

**“ESTUDIO COMPARATIVO DE AI POR MEDIO DE  
LAS TECNICAS EN FASE VAPOR (CVD, PVD E IVD)  
COMO ALTERNATIVAS DE SUSTITUCION PARA  
DEPOSITOS DE CADMIO”**

TESIS PRESENTADA POR:

**(I.Q.) FABIOLA ILIAN ESPINOSA LAGUNES**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**ENERO, 2018**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes

DIRIGIDA POR

Dra. Julieta Torres Gonzales

## SINODALES

**Dr. Castañeda Zaldívar Federico**

Presidente



Firma

**Dr. Antaño López Rene**

Secretario



Firma

**Dr. Pérez Bueno José de Jesús**

Vocal



Firma

## RESUMEN

---

En este trabajo se propone un método alternativo para la sustitución de cadmio en el sector aeronáutico. El método se basa en la obtención y desarrollo de un recubrimiento con una arquitectura formada por capas delgadas que funcione como una barrera de difusión y que sea producido por deposición de vapor. La estructura de la arquitectura se compone de una capa protectora de aluminio, una capa de soporte mecánico graduada y/o una capa de adhesión.

Las películas se depositaron por pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados utilizando corriente directa, analizándose los efectos de variables del proceso. Las variables analizadas fueron la potencia en el magnetrón, el voltaje bias aplicada al sustrato, el flujo de oxígeno, argón y el modo de suministro del flujo de oxígeno (esto dependiendo de la técnica a analizar). El propósito de este análisis, fue determinar el intervalo de valores de los parámetros del proceso, de tal manera que puedan producirse sistemáticamente películas densas, adherentes, estabilidad térmica y mecánica requerida. Las películas de aluminio presentaron buena adherencia, para el caso de la técnica PVD e IVD, ya que no se observaron desprendimientos de película, sin embargo, para el proceso de CVD, no se obtuvieron buenos resultados, esto validándose por normas ASTM. Se obtuvieron capas protectoras de aluminio, a temperaturas promedio de 350-680 °C en el sustrato, con una estructura cristalina de aluminio cúbico, para el caso del proceso del IVD, mientras que, para los otros procesos, cambia su orientación cristalográfica. Se caracterizaron los recubrimientos a base de aluminio mediante técnicas electroquímicas, ópticas y fisicoquímicas, donde se pudo concluir lo siguiente: El diseño requiere un espesor de 0,0057 a 0,0070mm, deberá ser liso, continuo, adherente al metal base, de apariencia uniforme, libre de porosidad, el material a ser depositado será aluminio 1100 con pureza 96,989%, se sigue haciendo análisis de los tipos de aluminio a utilizar.

Con los resultados que se obtuvieron, se encontró que los recubrimientos por IVD y PVD son mejores que el CVD, por lo que se concluye que es factible la deposición de aluminio con estructura cristalina, a través de técnicas de deposición en fase vapor mediante magnetrones no balanceados, y que las capas protectoras reducen el efecto de la corrosión.

# ABSTRACT

---

In this work, an alternative method for the replacement of cadmium in the aeronautical sector is proposed. The method is based on obtaining and developing a coating with an architecture formed by thin layers that functions as a diffusion barrier and that is produced by vapor deposition. The structure of the architecture is composed of an aluminum protective layer, a graduated mechanical support layer and / or an adhesion layer.

The films were deposited by reactive spray with unbalanced magnetrons using direct current, analyzing the effects of process variables. The variables analyzed were the power in the magnetron, the bias voltage applied to the substrate, the flow of oxygen, argon and the mode of supply of the oxygen flow (this depending on the technique to be analyzed). The purpose of this analysis was to determine the range of values of the process parameters, in such a way that dense, adherent films, thermal and mechanical stability can be produced systematically. The aluminum films showed good adhesion, in the case of the PVD and IVD technique, since no film detachments were observed, however, for the CVD process, good results were not obtained, this being validated by ASTM standards. Protective aluminum layers were obtained, at average temperatures of 350-680 ° C in the substrate, with a cubic aluminum crystalline structure, for the case of the IVD process, while, for the other processes, its crystallographic orientation changes. The aluminum-based coatings were characterized by electrochemical, optical and physicochemical techniques, where it was possible to conclude the following: The design requires a thickness of 0.0057 to 0.0070mm, it should be smooth, continuous, adherent to the base metal, of appearance uniform, free of porosity, the material to be deposited will be aluminum 1100 with purity 96.989%, you continue making analysis of the types of aluminum to be used.

With the results that were obtained, it was found that the coatings by IVD and PVD are better than the CVD, so it is concluded that the deposition of aluminum with crystalline structure is feasible, through techniques of vapor deposition using magnetrons not balanced, and that the protective layers reduce the effect of corrosion.





**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dra. Julieta Torres Gonzáles**

**A mis padres Antonio Espinosa y Andrea Iliana Lagunes. A mis abuelos Antonio Lagunes †, Dora Lara †, Lucina García y Antonio Espinosa. A mi hermana Adriana Espinosa; por ser mi aliento y mi más grande motivo para seguir avanzando en este camino.**

**Gracias por estar ahí, cuando más los necesito.**

## AGRADECIMIENTOS

Al centro de investigación y desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por haberme formado en sus aulas y laboratorios.

Al centro de ingeniería y desarrollo industrial (CIDESI) y al centro de investigación en materiales avanzados, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Externo mi gratitud al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero.

A los doctores Rene Antaño López, Federico Castañeda que, con esfuerzo, dedicación, tiempo, asesoría para la realización de este trabajo y Juan Manuel Alvarado Orozco que me permitió ser parte del grupo de ingeniería de superficies en CIDESI.

Amia compañeros e integrantes del laboratorio de procesos industriales en recubrimientos (PIR): Julieta Torres, Rene Antaño, Federico Castañeda, Jorge Morales, Marco interiano, Francy García, Carlos Legorreta, Marco Bravo, Montse Silva, Armando Espinoza, Azucena, Eduardo, Rubí, entre otros; por la enorme satisfacción de mejorar como ser humano y profesionista al permitir convivir con ellos.

A mis amigos Nora Mora, Isaías Murillo y Arturo Rico, por su amistad, comprensión, apoyo incondicional y por confiar en mí.

A la doctora Julieta Torres Gonzales, por creer en mi trabajo, otorgándome la oportunidad de crecer profesionalmente en su grupo y línea de instigación, gracias por la comprensión que me brindo, consejos, las palabras correctas para mi hambre de saber, crecer, conocer y volar. Es una excelente persona y por eso mi gran gratitud.



## Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Justificación</b> .....	2
<b>Hipótesis</b> .....	2
<b>Objetivo general</b> .....	3
<b>Objetivos específicos</b> .....	3
<b>Metodología</b> .....	4
<b>Capítulo I: Fundamentos generales y características de los procesos de deposición en fase vapor</b> .....	7
1.1 Corrosión en la industria aeronáutica.....	7
1.1.1 Bujes para trenes de aterrizaje.....	7
1.2 Recubrimientos de cadmio.....	8
1.2.1 Ventajas y desventajas del cadmio.....	10
1.2.2 Alternativas al cadmio.....	10
1.3 Recