proportional loadings using dislocation-density based crystal plasticity model. *International Journal of Mechanical Sciences*, 155, 461-474.
- 40.- Bhattacharjee, D., Haldar, A., & Suwas, S. (2009). *Proceedings of the International Conference on Microstructure and Texture in Steels and Other Materials; February 5-7, 2008, Jamshedpur, India*. Springer.
- 41.- Method, C. o. (03 de 2017). Computational Thermodynamics. Method, C. o. (03 de 2017). Computational Thermodynamics. Obtenido de <http://www.calphad.com/>
- 42.- . William, D. C. (2001). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An interactive*. John Wiley & Sons.
- 43.- Yoshinaga, N., Kestens, L., & De Cooman, B. C. (2005).  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$  transformation texture formation at cold-rolled ultra low carbon steel surfaces. In *Materials Science Forum* (Vol. 495, pp. 1267-1272). Trans Tech Publications.
- 44.- Senuma, T. (2001). Physical metallurgy of modern high strength steel sheets. *ISIJ international*, 41(6), 520-532.
- 45.- Lee, S., Kwon, D., Lee, Y. K., & Kwon, O. (1995). Transformation strengthening by thermomechanical treatments in C-Mn-Ni-Nb steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26(5), 1093-1100.
- 46.- Antoine, P., Vandeputte, S., & Vogt, J. B. (2005). Effect of microstructure on strain-hardening behaviour of a Ti-IF steel grade. *ISIJ international*, 45(3), 399-404.
- 47.- Kestens, L., & JJ, J. (2000). Effect of internal stresses in cold rolled IF steel on the orientations of recrystallized grains. *ISIJ international*, 40(4), 393-401.
- 48.- Cady, C. M., Chen, S. R., Korzekwa, D. A., Bingert, J. F., & Gray, G. T. (2000). Dynamic materials testing, texture, and yield-surface calculation of an automotive sheet steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(10), 2439-2448.
- 49.- Ramos, G. C., Stout, M., Bolmaro, R. E., Signorelli, J. W., & Turner, P. (2010). Study of a drawing-quality sheet steel. I: Stress/strain behaviors and Lankford coefficients by experiments and micromechanical simulations. *International Journal of solids and structures*, 47(17), 2285-2293.
- 50.- Kimura, H. (1994). Advances in high-purity IF steel manufacturing technology. *Nippon Steel Technical Report*, 65-65.
- 51.- Huang, C., Hawbolt, E. B., Chen, X., Meadowcroft, T. R., & Matlock, D. K. (2001). Flow stress modeling and warm rolling simulation behavior of two Ti-Nb interstitial-free steels in the ferrite region. *Acta Materialia*, 49(8), 1445-1452.

- 51.- Berns, H. (1996). Manufacture and application of high nitrogen steels. *ISIJ international*, 36(7), 909-914.
- 52.- Shi, J., & Wang, X. (1999). Comparison of precipitate behaviors in ultra-low carbon, titanium-stabilized interstitial free steel sheets under different annealing processes. *Journal of materials engineering and performance*, 8(6), 641-648.
- 53.- Naderi, M., Ketabchi, M., Abbasi, M., & Bleck, W. (2011). Analysis of microstructure and mechanical properties of different high strength carbon steels after hot stamping. *Journal of Materials Processing Technology*, 211(6), 1117-1125.
- 54.- Graux, A., Cazottes, S., De Castro, D., San Martín, D., Capdevila, C., Cabrera, J. M., ... & Bugnet, M. (2019). Precipitation and grain growth modelling in Ti-Nb microalloyed steels. *Materialia*, 100233
- 55.- Muljono, D., Ferry, M., & Dunne, D. P. (2001). Influence of heating rate on anisothermal recrystallization in low and ultra-low carbon steels. *Materials Science and Engineering: A*, 303(1), 90-99.
- 56.- Murty, S. N., Torizuka, S., Nagai, K., Kitai, T., & Kogo, Y. (2005). Dynamic recrystallization of ferrite during warm deformation of ultrafine grained ultra-low carbon steel. *Scripta materialia*, 53(6), 763-768.
- 57.- Ghosh, P., & Ghosh, C. (2009). Precipitation in interstitial free high strength steels. *ISIJ international*, 49(7), 1080-1086.
- 58.- Yang, X., Vanderschueren, D., Dilewijns, J., Standaert, C., & Houbaert, Y. (1996). Solubility products of titanium sulphide and carbosulphide in ultra-low carbon steels. *ISIJ international*, 36(10), 1286-1294.
- 59.- Alaoua, D., Lartigue, S., Larere, A., y Priester, L. (1994). Precipitación y segregación superficial en aceros bajos en carbono. *Ciencia e Ingeniería de Materiales: A*, 189 (1-2), 155-163.
- 60.- Hua, M., CI, G., Eloit, K., & AJ, D. (1997). Identification of Ti-SC-containing multi-phase precipitates in ultra-low carbon steels by analytical electron microscopy. *ISIJ international*, 37(11), 1129-1132.
- 61.- W.C. Jeong, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2009, Effect of Aluminum and Nitrogen<sup>[1]</sup> on Microstructure of Ultra-Low-Carbon Nb-IF Steels, DOI: 10.1007/s11661-009-9825-1.

- 62.- Shi, J., & Wang, X. (1999). Comparison of precipitate behaviors in ultra-low carbon, titanium-stabilized interstitial free steel sheets under different annealing processes. *Journal of materials engineering and performance*, 8(6), 641-648.
- 63.- Hui, Y. J., Yu, Y., Wang, L., Wang, C., Li, W. Y., & Chen, B. (2016). Strain-induced precipitation in Ti micro-alloyed interstitial-free steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, 23(4), 385-392.
- 64.- Ghosh, P., Ghosh, C., & Ray, R. K. (2010). Thermodynamics of precipitation and textural development in batch-annealed interstitial-free high-strength steels. *Acta Materialia*, 58(11), 3842-3850.
- 65.- De, A. K., De Blauwe, K., Vandeputte, S., & De Cooman, B. C. (2000). Effect of dislocation density on the low temperature aging behavior of an ultra low carbon bake hardening steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 310(1), 405-410.
- 66.- Shin, D. H., Kim, B. C., Kim, Y. S., & Park, K. T. (2000). Microstructural evolution in a commercial low carbon steel by equal channel angular pressing. *Acta Materialia*, 48(9), 2247-2255.
- 67.- Swindeman, R. W., & Maziasz, P. J. (1991). *The effect of MC forming additions and 10% cold work on the high temperature strength of 20Cr-30Ni-Fe Alloys*(No. CONF-910909-4). Oak Ridge National Lab., TN (USA).
- 68.- Yoshinaga, Naoki & Kestens, Leo & De Cooman, Bruno. (2005).  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$  Transformation Texture Formation at Cold-Rolled Ultra Low Carbon Steel Surfaces. *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*. 495. 1267-1272. 10.4028/www.scientific.net/MSF.495-497.1267.
- 69.- Cock, T. D. (2009). *Estudio y modelización de la recristalización estática de aceros ferríticos laminados en frío*. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones.
- 70.- Bertinetti, M. A., Machain, R., Monesterolo, P., & Turner, P. A. (2007). Influencia de la Textura Cristalográfica en la Variabilidad de las Anisotropías Planar y Normal. In *Congreso SAM/CONAMET*.
- 71.- Ooi, S. W., & Fournalis, G. (2006). A comparative study of precipitation effects in Ti only and Ti-V Ultra Low Carbon (ULC) strip steels. *Materials Characterization*, 56(3), 214-226.
- 72.- Hutchinson, B., & Artymowicz, D. (2001). Mechanisms and modelling of microstructure/texture evolution in interstitial-free steel sheets. *ISIJ international*, 41(6), 533-541.

- 73.- Ye, W., Le Gall, R., & Saindrenan, G. (2002). A study of the recrystallization of an IF steel by kinetics models. *Materials Science and Engineering: A*, 332(1), 41-46.
- 74.- Yoda, R., Tsukatani, I., Inoue, T., & Saito, T. (1994). Effect of chemical composition on recrystallization behavior and r-value in Ti-added ultra low carbon sheet steel. *ISIJ international*, 34(1), 70-76.
- 75.- Parsons, G. N. (2019). Functional model for analysis of ALD nucleation and quantification of area-selective deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 37(2), 020911..
- 76.- Kolmogorov, A. N. (1937). On the statistical theory of the crystallization of metals. *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser.*, 1(3), 355-359.
- 77.- William, J., & Mehl, R. (1939). Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 135, 416-442.
- 78.- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of chemical physics*, 7(12), 1103-1112.
- 79.- Humphreys, F. J., & Hatherly, M. (2012). *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier.
- 80.- Doherty, R. D., Hughes, D. A., Humphreys, F. J., Jonas, J. J., Jensen, D. J., Kassner, M. E., ... & Rollett, A. D. (1998). Current issues in recrystallization: A review. *Materials Today*, 1(2), 14-15.
- 81.- Doherty, R. D., Hughes, D. A., Humphreys, F. J., Jonas, J. J., Jensen, D. J., Kassner, M. E., ... & Rollett, A. D. (1997). Current issues in recrystallization: a review. *Materials Science and Engineering: A*, 238(2), 219-274.
82. Urabe, T., & JJ, J. (1994). Modeling texture change during the recrystallization of an IF steel. *ISIJ international*, 34(5), 435-442..
- 83.- Okuda, K., & Seto, K. (2013). Recrystallization behavior of if steel sheets immediately after hot-rolling in ferrite region. *ISIJ international*, 53(1), 152-159.
- 84.- Kim, D. I., Oh, K. H., Lee, H. C., & Lee, D. N. (2002, January). Statistical analysis of the development of recrystallization texture in IF steel. In *Materials Science Forum(Switzerland)* (Vol. 408, pp. 839-844).
- 85.- Gazder, A. A., Hazra, S. S., & Pereloma, E. V. (2011). Annealing behaviour and mechanical properties of severely deformed interstitial free steel. *Materials Science and Engineering: A*, 530, 492-503.

- 86.- Suharto, J., & Ko, Y. G. (2012). Annealing behavior of severely deformed IF steel via the differential speed rolling method. *Materials Science and Engineering: A*, 558, 90-94.
- 87- Han, B. Q., Mohamed, F. A., & Lavernia, E. J. (2003). Mechanical properties of iron processed by severe plastic deformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34(1), 71-83.
- 88.- Ding, Y., Jiang, J., & Shan, A. (2009). Microstructures and mechanical properties of commercial purity iron processed by asymmetric rolling. *Materials Science and Engineering: A*, 509(1-2), 76-80.104.-HAZRA, Sujoy S.; GAZDER, Azdiar A.; PERELOMA, Elena V. Stored energy of a severely deformed interstitial free steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, vol. 524, no 1-2, p. 158-167.
- 89.- Gazder, A. A., Dalla Torre, F., Gu, C. F., Davies, C. H., & Pereloma, E. V. (2006). Microstructure and texture evolution of bcc and fcc metals subjected to equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering: A*, 415(1-2), 126-139.
- 90.- Frost, H. J., & Ashby, M. F. (1982). *Deformation mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon press.
- 91.- Alawode, A. J., & Adeyemi, M. B. (2005). Effects of degrees of deformation and stress-relief temperatures on the mechanical properties and residual stresses of cold drawn mild steel rods. *Journal of materials processing technology*, 160(2), 112-118.
- 92.- Sun, X., Li, Z., Huo, X., & Wang, Z. (2019). Physical Metallurgy of Titanium Microalloyed Steel—Recrystallization and Phase Transformation. In *Titanium Microalloyed Steel: Fundamentals, Technology, and Products* (pp. 141-184). Springer, Singapore.
- 93.- Hua, M., CI, G., Eloit, K., & AJ, D. (1997). Identification of Ti-SC-containing multi-phase precipitates in ultra-low carbon steels by analytical electron microscopy. *ISIJ international*, 37(11), 1129-1132.
- 94.- Saray, O., Purcek, G., Karaman, I., Neindorf, T., & Maier, H. J. (2011). Equal-channel angular sheet extrusion of interstitial-free (IF) steel: microstructural evolution and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528(21), 6573-6583.
- 95.-Samet-Meziou, A., Etter, A. L., Baudin, T., & Penelle, R. (2008). Relation between the deformation sub-structure after rolling or tension and the recrystallization mechanisms of an IF steel. *Materials Science and Engineering: A*, 473(1-2), 342-354.
- 96.-Tong, H. E., Liu, Y. D., Wei, S. U. N., & Liang, Z. U. O. (2013). Formation of nuclei With  $\{111\}\langle 110\rangle$  and  $\{111\}\langle 112\rangle$  orientations of IF steel at early stage of

- recrystallization using EBSD analysis. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 20(9), 61-66.
- 97.-Song, X., Yuan, Z., Jia, J., Wang, D., Li, P., & Deng, Z. (2010). Effect of phosphorus grain boundaries segregation and precipitations on mechanical properties for Ti-IF steel after recrystallization annealing. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(9), 793-797.
- 98.-Purcek, G., Saray, O., Karaman, I., & Maier, H. J. (2012). High strength and high ductility of ultrafine-grained, interstitial-free steel produced by ECAE and annealing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(6), 1884-1894.
- 99.-Belyakov, A., Kimura, Y., & Tsuzaki, K. (2005). Recovery and recrystallization in ferritic stainless steel after large strain deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 403(1-2), 249-259.
- 100.-Liu, X. C., Zhang, H. W., & Lu, K. (2015). Formation of nanolaminated structure in an interstitial-free steel. *Scripta Materialia*, 95, 54-57.
- 101.- Joshi, S. P., Ramesh, K. T., Han, B. Q., & Lavernia, E. J. (2006). Modeling the constitutive response of bimodal metals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(8), 2397.
- 102.- Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., & Ashley, C. S. (1991). Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin solid films*, 201(1), 97-108.
- 103.- Kim, S. G., Hong, M. Z., Yoon, S. P., Han, J., Nam, S. W., Lim, T. H., & Hong, S. A. (2003). Preparation of YSZ coated AISI-Type 316L stainless steel by the sol-gel coating method and its corrosion behavior in molten carbonate. *Journal of sol-gel science and technology*, 28(3), 297-306.
- 104.- Lehmann, H., Pitzer, D., Pracht, G., Vassen, R., & Stöver, D. (2003). Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8), 1338-1344.
- 105.- Garcia, C., Cere, S., & Durán, A. (2004). Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L. *Journal of non-crystalline solids*, 348, 218-224.
- 106.- Durairaj, R. B., Chereyala, M., Mageshwaran, G., & Jeevahan, J. (2016). Surface roughness and corrosion characterisation of multi-walled carbon-nanotube-reinforced zirconium composite coated over SS316L. *International Journal of Ambient Energy*, 1-4.

- 107.- Kisi, E. H., & Howard, C. J. (1998). Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. In *Key Engineering Materials* (Vol. 153, pp. 1-36). Trans Tech Publications.
- 108.- Stevens, R. (1986). *Zirconia and Zirconia Ceramics, Written for Magnesium Elektron* by. Magnesium Elektron.
- 109.- Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P., & Kacprzak, L. (2001). Binary Alloys Phase Diagrams (ASM International, Materials Park, Ohio, 1990). *Vol. II*.
- 110.- Wolten, G. M. (1963). Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. *Journal of the American Ceramic Society*, 46(9), 418-422.
- 111.- Yashima, M., Kakihana, M., & Yoshimura, M. (1996). Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, 86, 1131-1149.
- 112.- Aita, C. R., Wiggins, M. D., Whig, R., Scanlan, C. M., & Gajdardziska-Josifovska, M. (1996). Thermodynamics of tetragonal zirconia formation in a nanolaminate film. *Journal of applied physics*, 79(2), 1176-1178.
- 113.- Tani, E., Yoshimura, M., & Somiya, S. (1983). Revised Phase Diagram of the System ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Below 1400° C. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(7), 506-510.
- 114.- Shibata, N., Katamura, J., Kuwabara, A., Ikuhara, Y., & Sakuma, T. (2001). The instability and resulting phase transition of cubic zirconia. *Materials Science and Engineering: A*, 312(1-2), 90-98.
- 115.- Ondik, H. M. (1998). Phase diagrams for zirconium and zirconia systems (Vol. 3). Amer Ceramic Society.
- 116.- *Narváez-Semanate, J. L., Cabrera, J. J., Vargas-Zapata, R. A., & Rodríguez-Páez, J. E. (2007). Obtención de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> dopado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando rutas químicas. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 27(2), 124-134.
- 117.- Jin, X. J. (2005). Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9(6), 313-318.
- 118.- Del Monte, F., Larsen, W., & Mackenzie, J. D. (2000). Chemical interactions promoting the ZrO<sub>2</sub> tetragonal stabilization in ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(6), 1506-1512.
- 119.- Sakuma, T. (1989). Diffusionless cubic-to-tetragonal transformation and microstructures in ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Jpn. Inst. Metals*, 53, 972-979.

- 120.- Raveendran, S., & Kannan, S. (2019). Polymorphism and Phase Transitions in t-ZrO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Structures: Impact of Composition and Heat Treatments. *Crystal Growth & Design*, 19(8), 4710-4720.
- 121.- Claussen, N., Rühle, M., & Heuer, A. H. (Eds.). (1984). Science and Technology of Zirconia: Proceedings of the International Conference, 2nd, Stuttgart, June 21-23, 1983. American Ceramic Society.
- 122.- Banerjee, S., & Mukhopadhyay, P. (2010). Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys (Vol. 12). Elsevier.
- 123.- Coughlin, J. P., & King, E. G. (1950). High-Temperature Heat Contents of Some Zirconium-containing Substances<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, 72(5), 2262-2265.
- 124.- Chen, M., Hallstedt, B., & Gauckler, L. J. (2004). Thermodynamic modeling of the ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> system. *Solid State Ionics*, 170(3-4), 255-274.
- 125.- Heuer, A. H., Claussen, N., Kriven, W. M., & Rühle, M. (1982). Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in ceramic matrices. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(12), 642-650.
- 126.- Garvie, R. C. (1965). The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. *The journal of physical chemistry*, 69(4), 1238-1243.
- 127.- Arun, A., y Chowdhury, A. (2019). Cosechando los beneficios notables de un enfoque de 'explosión de nucleación' para un sistema de circonia dopado con ceria. *Diario de aleaciones y compuestos*.
- 128.- Shukla, S., & Seal, S. (2004). Thermodynamic tetragonal phase stability in sol- gel derived nanodomains of pure zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(11), 3395-3399.
- 129.- Garvie, R. C. (1978). Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(2), 218-224.
- 130.- Navrotsky, Alexandra & Ushakov, Sergey. (2005). Thermodynamics of Oxide Systems Relevant to Alternative Gate Dielectrics. 10.1007/1-4020-3078-9\_3.
- 131.- Adamski, A., Legutko, P., Dziadek, K., Parkhomenko, K., Aymonier, C., Sadykov, V. A., & Roger, A. C. (2019). Role of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Support for Structural, Textural and Functional Properties of Ni-based Catalysts Active in Dry Reforming of Methane. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 108, p. 02018). EDP Sciences.

- 132.- Aguilar, D. H., Torres-Gonzalez, L. C., Torres-Martinez, L. M., Lopez, T., & Quintana, P. (2001). A study of the crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the sol-gel system: ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 158(2), 349-357.
- 133.- Zhang, F., Chen, C. H., Hanson, J. C., Robinson, R. D., Herman, I. P., & Chan, S. W. (2006). Phases in ceria-zirconia binary oxide (1-x) CeO<sub>2</sub>-xZrO<sub>2</sub> nanoparticles: the effect of particle size. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(3), 1028-1036.
- 134.-Yashima, M., Takashina, H., Kakihana, M., & Yoshimura, M. (1994). Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable-Stable Phase Diagram in the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> System. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(7), 1869-1874.
- 135.- Zhang, F., Chen, C. H., Hanson, J. C., Robinson, R. D., Herman, I. P., & Chan, S. W. (2006). Phases in ceria-zirconia binary oxide (1-x) CeO<sub>2</sub>-xZrO<sub>2</sub> nanoparticles: the effect of particle size. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(3), 1028-1036.
- 136.- Kelly, J. R., & Benetti, P. (2011). Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Australian dental journal*, 56(s1), 84-96.
- 137.- Reddy, C. V., Babu, B., Reddy, I. N., & Shim, J. (2018). Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 44(6), 6940-6948.
- 138.- Ahmad, I., Bashir, M., Sadaqat, A., Riaz, S., & Naseem, S. (2015). Effects of temperature on zirconia nanoparticles during and after synthesis. *Materials Today: Proceedings*, 2(10), 5786-5792.
- 139.- Esmail Nouri, M. S. (2011). Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process. *Surface & Coatings Technology* (205), 5109-5115.
- 140.- S.Y. Chang and T.A. Ring. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 148&148:56\_61, 1992.
- 141.-Vasconcelos, D. C. L., Costa, V. C., Nunes, E. H. M., Sabioni, A. C. S., Gasparon, M., & Vasconcelos, W. L. (2011). Infrared spectroscopy of titania sol-gel coatings on 316L stainless steel.
- 142.- Brinker J.C. and Scherer G.W. Sol gel science: the physics and chemistry of sol gel processing. Academic Press, Boston, 1990.
- 143.- Karimi, N., Riffard, F., Rabaste, F., Perrier, S., Cuffe, R., Issartel, C., & Buscail, H. (2008). Characterization of the oxides formed at 1000 C on the AISI 304 stainless

- steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. *Applied surface science*, 254(8), 2292-2299.
- 144.- Neff, D., Reguer, S., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., & Bertholon, R. (2004). Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(8-9), 739-745.
- 145.- Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H. R., & Talayian, F. (2012). A comparative study of heat treatment temperature influence on the thickness of zirconia sol-gel thin films by three different techniques: SWE, SEM and AFM. *Surface and Coatings Technology*, 206(19-20), 3809-3815.
- 146.- Li, Q., Xia, T., Liu, X. D., Ma, X. F., Meng, J., & Cao, X. Q. (2007). Fast densification and electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia nanoceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 138(1), 78-83.
- 147.- Lenormand, P., Caravaca, D., Laberty-Robert, C., & Ansart, F. (2005). Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2643-2646..
- 148.- Bahranowski, K., Klimek, A., Gaweł, A., Górniak, K., Michalik, A., & Serwicka-Bahranowska, E. (2019). Structural Transformations of Hydrolysates Obtained from Ti-, Zr-, and Ti, Zr-Solutions Used for Clay Pillaring: Towards Understanding of the Mixed Pillars Nature. *Materials*, 12(1), 44.
- 149.- Nicholls, J. R., Lawson, K. J., Johnstone, A., & Rickerby, D. S. (2002). Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. *Surface and Coatings Technology*, 151, 383-391.
- 150.- Kharton, V. V., Marques, F. M. B., & Atkinson, A. (2004). Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, 174(1-4), 135-149.
- 151.- Kobayashi, K., Kuwajima, H., & Masaki, T. (1981). Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics*, 3, 489-493.
- 152.- Crespo, M. D., Murillo, A. G., Torres-Huerta, A. M., Yanez-Zamora, C., & Carrillo-Romo, F. D. J. (2009). Electrochemical behaviour of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1-2), 437-441.

- 153.- Dominguez-Crespo, M. A., Garcia-Murillo, A., Torres-Huerta, A. M., Carrillo-Romo, F. J., Onofre-Bustamante, E., & Yanez-Zamora, C. (2009). Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel. *Electrochimica Acta*, 54(10), 2932-2940.
- 154.- Castano, C. E., O'Keefe, M. J., & Fahrenholtz, W. G. (2015). Cerium-based oxide coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19(2), 69-76.
- 155.- Viswanathan, V., Filmlalter, R., Patil, S., Deshpande, S., & Seal, S. (2007). High-Temperature Oxidation Behavior of Solution Precursor Plasma Sprayed Nanocerium Coating on Martensitic Steels. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(3), 870-877.
- 156.-Li, M., Feng, Z., Xiong, G., Ying, P., Xin, Q., & Li, C. (2001). Phase transformation in the surface region of zirconia detected by UV Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(34), 8107-8111.
- 157.-Keramidas, V. G., & White, W. B. (1974). Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(1), 22-24.
- 158.- Grover, V., Shukla, R., & Tyagi, A. K. (2007). Facile synthesis of ZrO<sub>2</sub> powders: Control of morphology. *Scripta materialia*, 57(8), 699-702.
- 159.- Abdala, P. M., Craievich, A. F., Fantini, M. C., Temperini, M. L., & Lamas, D. G. (2009). Metastable phase diagram of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>- Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18661-18666.
- 160.- Lamas, D. G., Lascalea, G. E., Juárez, R. E., Bianchetti, M. F., de Rapp, M. F., & de Reca, N. W. (2003). Tetragonal en Polvos Nanocristalinos de ZrO<sub>2</sub>. *Matéria*, 8(3), 213-221.
- 161.- Lamas, D. G., & De Reca, N. W. (2000). X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. *Journal of materials science*, 35(22), 5563-5567.
- 162.- Theunissen, G. S. A. M., Bouma, J. S., Winnubst, A. J. A., & Burggraaf, A. J. (1992). Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics. *Journal of materials science*, 27(16), 4429-4438.
- 163.- Lamas, D. G., Rosso, A. M., Anzorena, M. S., Fernández, A., Bellino, M. G., Cabezas, M. D., ... & Craievich, A. F. (2006). Crystal structure of pure ZrO<sub>2</sub> nanopowders. *Scripta Materialia*, 55(6), 553-556.

- 164.- Guazzato, M., Quach, L., Albakry, M., & Swain, M. V. (2005). Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *Journal of Dentistry*, 33(1), 9-18.
- 165.- Khaodee, W., Jongsomjit, B., Assabumrungrat, S., Praserttham, P., & Goto, S. (2007). Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> catalysts: Effects of crystallite size, phase composition and acid–base sites. *Catalysis Communications*, 8(3), 548-556.
- 166.- Kim, D. J. (1989). Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure MO<sub>2</sub> oxide [M= Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>] solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(8), 1415-1421.
- 167.- Shah, P. M., Burnett, J. W., Morgan, D. J., Davies, T. E., & Taylor, S. H. (2019). Ceria–Zirconia Mixed Metal Oxides Prepared via Mechanochemical Grinding of Carbonates for the Total Oxidation of Propane and Naphthalene. *Catalysts*, 9(5), 475.
- 168.- Reddy, B. M., Khan, A., Yamada, Y., Kobayashi, T., Loidant, S., & Volta, J. C. (2003). Structural characterization of CeO<sub>2</sub>–MO<sub>2</sub> (M= Si<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, and Zr<sup>4+</sup>) mixed oxides by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and other techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(41), 11475-11484.
- 169.- Sakka, S. (1994). Preparation and properties of sol-gel coating films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2(1-3), 451-455.
- 170.- He, Y. J., Winnubst, A. J., Sagel-Ransijn, C. D., Burggraaf, A. J., & Verweij, H. (1996). Enhanced mechanical properties by grain boundary strengthening in ultra-fine-grained TZP ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(6), 601-612.
- 171.- Nawa, M., Nakamoto, S., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). Tough and strong Ce-TZP/alumina nanocomposites doped with titania. *Ceramics International*, 24(7), 497-506.
- 172.- Do, D. B., Hung, N. M., Thang, D. V., Phuong, D. T., Ha, D. T., & Van Minh, N. (2016). Formation of crystal structure of zirconium titanate ZrTiO<sub>4</sub> powders prepared by sol–gel method. *Journal of Electronic Materials*, 45(5), 2553-2558.
- 173.- Atik, M., & Aegerter, M. A. (1992). Corrosion resistant sol-gel ZrO<sub>2</sub> coatings on stainless steel. *Journal of non-crystalline solids*, 147, 813-819.
- 174.- Rezaee, S., Rashed, G. R., & Golozar, M. A. (2013). Electrochemical and oxidation behavior of Ytria stabilized Zirconia coating on zircaloy-4 synthesized via sol-gel process. *International Journal of Corrosion*, 2013.

- 175.- Grieser, R. H. (1975). Spectroscopy and the coatings industry: A review. *Progress in Organic Coatings*, 3(1), 1-71.
- 176.- Dmowski, W., Egami, T., Gorte, R., & Vohs, J. (1996). Structure of oxide overlayer studied by energy dispersive X-ray diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 221(1-4), 420-425.
- 177.- Soga, I., & Matsuoka, H. (2001). Structural analysis of coating film with ultra-small-angle x-ray scattering. *Journal of Coatings Technology*, 73(919), 105-110.
- 178.- Dmowski, W., Mamontov, E., Egami, T., Putna, S., & Gorte, R. (1998). Energy-dispersive surface X-ray scattering study of thin ceria overlayer on zirconia: Structural evolution with temperature. *Physica B: Condensed Matter*, 248(1-4), 95-100.
- 179.- Craievich, A. F. (2002). Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions: a review. *Materials Research*, 5(1), 1-11.
- 180.- Barnardo, T., Hoydalsvik, K., Winter, R., Martin, C. M., & Clark, G. F. (2009). In situ double anomalous small-angle X-ray scattering of the sintering and calcination of sol-gel prepared yttria-stabilized-zirconia ceramics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(23), 10021-10028.
- 181.- Glatter, O., & Hofer, M. (1988). Interpretation of elastic light scattering data: III. Determination of size distributions of polydisperse systems. *Journal of colloid and interface science*, 122(2), 496-506.
- 182.- Chou, T. P., Chandrasekaran, C., & Cao, G. Z. (2003). Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1), 321-327.
- 183.- Wang, D., & Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in organic coatings*, 64(4), 327-338.
- 184.- D.C. Agarwal "Advanced Ceramics" Advanced Centre of Material Sciences, Indian Institute of Technology, Kappur India, .Vol. 3 [4]. July (2000).
- 185.- 161.- Atik, M., Zazycki, J., & R'kha, C. (1994). Protection of ferritic stainless steel against oxidation by zirconia coatings. *Journal of materials science letters*, 13(4), 266-269.
- 186.- Rojas-Cervantes, M. L., Martin-Aranda, R. M., Lopez-Peinado, A. J., & Lopez-Gonzalez, J. D. D. (1994). ZrO<sub>2</sub> obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters on physical and structural characteristics. *Journal of materials Science*, 29(14), 3743-3748.

- 187.- Boutz, M. M. R., Winnubst, A. J., Hartgers, F., & Burggraaf, A. J. (1994). Effect of additives on densification and deformation of tetragonal zirconia. *Journal of materials science*, 29(20), 5374-5382.
- 188.- Atik, M., & Aegerter, M. A. (1992). Corrosion resistant sol-gel ZrO<sub>2</sub> coatings on stainless steel. *Journal of non-crystalline solids*, 147, 813-819.
- 189.- Rauchs, G., Fett, T., & Munz, D. (2002). R-curve behaviour of 9Ce-TZP zirconia ceramics. *Engineering fracture mechanics*, 69(3), 389-401.
- 190.- Tang, S. W., Hu, J., & Zhao, X. H. (2011). Corrosion behavior of a cerium-based conversion coating on alumina borate whisker-reinforced AA6061 composite pre-treated by hydrogen fluoride. *Corrosion Science*, 53(8), 2636-2644.
- 191.- Nawa, M., Bamba, N., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). The effect of TiO<sub>2</sub> addition on strengthening and toughening in intragranular type of 12Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(3), 209-219.
- 192.- MC.- G. E. Totten, Handbook of Metallurgical Process Desing, Bulk forming & Sheet Metal Forming, Marcel Dekker, Inc.
- 193.- MC - R. Colás, Lección sobre Aceros Formables, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2006, pp. 22.
- 194.- Delannay, L., Melchior, M. A., Signorelli, J. W., Remacle, J. F., & Kuwabara, T. (2009). Influence of grain shape on the planar anisotropy of rolled steel sheets—evaluation of three models. *Computational materials science*, 45(3), 739-743.
- 195.- W. D. Callister, Fundamentals of Materials Science and Engineering, Fifth edition, John Wiley & Sons, Inc., EUA, 2001, pp. 524.
- 196.- C.N., Banwell. Fundamentals of molecular spectroscopy. *Ed. Mac Graw Hill, London* 1972.
- 197.- Workman Jr, J., & Springsteen, A. (1998). *Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners*. Academic Press.
- 198.- Smith, W.F., Ciencia e Ingeniería de Materiales. Tercera ed., editores: Silvia Figueras y Amelia Nieva. 2004, Madrid, España: McGraw-Hill Interamericana de España, S.A.U. 570.
- 199.- Morales, J., Andrade, E., & Miki-Yoshida, M. (2000). Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 366(1-2), 16-27.

- 200.- Miki-Yoshida, M., Paraguay-Delgado, F., Estrada-Lopez, W., & Andrade, E. (2000). Structure and morphology of high quality indium-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 376(1-2), 99-109.
- 201.- Tang, S. W., Hu, J., & Zhao, X. H. (2011). Corrosion behavior of a cerium-based conversion coating on alumina borate whisker-reinforced AA6061 composite pre-treated by hydrogen fluoride. *Corrosion Science*, 53(8), 2636-2644.
- 201.- Chang, S. Y., & Ring, T. A. (1992). Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. *Journal of non-crystalline solids*, 147, 56-61.
- 202.- Aegerter, M. A., Puetz, J., Gasparro, G., & Al-Dahoudi, N. (2004). Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical Materials*, 26(2), 155-162.
- 203.- Guglielmi, M. (1997). Sol-gel coatings on metals. *Journal of sol-gel science and technology*, 8(1-3), 443-449.
- 204.- Zhou, X. Y., Lvov, S.N., Wei, X.J., Benning, L.G. y Macdonald, D.D. (2003). Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical noise analysis. *Corrosion Science* 44, 841-860.
- 205.- Pérez, F. J., Lira-Olivares, J., Hierro, M. P., & Tirado, J. (2005). Estudio de la Factibilidad de Formación de Recubrimientos Protectores por CVD en Lecho Fluidizado sobre la Aleación de Titanio Ti-15Mo-Al. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 25(2), 53-61.
- 206.- Uhlmann, P., Frenzel, R., Voit, B., Mock, U., Szyszka, B., Schmidt, B., ... & Roths, K. (2007). Research agenda surface technology: Future demands for research in the field of coatings materials. *Progress in organic coatings*, 58(2), 122-126.
- 207.- S.W. Tang, J. Hu, X. H. Zhao, Corrosion behavior of a cerium-based conversion coating on alumina borate whisker-reinforced AA6061 composite pre-treated by hydrogen fluoride. *Corrosion Science*, 2011. 53(8): p. 2636-2644.
- 208.- Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R. C. C., & Vilarinho, P. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Surface and Coatings technology*, 180, 659-662.
- 209.- Wang, D., & Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in organic coatings*, 64(4), 327-338.
- 210.- Guglielmi, M. (1997). Sol-gel coatings on metals. *Journal of sol-gel science and technology*, 8(1-3), 443-449.

- 211.- Charng, T., & Lansing, F. (1982). Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility. NASA Technical Report, TDA Progress Report, 42-69.
- 212.- Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection. *Revista Tecnología en Marcha*, 28(3), 127-136.
- 213.- Roberge, PR (2008). *Ingeniería de corrosión: principios y práctica* (Vol. 2). Nueva York: McGraw-Hill.
- 214.- Zarras, P., & Stenger-Smith, J. D. (2014). Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction. In *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* (pp. 3-28).
- 215.- Schweitzer, P. A. (2010). Fundamentals of Corrosion: Mechanisms. *Causes, and Preventative Method*.<http://www.scielo.sa.cr/pdf/tem/v28n3/0379-3982-tem-28-03-00127.pdf>
- 216.- Mendoza, J., Durán, J., & Genesca, R. (2008). Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*.

## Anexos

### Anexo 1

#### Fundamentos de materiales y el comportamiento mecánico

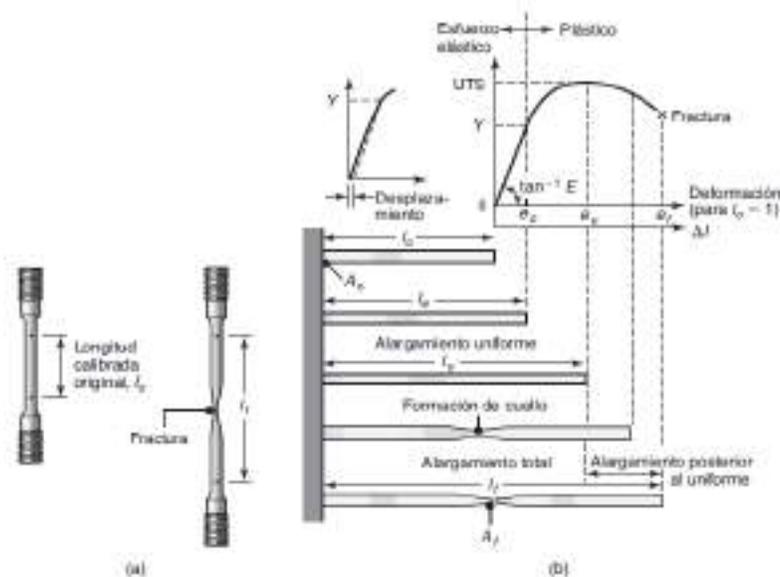
##### A1.1 Ensayos de tensión Deformación

Es un ensayo que tiene por objetivo definir la resistencia elástica y plástica del material cuando se somete una probeta a fuerzas uniaxiales. Las pruebas se realizan en una prensa hidráulica capaz de, **Figura A1-1** [192,193] ]

- Alcanzar la fuerza suficiente para producir la fractura de la probeta.
- Controlar la velocidad de aumento de fuerzas.
- Registrar las fuerzas,  $F$ , que se aplican y los alargamientos

Después del deformado en frío a través de los cambios microestructurales que se induce en el acero, recristalización, crecimiento de grano se realizaron tratamientos isotérmicos a  $780^{\circ}\text{C}$  que realizaron a diferentes tiempos, evaluando el avance de la recristalización con ensayos de tensión deformación.

Con el propósito de evaluar coeficiente de Lankford  $R$ , de los aceros ultra limpios, en donde se maquinaron probetas en tres direcciones: Dirección de laminación:  $0^{\circ}$ , Dirección transversal  $90^{\circ}$ , Dirección  $45^{\circ}$ . Se maquinaron probetas de tensión de acuerdo con la norma ASTM E8, para probetas planas y se llevaron a cabo los ensayos de tensión en una máquina MTS de 20 toneladas, con un desplazamiento entre mordazas de  $1\text{mm}/\text{min}$ . [194].



**Figura A1.1.-** Ensayo curva de tensión vs deformación, a) antes y después de la tracción, b) secuencia de ensayo de tensión en diferentes etapas [195]

## **Anexo 2**

### **Técnicas cualitativas y cuantitativas para el análisis de los materiales metálicos y recubrimientos**

#### **A2.1. Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja se basa en que los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales), es decir, que estos movimientos ocurren a unas frecuencias determinadas propias de cada material.

Un modo vibracional de una molécula es activo al infrarrojo cuando está asociada con cambios en el dipolo permanente. Las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales y pueden estar relacionadas en una primera aproximación con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace. Por tanto, cuando la muestra es atravesada por la luz infrarroja, si la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. El equipo registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Mediante la transformada de Fourier pueden determinarse las longitudes de onda permitiendo trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, que muestran las longitudes de onda para las cuales la muestra absorbe el infrarrojo determinando los enlaces que están presentes en el material<sup>[196,197]</sup>.

#### **A2.2 Espectroscopia de Ultravioleta Visible**

Este tipo de espectroscopia utiliza radiación electromagnética de la región visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético (380-780nm). La radiación absorbida por el material en esta región del espectro produce transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. El proceso consiste en la promoción de un electrón desde un estado fundamental a un estado de energía superior por la excitación con luz visible o UV, liberando energía en forma de luz o calor. Las posibles transiciones electrónicas pueden ser identificadas dependiendo de la longitud de onda a la que aparezcan en el espectro <sup>[196]</sup>.

### A2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución no destructiva que permite identificar materiales y compuestos orgánicos e inorgánicos sin modificar la superficie de la muestra. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra, produciéndose una dispersión de la luz. Una pequeña parte de esta luz se dispersa inelásticamente sufriendo cambios en la frecuencia que son característicos de cada material e independientes de la luz incidente. La luz que se dispersa sin cambios en la frecuencia (dispersión elástica) se denomina dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la muestra. La luz que se dispersa con cambios en la frecuencia se denomina dispersión Raman, efecto que proporciona información estructural de la muestra. De esta manera, estudiando la luz dispersada se pueden identificar los materiales a estudiar <sup>[196]</sup>.

### A2.4. Técnica de Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos X consiste en el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos cristalinos. Debido a que el espaciado atómico es del orden de unos pocos angstroms, la radiación que incide sobre el material debe tener una longitud de onda del mismo orden que dicha distancia interatómica. Esta radiación del espectro electromagnético se denomina rayos X. Al incidir un haz de rayos X sobre un sólido cada átomo se comporta como si fuera un centro emisor (o dispersor) de radiación de la misma longitud de onda.

La radiación incide con un ángulo  $\theta$ , de forma que parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repetirá en las sucesivas capas y todas las ondas reflejadas en un mismo plano cristalino estarán en concordancia de fase, pero sólo bajo ciertas condiciones estarán también en concordancia con las ondas difractadas por dos planos sucesivos, **Figura A2-1**. Debe existir por tanto, una interferencia constructiva de los haces difractados que sólo se darán en determinadas direcciones. Para ello, es necesario que la diferencia de recorridos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sea un número entero de longitudes de onda ( $n\lambda$ ). Este fenómeno fundamental se conoce como difracción. La difracción entre los planos cristalinos presenta máximos de intensidad para ciertos ángulos entre el haz incidente y la muestra, y la diferencia de caminos ópticos se describe mediante la ley de Bragg, ecuación A1-Ec (1):

$$2d(hkl)\sin(\theta) = n\lambda. \quad \text{A1- Ec (1).}$$

Donde:

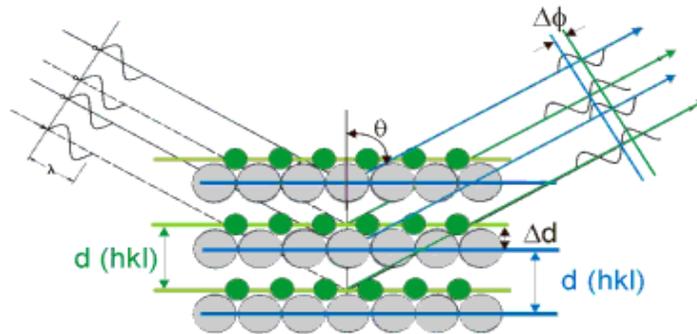
$\theta$  es el ángulo que forma el haz incidente y la familia de planos (hkl) para el que se da una interferencia constructiva.

$d(hkl)$  es la distancia interplanar.

$n$  es el orden de la difracción.

$\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente.

Los ángulos determinados por la distancia entre los planos que definen la red cristalina son característicos para cada sólido ordenado, de manera que un patrón de difracción proporciona información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad<sup>[196,197]</sup>.



**Figura A2.1.** Descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado <sup>[196]</sup>.

## **A2.5. Microscopía Electrónica de Barrido**

Un microscopio electrónico se compone de un filamento, que emite el haz de electrones, un sistema acelerador de electrones (con energías del orden de 30-40 kV) y un sistema de lentes electrónicas que se utilizan para condensar y dirigir el haz. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, parte de los electrones son reflejados y otra parte ionizan átomos de la muestra produciendo electrones secundarios. Los diferentes procesos que tienen lugar al incidir los electrones acelerados sobre la muestra, proporcionan distinto tipo de información sobre la misma. Los electrones secundarios emitidos y los retrodispersados se recogen mediante distintos detectores y chocan contra una superficie metálica muy fina que recubre un cristal centellador produciéndose fotoelectrones.

En la interacción del haz de electrones con la muestra también se produce emisión de rayos X mediante la técnica de EDS (espectroscopía por dispersión de energías), que nos permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 0.5 % en la composición atómica. El EDS, consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La resolución del equipo viene determinada por la energía del haz y su grado de enfoque <sup>[195]</sup>.

## Anexo 3

### Aspectos comunes para la generación de recubrimientos

#### A3.1 Método Sol-Gel

El primer procedimiento sol-gel se dio a mediados del siglo XIX cuando los químicos Ebelman y Graham vieron que un preparado de un alcóxido metálico y agua gelificaba al exponerlo a la atmósfera creando una matriz de sílice, aunque estos materiales vítreos tenían muy poca estabilidad estructural.

Sin embargo, el desarrollo del proceso sol-gel como método para el estudio de materiales cerámicos se llevó a cabo a mediados del siglo XX, entre finales de los años cuarenta y principio de los cincuenta, utilizándose en la síntesis de vidrios y materiales cerámicos debido a su gran versatilidad. Pero ha sido a partir de los años 70, cuando esta técnica ha sufrido un gran desarrollo debido a su incorporación en el mundo de la nanotecnología, gracias a la alta porosidad e interconexión de sus matrices lo que permite albergar de forma ordenada nanopartículas e iones, conservando sus propiedades físicas y químicas. Además mediante este método se pretende mejorar las propiedades de los materiales cerámicos obteniendo fases y microestructuras controladas mediante el ajuste de las distintas etapas del proceso <sup>[198]</sup>.

El proceso suele comenzar con la formación de agregados a partir de los soles estos agregados crecen, ya sea por condensación polimérica o agregación de partículas, hasta que se vuelven lo suficientemente grandes y colisionan con otros agregados, formando enlaces entre ellos. Este proceso iterativo hace que, en el punto de gelificación, se forme un agregado gigante que abarca todo el espacio en el que estaba la disolución inicial, lo que implica un cambio en el comportamiento reológico debido a la formación de una red sólida continuo.

El proceso sol-gel puede emplear dos rutas de síntesis diferentes:

A) Síntesis a partir de soluciones coloidales, donde la síntesis se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos o alcalinotérreos en un medio líquido; y

B) Síntesis a partir de alcóxidos (precursor), en el que a partir del ataque del alcóxido con agua se producen las reacciones de hidrólisis, un disolvente común, catalizador y condensación que darán lugar a un material cerámico o vítreo.

Esta última es la ruta más frecuentemente utilizada y, por tanto, la que se desarrollará más extensamente.

Por otro lado hay dos tipos de precursores, orgánicos, e inorgánicos. Dentro de los inorgánicos cabe destacar las sales metálicas, los silicatos, aluminatos, etc. Sin embargo, los precursores más comúnmente utilizados son los orgánicos, dentro de los cuales se encuentran los alcóxidos metálicos  $M(OR)_z$ , donde R es el grupo alquilo y M el metal, que pueden ser precursor de diferentes elementos como son Silicio, Titanio, Zirconio, etc. Estos alcóxidos son muy reactivos debido a la alta reactividad de sus grupos  $OR^-$  (donadores fuertes de electrones  $\pi$ ) que estabilizan a M en su estado de oxidación más elevado, haciéndolo muy susceptible a un ataque nucleofílico <sup>[199, 200]</sup>.

Los alcóxidos más usados son los de Silicio ( $Si(OR)_4$ ), que se diferencian de los demás alcóxidos metálicos en que estos tienen una baja electronegatividad lo que hace que sean más electrofílicos y por tanto menos estables durante la hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas. Finalmente, la alta reactividad de los alcóxidos metálicos hace que haya que tener una estricta precisión de la humedad y de las condiciones de hidrólisis para poder formar geles y no precipitados. Los alcóxidos metálicos electropositivos (Zr, Ti) tienen una velocidad de hidrólisis y condensación muy rápida, por lo que es común que ocurra una condensación parcial que impide la estructuración de la red polimérica completa. Por estos motivos, y sus buenas propiedades, la utilización de  $Zr(OR)_4$  es lo que se sigue estudiando en el proceso sol-gel <sup>[201]</sup>.

El proceso sol-gel es uno de muchos métodos para la obtención de películas delgadas, de un solo paso por el que se pueden obtener recubrimientos delgados por vía química con alta pureza y buenas propiedades. Los métodos de deposición más utilizados para la aplicación de los recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel son deposición por inmersión-extracción (dip-coating), por centrifugación (spin-coating) y recubrimiento por spray (spray-coating).

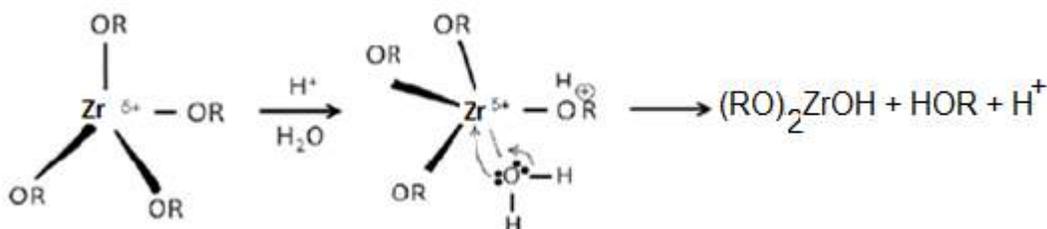
### A3.2. Función del disolvente y del catalizador

Las disoluciones pueden ser acuosas, pero en la mayoría de los casos el precursor es inmisible con el agua, por lo que se hace necesario el uso de disolventes para homogeneizar la solución y que sea posible la reacción de hidrólisis. Sin embargo, la producción de alcohol en la reacción de hidrólisis podría ser suficiente para evitar la separación de la fase líquido-líquido. Pero el disolvente no sólo se usa para homogeneizar la solución, sino que juega un papel importante en los procesos de esterificación y alcoholisis, ya que promueve estas reacciones, y para controlar la proporción agua-zirconio,  $r$ , que incluye en la cinética de gelificación. Los disolventes más usados son los alcoholes tales como isopropanol, etanol o metanol. No obstante, es aconsejable emplear el mismo alcohol que el que se genera en la reacción de hidrólisis para evitar reacciones parásitas (fenómenos de reesterificación) que puedan modificar la velocidad de la reacción <sup>[201]</sup>.

Por otro lado un catalizador ácido o básico puede influir tanto en las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación como en la estructura del producto condensado. Los efectos de un catalizador se medirán mediante el tiempo que tarda el sol en gelificar bajo las mismas condiciones. Para una misma cantidad del catalizador es más efectivo un catalizador ácido que básico.

Bajo condiciones ácidas los grupos alcóxidos cargados son protonados en un solo paso rápido haciendo al alcóxido más electrofílico desplazando la densidad de electrones de su alrededor, siendo así más susceptible al ataque del agua. Por tanto, la hidrólisis y la condensación tienen lugar por ataque electrofílico biomolecular que aumenta la cinética de reacción mediante la producción de grupos donadores y eliminando las condiciones para la transferencia de protones en el estado de transición. La facilidad de protonación de los ligandos de diferentes alcóxidos influye en la forma de condensación, que en medios ácidos se da preferentemente hacia el final de las cadenas resultando en polímeros extensos y menos ramificados.

Sin embargo, altas concentraciones de ácido pueden disminuir la cinética de la condensación. En la **Figura A3.1** se puede ver la reacción de hidrólisis mediante ataque electrofílico, donde el  $H^+$  del ácido se enlaza preferentemente en el oxígeno del grupo alcóxido, y el agua se une al átomo de Zr cargado positivamente liberando otro ión  $H^+$ .



**Fig. A3.1.** Reacción de hidrólisis del alcóxido de circonio bajo condiciones ácidas (ataque electrofílico).

La velocidad de la hidrólisis aumenta con los sustituyentes que reducen la aglomeración estérica alrededor del alcóxido y ayudan a estabilizar el desarrollo de la carga positiva que también acelera el proceso de hidrólisis. Bajo estas condiciones, la hidrólisis es más rápida que la condensación y se espera que la hidrólisis sea completa. Sin embargo, hay que tener cuidado con la cantidad de ácido que se añade, ya que en medios muy ácidos se favorecen las reacciones de esterificación <sup>[202]</sup>.

Un catalizador ácido o básico puede influir tanto en las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación como en la estructura del producto condensado. Los efectos de un catalizador se medirán mediante el tiempo que tarda el sol en gelificar bajo las mismas condiciones. Para una misma cantidad del catalizador es más efectivo un catalizador ácido que básico.

Bajo condiciones ácidas los grupos alcóxidos cargados son protonados en un solo paso rápido haciendo al alcóxido más electrofílico desplazando la densidad de electrones de su alrededor, siendo así más susceptible al ataque del agua. Por tanto, la hidrólisis y la condensación tienen lugar por ataque electrofílico biomolecular que aumenta la cinética de reacción mediante la producción de grupos donadores y eliminando las condiciones para la transferencia de protones en el estado de transición.

La facilidad de protonación de los ligandos de diferentes alcóxidos influye en la forma de condensación, que en medios ácidos se da preferentemente hacia el final de las cadenas resultando en polímeros extensos y menos ramificados. Sin embargo, altas concentraciones de ácido pueden disminuir la cinética de la condensación.

### **A3.3. Recubrimientos Sol-Gel sobre sustratos metálicos**

Los recubrimientos cerámicos cobran nuevamente importancia tras el intento en el mundo científico de sustituir los baños de conversión con cromatos en el ámbito industrial. Estos tratamientos son empleados como tratamiento inicial de las aleaciones de aluminio de interés aeronáutico por sus buenas propiedades anticorrosivas, y por generar superficies que favorecen a los posteriores sistemas de pintura, aplicado para aumentar su resistencia a la corrosión. El principal inconveniente que presentan estos baños es la formación de  $\text{Cr}^{6+}$ , siendo éste un probado agente tóxico para los seres humanos <sup>[203]</sup>.

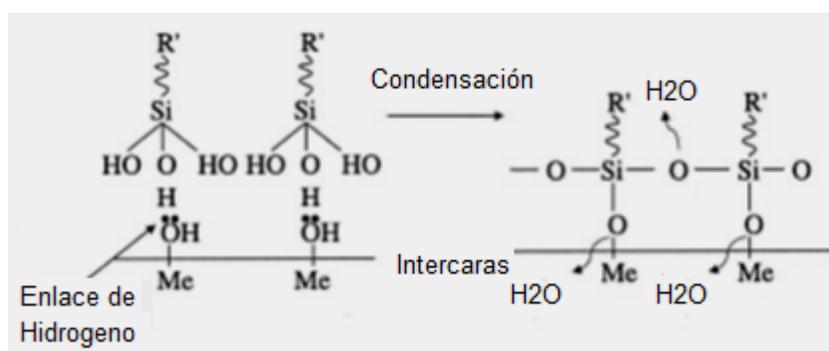
La sustitución de los baños de cromato pasa por el desarrollo de recubrimientos cerámicos con iguales o mejores propiedades anticorrosivas que los obtenidos por conversión, aprovechando la ventaja que poseen en cuanto a sus excelentes propiedades antidesgaste. A su vez, se están desarrollando nuevas técnicas de generación, económicamente rentables por trabajar a presión ambiental y temperatura ambiente, y entre ellas la más prometedora es la ruta sol-gel <sup>[204]</sup>.

Las principales cualidades que se le exigen a cualquier recubrimiento generado sobre un sustrato metálico, independientemente de su aplicación en servicio son:

- A) Homogeneidad del espesor del recubrimiento obtenido
- B) Homogeneidad en la composición química del recubrimiento, para presentar el mismo comportamiento químico o mecánico en toda la muestra.
- C) Elevada adhesión al recubrimiento, que garantice la estabilidad estructural a lo largo del tiempo.

Los dos primeros requisitos son fácilmente alcanzables con los recubrimientos sol-gel obtenidos por las técnicas habituales de generación de recubrimiento. Además los recubrimientos cerámicos obtenidos siguiendo la ruta sol-gel presentan una elevada adhesión a los recubrimientos metálicos debido a la presencia de radicales hidroxilo (-OH) en la superficie de éstos últimos que logran formar un enlace químico entre átomos del gel depositado y átomos de la superficie exterior del sustrato. Estos enlaces se forman durante las etapas de secado y densificación.

Podemos citar el mecanismo por el cual se genera esta unión química, que proporciona elevada adherencia entre sustrato y recubrimiento, para el caso de un precursor alcóxido de silicio. Donde las moléculas de silano se adsorben en la superficie del metal a recubrir mediante enlaces de hidrógeno entre grupos Si-OH del propio silano, e hidróxidos Me-OH que posee dicho metal en su superficie. Durante el secado y la densificación del recubrimiento se genera la condensación, **Figura A3.2**, por la cual se forman los enlaces covalentes Me-O-Si en la intercara y los enlaces Si-O-Si por policondensación en el interior del recubrimiento, dando lugar a una excelente unión entre el recubrimiento generado y el sustrato metálico [183].



**Figura A3.2.** Mecanismo de adhesión entre sustrato metálico y recubrimiento sol-gel; a) adsorción de las moléculas de silano; b) generación de enlace químico [205].

En el caso de un sustrato de aluminio o de aleación de aluminio y una disolución sol-gel con precursor alcóxido de silicio, la entalpía de la reacción ( $\Delta H$ ) de formación de la unión química entre átomos del sustrato y átomos del *gel* es menor, en valor absoluto, que la energía libre de formación ( $\Delta G_f$ ) de la especie oxidada en la superficie del aluminio, la bohemita ( $\text{AlOOH}$ ):  $\Delta G^f$ :  $-985 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H$ :  $-462 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[205]</sup>

Se han recubierto por sol-gel sustratos de aleación de aluminio con el fin de mejorar su comportamiento a corrosión, empleándose fundamentalmente aleaciones con aplicaciones aeronáuticas o automovilísticas, así como de interés estructural en el ámbito civil. Las más estudiadas son las series 1000, 2000, 5000 y 6000. La preparación superficial de los sustratos a recubrir se inicia habitualmente con el desengrasado químico. Posteriormente el sustrato puede recubrirse sin más, o puede ser sometido a la generación de cierta rugosidad mediante desbaste o pulido.

El recubrimiento generado por la vía sol-gel puede ser el único sistema de protección o puede utilizarse en combinación con otros sistemas como pintura especial para aplicaciones aeronáuticas. Previamente a la deposición del sol-gel se pueden realizar tratamiento superficial como anodizado o fosfatado.

Como técnica de generación de recubrimientos sol-gel, la más empleada es el recubrimiento por inmersión, seguida del recubrimiento por centrifugación y por último la técnica de spray.

Las técnicas de ensayos más habituales para evaluar la protección de los recubrimientos generados son: polarización anódica y catódica, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ensayos de corrosión acelerados en cámara de niebla salina. Para las dos primeras técnicas, el electrolito utilizado habitualmente es disolución acuosa al 3,5% en peso de NaCl (simulación de agua marina)<sup>[206, 207]</sup>.

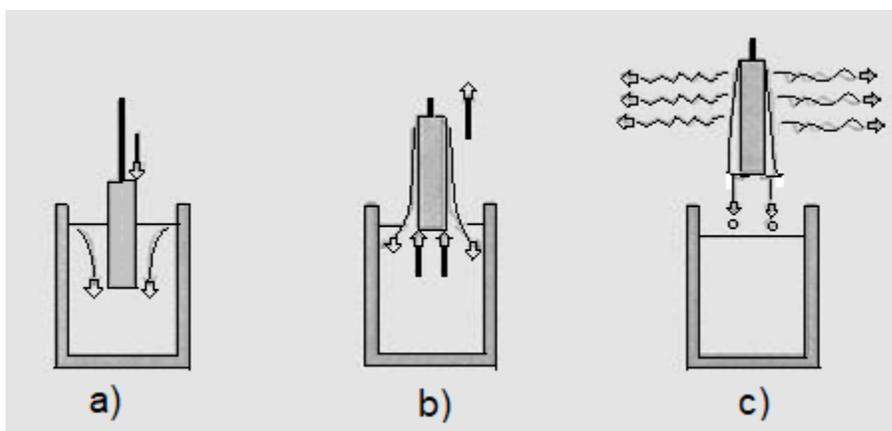
Las principales aplicaciones de recubrimientos sol-gel sobre sustratos metálicos son:

- a) Anticorrosivas.
- b) Generación de recubrimientos biocompatibles para aplicaciones médicas.
- c) Mecánicas y comportamiento a desgaste.

### A3.4. Técnicas de crecimiento de películas delgadas, mediante la técnica sol-gel

La técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating), para la generación de recubrimientos cerámicos a partir de la ruta sol-gel, se basa en la inmersión del sustrato a recubrir en el interior del sol, y la posterior extracción de éste a una velocidad controlada. El proceso de recubrimiento por inmersión se puede dividir en tres etapas:

1. Inmersión del sustrato, tras su preparación superficial, en el sol <sup>[208]</sup>.
2. Extracción del sustrato a velocidad controlada, con la consiguiente formación de una película húmeda, **Figura A3-3**.
3. Gelificación de la capa mediante evaporación del solvente.



**Figura A3.3.** Esquema de las etapas del proceso dip-coating: a) inmersión del sustrato en la disolución (sol); b) extracción del sustrato con formación de capa líquida en su superficie; c) evaporación de disolvente.

Durante el proceso de extracción, una capa de líquido es arrastrada sobre la superficie del sustrato, generándose una combinación de fuerzas gravitacionales y viscosas que determinan el espesor de la película líquida ( $h$ ) formada en la superficie del sustrato, **Figura A3-4**, según la ecuación (6):

$$h = c_1 \frac{(\eta * v)^{1/2}}{(\rho * g)^{1/2}} \cdot \cdot \cdot \quad \text{A3-Ec. 1}$$

Dónde:

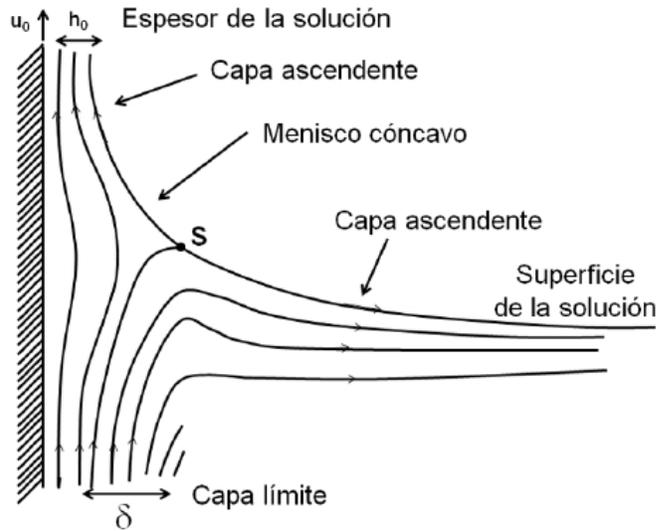
$\mu$ = viscosidad de la solución sol gel.

$v$ = velocidad de extracción.

$\rho$  = densidad de la solución sol-gel.

$g$ = constante gravitacional.

$c_1$ = depende de que el sol gel se comporte o no como fluido Newtoniano.



**Figura A3.4.** Esquema del mecanismo que ocurre en el proceso de deposición por inmersión extracción donde S es el punto de estancamiento [208].

En la ecuación 1,  $v$  es la velocidad de extracción,  $\eta$  es la viscosidad de la disolución sol-gel,  $\rho$  es la densidad de la disolución sol-gel,  $g$  es la constante de gravitación universal, y  $C_1$  es una constante que depende de que el sol-gel se comporte o no como líquido Newtoniano. Cuando el líquido es Newtoniano, la ecuación anterior se expresa según la ecuación de Landau-Levich, donde  $\gamma$  es la presión de vapor del sol-gel (ecuación 7):

$$h = 0.94 \frac{(\eta * v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho * g)^{1/2}} \quad \text{A3-Ec. 2}$$

Para un mismo sol, el espesor de la capa líquida es directamente proporcional a la velocidad de extracción del proceso elevado a  $2/3$ . La técnica de recubrimiento por inmersión presenta la ventaja de poder ser empleada para recubrir grandes áreas de sustratos simétricos o con geometrías complejas, y no sólo se emplea para la generación de recubrimientos a través de la ruta sol-gel <sup>[187,188]</sup>.

Además, debido a que la velocidad de extracción generalmente empleada es de varios centímetros por minuto, la alineación de las cadenas poliméricas tridimensionales arrastradas desde la disolución sol-gel es elevada, dando lugar a recubrimientos poco rugosos y con elevada densidad.

Desde el punto de vista de la generación de recubrimientos de óxidos metálicos con fines de protección contra la corrosión o de aumento de resistencia mecánica de los sustratos, hay que destacar que cuanto mayor sea el espesor del recubrimiento, más eficaz será la actuación de éste y mayor será su durabilidad. Por el contrario, a mayor espesor de recubrimiento obtenido, mayor es la probabilidad de que éste presente agrietamiento superficial. Esto se debe al aumento de las tensiones residuales en el interior del recubrimiento generadas en las etapas de tratamiento térmico, secado y densificación, que pueden terminar por agrietar el recubrimiento si dichas tensiones son superiores a la resistencia del recubrimiento que se está formando. Por ello, cuanto mayor sea el espesor de recubrimiento deseado, mayor debe ser la resistencia del recubrimiento, con lo que hay que extremar el control sobre todas las etapas del proceso de generación del recubrimiento: desde la composición y concentración de los reactivos de partida, pasando por el tiempo de envejecimiento y de gelificación, parámetros del proceso de generación del recubrimiento, etapas de secado y densificación.

Además hay que abordar un aspecto que en la literatura se suele pasar por alto, como es la preparación superficial del sustrato en cuanto a su rugosidad. Además, la rugosidad del sustrato es un factor que influye en la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, ya que ésta se ve favorecida al aumentar el número de puntos de unión iniciales entre dichos sistemas.

Los espesores típicos de recubrimiento obtenidos sin agrietamiento oscilan entre los 100 nm y los 500 nm, para recubrimientos monocapa, utilizando sólo precursores alcóxido. Estos espesores de recubrimiento se pueden aumentar empleando distintas estrategias:

- a) Generando recubrimientos multicapa, por aplicación sucesiva de la técnica de inmersión.
- b) Partiendo de disoluciones sol-gel que incorporan nanopartículas (nanocompuesto sol-gel), llegando a espesores de 5 a 10  $\mu\text{m}$ .
- c) Recurriendo al empleo de sol-gel híbrido, partiendo de mezclas de alcóxidos y alquilalcóxido, pudiendo alcanzar en éste caso las 20  $\mu\text{m}$  de espesor.

Los defectos habituales que aparecen en los recubrimientos generados por inmersión son:

- 1.- Agrietamiento superficial del recubrimiento, denominado grietas de secado. Los factores que influyen en la aparición de dicho agrietamiento, y son el elevado espesor del recubrimiento, baja tenacidad de fractura del recubrimiento obtenido, alto módulo de elasticidad, fracción volumétrica elevada de disolvente en el punto de solidificación del recubrimiento y el desacoplamiento de los coeficientes de dilatación térmica entre sustrato y recubrimiento.
- 2.- Aparición de mayor espesor de recubrimiento en los bordes inferiores del sustrato debido al escurrido por gravitación del líquido tras el proceso de deposición. Dicho defecto es inherente a la técnica de deposición, con lo cual no puede ser evitado aunque sí es conveniente que dicho aumento de espesor no conlleve el agrietamiento del recubrimiento en estas zonas <sup>[189]</sup>.

Los métodos de deposición más utilizados para la aplicación de los recubrimientos obtenidos por el proceso sol-gel son deposición por inmersión-extracción (dip-coating), por centrifugación (spin-coating) y recubrimiento por spray (spray-coating) <sup>[208,209, 210]</sup>.

## Anexo 4

### El control de la corrosión

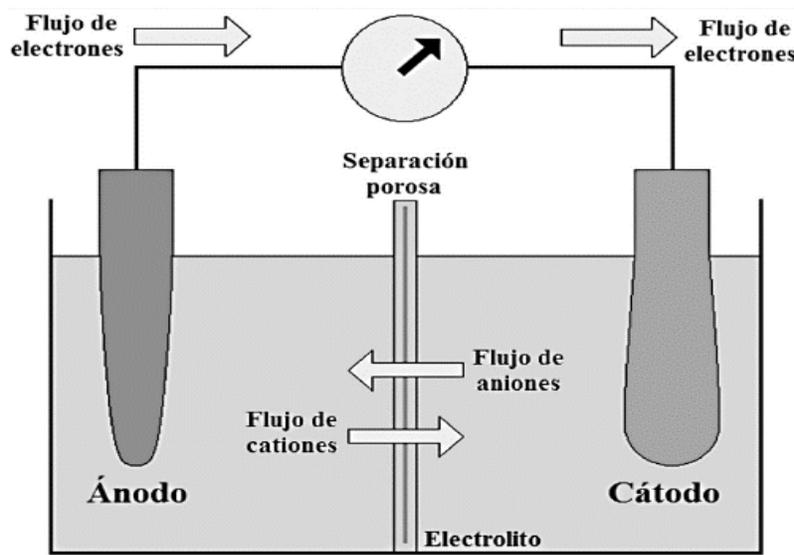
#### A4. 1. Tipos de Corrosión

La Corrosión es un término que se utiliza para describir el proceso de deterioro de materiales metálicos (incluyendo tanto metales puros, como aleaciones de estos), mediante reacciones químicas y electroquímicas <sup>[211]</sup>. Para el caso del deterioro relacionado con otros tipos de materiales, como los polímeros y cerámicos, se utiliza el término degradación. Estos materiales metálicos son obtenidos a través del procesamiento de minerales y menas, que constituyen su estado natural, induciéndolos a un estado de mayor energía. El fenómeno de la corrosión ocurre debido a que, con el tiempo, dichos materiales tratan de alcanzar su estado natural, el cual constituye un estado energético de menor potencial, lo que les permite estabilizarse termodinámicamente <sup>[212]</sup>. La mayoría de procesos de corrosión involucran reacciones de reducción-oxidación (reacciones electroquímicas), donde para que se desarrollen estos procesos, es necesaria la existencia de tres constituyentes:

- (1) Unos electrodos (un ánodo y un cátodo).
- (2) Un electrolito, como medio conductor, que en la mayoría de casos corresponde de una solución acuosa, y
- (3) Una conexión eléctrica entre los electrodos <sup>[213]</sup>.

**La Figura A4.1** muestra de forma representativa un esquema de estos elementos, formando lo que se conoce como una celda electroquímica. Las ecuaciones de las reacciones que ocurren en los electrodos son las siguientes:

- ✓ En el ánodo:  $M_0 \rightarrow M_n + ne^-$  (Oxidación)
- ✓ En el cátodo:  $M_n + ne^- \rightarrow M_0$  (Reducción)



**Figura A4.1** Representación de una celda electroquímica <sup>[214]</sup>.

Ambas reacciones ocurren de forma simultánea. Como se observa en las ecuaciones, el ánodo cede electrones al sistema cuando reacciona, aumentando su número de oxidación, cambiando de su estado metálico base a cationes que se disuelven en el electrolito, siendo este el material que se sufre el fenómeno de corrosión; mientras que, en el cátodo, los aniones metálicos absorben electrones, disminuyendo su número de oxidación, por lo que cambian a su estado base.

Existen muchos tipos de procesos de corrosión diferentes que se caracterizan dependiendo tanto de la naturaleza del material y de las condiciones del medioambiente, donde se desarrollen. Una forma común de clasificar los tipos de corrosión, es mediante las siguientes cuatro categorías: corrosión generalizada, corrosión localizada, corrosión combinada con un fenómeno físico, y otros tipos <sup>[214, 215]</sup>.

### **Corrosión generalizada (uniforme)**

La corrosión generalizada, también nombrada como corrosión uniforme, ocurre sobre toda la superficie del material de forma homogénea, deteriorándolo completamente. Este tipo de corrosión es el que mayor pérdida de material provoca, pero es relativamente fácil de predecir y controlar, por lo que un accidente producido por este es de rara ocurrencia. Se puede observar comúnmente en materiales, sobre todo en la industria de la construcción, a

base de hierro no aleado con metales inoxidable, como el níquel y el cromo. La velocidad de corrosión para estos casos, es altamente influenciada por la existencia de impurezas y fases distintas en el material, ya que estas inducen a una variación en la energía potencial, formando electrodos a pequeña escala, propiciando el proceso de corrosión.

### **Corrosión localizada**

La corrosión localizada, al contrario de la corrosión uniforme, representa un mayor riesgo potencial, debido a su difícil detectabilidad ya que se manifiesta en zonas específicas en el material, determinadas tanto por la naturaleza del material, la geometría de este, y las condiciones del medio al que se somete. Los procesos de corrosión localizada de mayor ocurrencia son galvánica, por fisura, por picaduras, por cavitación y microbiológica.

### **Corrosión galvánica**

La corrosión galvánica ocurre cuando existe una unión, física o eléctrica, entre metales de diferente naturaleza, lo cuales, en la presencia de un electrolito, forman una celda electroquímica, donde el material de menor potencial electroquímico es el que se corroe.

### **Corrosión por picaduras (pitting)**

La corrosión por picadura, conocida también como pitting se presenta en materiales pasivados, debido a las características geométricas del sistema, existe una acumulación de agentes oxidantes y un incremento del pH del medio, lo que propicia el deterioro de la capa pasivada, permitiendo que la corrosión se desarrolle en éstas zonas puntuales.

### **Corrosión por cavitación**

La corrosión por cavitación ocurre en sistemas de transporte de líquidos, hechos de materiales pasivados, donde por cambios de presión en el sistema, se producen flujos turbulentos que forman burbujas de aire, las cuales implodionan contra el material del sistema, deteriorando la capa de pasivación, facilitando el desarrollo del proceso de corrosión, de forma similar a la corrosión por picaduras, cuya diferencia se observa, en que el efecto de la cavitación es de mayor tamaño.

#### **A4.2. Otros tipos de corrosión**

También existen muchos tipos de corrosión que no caen dentro de las categorías anteriores. Algunos de estos son, la desaleación, la corrosión filiforme y la oxidación <sup>[197]</sup>.

**Desaleación.-** La desaleación es un proceso de corrosión que actúa sobre aleaciones metálicas, en donde uno de los elementos, de mayor afinidad con el oxígeno, se separa de la aleación y dejan una estructura porosa de pobres propiedades conformada por el resto de constituyentes. El proceso se nombra alternativamente respecto al elemento que se separa de la aleación como, por ejemplo, la descincificación para el latón, aleación que sufre comúnmente de este tipo de corrosión, en la cual se separa el zinc del matriz cobre.

**Filiforme.-** La corrosión filiforme se presenta en ambientes de alta humedad sobre materiales con recubrimientos orgánicos (pinturas), los cuales al ser rayados, se induce el desarrollo de la corrosión, que se propaga como filamentos delgados.

**Oxidación.-** La oxidación es un tipo de corrosión que se desarrolla en procesos de alta temperatura, en la presencia de algún gas oxidante, como el oxígeno, azufre y elementos halógenos. Las reacciones relacionadas son meramente química al no existir un electrolito de por medio, por lo que también se conoce como corrosión seca. Las moléculas del gas oxidante reaccionan con el material involucrado, donde, por efecto de la temperatura, el compuesto formado se difunde al interior del material, permitiendo que el proceso continúe, fragilizando el material.

#### **A4.3. Factores que influyen el proceso de corrosión**

Existen muchos factores que influyen el proceso de corrosión, donde se debe de tomar en cuenta tanto las características del material sobre el que incide y el medio que rodea a este. A continuación, se mencionan algunos factores, considerados como los de mayor efecto sobre el proceso corrosivo.

**Acidez de la solución.-** El pH de una solución es una propiedad que define la cantidad de iones de hidrógeno libres en dicha solución. Si el pH es menor a 7, ya que permiten que la zona anódica reaccione en mayor proporción, ya que se liberan electrones de tales reacciones.

**Sales disueltas.-** Las sales ácidas, al diluirse en la solución electrolítica, disminuyen su pH, acelerando el proceso de corrosión por el efecto de acidez. Algunos ejemplos de sales ácidas son, el cloruro de aluminio, el cloruro de hierro y el cloruro de amonio. Por otro lado, las sales alcalinas, incrementan el pH de la solución electrolítica, por lo que en algunos casos funcionan como inhibidores del proceso de corrosión. Ejemplos de estas sales son el fosfato trisódico, tetraborato de sodio, silicato de sodio y el carbonato de sodio.

**Capas protectoras.-** La tendencia a la corrosión de un material se puede reducir con la existencia de capas que protejan su superficie. Estas capas pueden ser aplicadas artificialmente, en forma de recubrimientos; o pueden aparecer a través del fenómeno de pasividad, formándose capas de óxidos metálicos que impiden el avance del proceso corrosivo.

**Concentración de oxígeno.-** La concentración de oxígeno en el medio electrolítico puede acelerar o retardar el proceso de corrosión, dependiendo de la naturaleza del material. Para el caso de materiales ferrosos, al aumentar la concentración de  $O_2$ , aumenta la velocidad de corrosión pues el producto corrosivo no protege al material. Mientras que para materiales pasivables, cuan mayor sea la concentración de  $O_2$ , mayor capacidad tendrá el material de formar la capa protectora que lo caracteriza.

**Temperatura.-** La velocidad de corrosión tiende a aumentar al incrementar la temperatura, debido a que se acelera la difusión del oxígeno del medio hacia el material afectado, inclusive a través de capas de pasivación, fragilizando a este. Experimentalmente se ha demostrado que un aumento en la temperatura de  $2^\circ C$ , incrementa al doble la tasa de corrosión, aproximadamente. La temperatura, representa el factor más importante para el desarrollo del proceso de corrosión por oxidación, como se mencionó con anterioridad.

**Velocidad de flujo.-** En sistemas de transporte de fluidos, al aumentar la velocidad de flujo del medio, por lo general, aumenta la tasa de corrosión, debido a que: (1) permite a las

sustancias corrosivas alcanzar y atacar zonas aún no afectadas, y (2) evita en cierta medida la formación y/o acumulación de capas resistentes a la corrosión que protejan al material por efecto erosivo.

#### **A4.4. Control de la corrosión y protección de materiales**

Debido a las implicaciones económicas, de seguridad y de conservación de materiales, que envuelven los efectos negativos de los procesos de corrosión, actualmente se ha investigado y desarrollado diferentes tipos de métodos para el control de este fenómeno, permitiendo proteger los materiales expuestos a este. La selección de un material resistente a la corrosión, siempre es el primer tipo de control que se debe considerar. Esto en muchas ocasiones no es posible, ya que este es limitado por (1) las condiciones del medio circundante; (2) las condiciones dimensionales y geométricas necesarias en el material en función de la aplicación requerida; y (3) un costo económico elevado. Lo cual hace que la selección de un material resistente no sea factible y/o posible, por lo que se deben considerar otros tipos de métodos para esto. A continuación, se presentan algunos métodos de control de la corrosión, para la protección de los materiales afectados. Estos son los que más se emplean a nivel comercial [197, 198].

**Inhibidores.-** Un inhibidor es una sustancia química que, al añadirse al medio corrosivo, disminuye la velocidad de corrosión. Existen varios tipos de estas sustancias; los más conocidos son los anódicos y catódicos.

**Inhibidores anódicos (pasivadores).-** Los inhibidores anódicos, también llamados pasivadores son sustancias oxidantes, por lo general, inorgánicas, que aumentan el potencial electroquímico del material por proteger, volviéndolo más noble.

**Inhibidores catódicos.-** Los inhibidores catódicos controlan el pH del medio corrosivo, que impide que las reacciones de reducción ocurran, Estos evitan la reducción ya sea, de iones de hidrógeno en (1) moléculas de hidrógeno, en medios ácidos, o (2) de oxígeno, en medios alcalinos.

**Recubrimientos orgánicos.-** Los recubrimientos orgánicos son de sustancias a base de polímeros (pinturas), resistentes a la degradación, que se emplean para recubrir el material

por proteger. Estos actúan mediante ya sea, (1) la formación de una barrera, que impide en gran medida la penetración de oxígeno y agua, o (2) la inhibición del proceso de corrosión, al incrementar tanto la resistividad eléctrica como la iónica, cortando el ciclo de corrosión.

**Recubrimientos metálicos.-** Consiste en recubrir el material a proteger con algún metal que tenga mayor resistencia a la corrosión. Existen diferentes métodos para efectuar estos recubrimientos, y los más utilizados son el electroplating y el galvanizado.

**Electroplating.-** Es un proceso de protección en el que se utiliza una corriente eléctrica externa para depositar un material con mayor resistencia a la corrosión sobre su superficie. Galvanizado El material por proteger se sumerge sobre un baño del metal de recubrimiento, el cual tienen un mayor potencial electroquímico.

**Recubrimientos no metálicos.-** Trata sobre recubrir el material a proteger con el uso de un material no metálico, que impida el proceso de corrosión. Existen diferentes métodos para efectuar estos recubrimientos. El más utilizado es el anodizado. Este método se emplea en materiales pasivables, y consiste en el uso de una corriente eléctrica sobre el material por proteger, de modo que el potencial electroquímico del sistema induzca a un comportamiento anódico a dicho material, generando el desarrollo de una capa de pasivación.

**Protección catódica.-** Radica en modificar relativamente el valor del potencial electroquímico del material por proteger, haciendo que este material se comporte como un cátodo. Se emplea mayormente en sistemas enterrados o inmersos en agua de mar. Existen 2 formas de realizar esto, mediante

(1) una corriente impresa o

(2) un ánodo de sacrificio.

**Ánodo de sacrificio.-** Se conecta eléctricamente un material con menor potencial electroquímico, el cual se comporta como el ánodo del sistema. Este ánodo protege al material, al ser degradado por la corrosión en lugar de dicho material, por lo cual se conoce como un ánodo de sacrificio.

**Corriente impresa.-** Es un proceso similar al de ánodo de sacrificio, cuya diferencia consiste en inyectar una corriente externa al sistema debido a que, por sí solo, este sistema no generaría suficiente corriente para poder formar la celda electroquímica, siendo ineficaz contra la corrosión. La corriente impresa hace posible la protección del material en cuestión, al promover las reacciones electroquímicas, empleando el ánodo de sacrificio.

**Protección anódica.-** Mucho menos conocida que el método de protección catódica, la protección anódica consiste en disminuir el potencial electroquímico del material a proteger, a través de la inyección de una corriente externa, volviéndolo más anódico, lo cual induce al material hacia un estado de pasivación, formándose la capa pasivada que protege al material. Al mantener la corriente externa, la capa de pasivación continúa en constante regeneración, evitando que se deteriore el material. Solo puede ser empleado en algunos tipos de materiales, sobre todo los metales de transición.

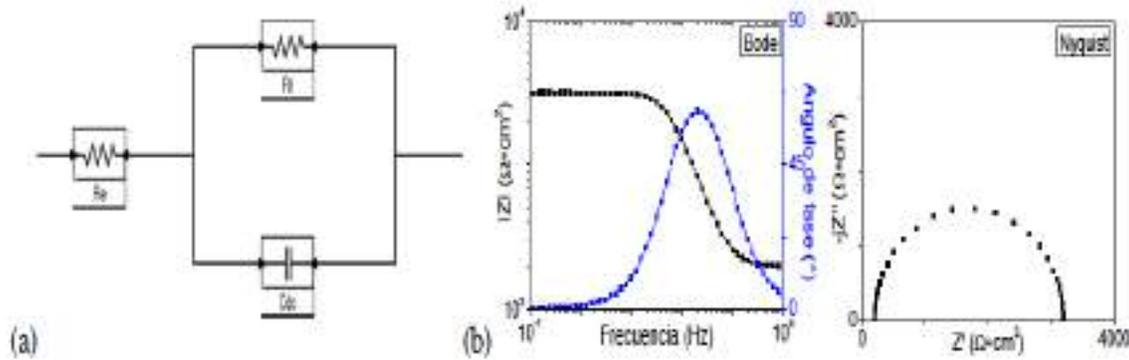
#### **A4.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (IES)**

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), por sus siglas en inglés), 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 a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. 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 y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”. los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

En espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) el circuito equivalente propuesto más sencillo suele ser el de la **Figura A4.2**.



**Figura A4.2** (a) Circuito de Randles típico para un metal en corrosión.  $R_e$  = Resistencia del electrolito,  $C_{dc}$  = Capacitancia de la doble capa,  $R_t$  = Resistencia de transferencia de carga. (b) Respuesta en Bode y Nyquist obtenida de la tarjeta de calibración del equipo Reference 600TM de Gamry. Tomado de <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>.

La información obtenida en las mediciones suele presentarse en dos formas:

- Módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\phi$  (diagrama de Bode).
- Las partes  $Z'$  real y  $Z''$  imaginaria de la impedancia (diagrama de Nyquist).

El módulo de impedancia está dado por la suma de los elementos resistivos, así como de la resistencia ofrecida por condensadores y autoinducciones <sup>[216]</sup>, siendo la siguiente **ecuación A4-Ec (1)**:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad . \quad . \quad . \quad \text{Ec (5)} \qquad Z_L = j\omega L \quad . \quad . \quad \text{A4- Ec (1)}$$

Donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $C$  es la capacitancia del condensador,  $L$  es la autoinducción y  $\omega$  es la frecuencia angular,  $2\pi f$ . La impedancia es obtenida de la reducción del circuito capacitor – resistor en paralelo y la posterior reducción del circuito en serie resultante con la resistencia del electrolito. Así, el valor de la impedancia de este circuito está dada por:

$$|Z| = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_T} + \frac{1}{j\omega C}} = R_e + \frac{R_T}{1 + R_T^2 \omega^2 C^2} - \frac{j\omega C R_T^2}{1 + R_T^2 \omega^2 C^2} \quad . \quad . \quad \text{A4-Ec(2)}$$

La magnitud del vector de impedancia está relacionada con sus proyecciones real e imaginaria (diagrama de Nyquist), por medio de la siguiente ecuación:

$$|Z| = \sqrt{|Z'|^2 + |Z''|^2} \quad \text{A4-Ec(3)}$$

Finalmente, la capacitancia,  $C$  está dada por la ecuación.

$$C = \frac{1}{\omega_{\max} R_T} \quad \text{A4-Ec(4)}$$

Donde:

$\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$  y  $f_{\max}$  es la frecuencia a la cual existe un máximo local (relativo) del ángulo de fase.

## Research Article

# Effect of Isothermal Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Cold-Deformed IF Steel

Jose Luis Reyes Barragan <sup>1</sup>, Roberto Ademar Rodriguez Diaz <sup>2</sup>,  
Maria Luisa Ojeda Martinez <sup>1</sup>, Silvia Gaona Jimenez,<sup>3</sup> and Julio Alberto Juarez Islas<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Research Centre of Nanoscience and Nanotechnology – Guadalajara University, Jalisco 46600, Mexico

<sup>2</sup>Technologic of Superior Studies of Coacalco, Subdirection of Professional Studies “A”, Coacalco de Berriozábal 55700, Mexico

<sup>3</sup>Polytechnic University of Morelos State, Jiutepec 62574, Mexico

<sup>4</sup>Materials-Research Institute, National University Autonomous of Mexico, Coyoacán 04510, Mexico

Correspondence should be addressed to Roberto Ademar Rodriguez Diaz; [german.rodericus@gmail.com](mailto:german.rodericus@gmail.com)

Received 27 August 2018; Revised 19 November 2018; Accepted 17 January 2019; Published 12 March 2019

Academic Editor: Pavel Lejcek

Copyright © 2019 Jose Luis Reyes Barragan et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In this study, we investigated the recrystallisation kinetics of Ti-stabilised interstitial-free (IF) steel manufactured by the Mexican steel industry through the route of electric arc furnace with vacuum degassing, secondary refining, and subsequent continuous casting. The IF steel was hot-rolled at 950°C and then cold-rolled until deformation of 94% was attained, followed by recrystallisation at different times at a constant temperature of 780°C. In addition, the mechanical properties of the IF steel were assessed as a function of recrystallisation time. The results obtained from the mechanical property tests were presented in the form of plots of microhardness, yield strength, ultimate tensile stress, and deformation percent as functions of the recrystallised fraction with an indirect dependence on recrystallisation time. A graphical model of the recrystallisation behaviour showed the evolution of the microstructure, including phase transformations, hardness, and the mechanical properties determined from the tensile tests. In view of subsequent recovery and recrystallisation, stored energy analysis derived from the strain induced by deformation was presented. Furthermore, we determined the precipitates formed in the different processing stages of IF steel.

## 1. Introduction

The Mexican steel industry is presently introducing new products or improving existing ones, to reduce C content to less than 0.02%, to ensure compliance with global standards for the manufacture of automotive sheet and its stampability [1, 2].

The utilisation of special steels suited for applications in the automotive industry has grown drastically over the last few decades. Their applications can be classified into two major categories: body panels and body-in-white parts. In the case of outer body panels, the main driving force has been the continuous research into fuel economy and, hence, weight reduction. This implies the use of more formable steels for the manufacture of intricate design parts as well as

part consolidation. Additionally, the diminution of the gauges for weight conservation has led to the utilisation of high-strength interstitial-free (IF) and bake-hardened IF steel [3]. Typically, IF mild steel has an ultralow level of C concentration (commonly less than 50 parts per million (ppm)). Its entire C and N contents exist in combination with elements such as Ti and Nb that form nitrides and carbides. Steels with these microstructural features thus have low yield strengths and high elongations,  $n$ -values, and  $r$ -values. Based on this premise, IF steel has been employed in mild steel parts that require enhanced formability [4].

Several types of research have been conducted on the recovery and recrystallisation behaviour of IF steel. Some of these investigations have focused on the effects of recrystallisation time and temperature of previously deformed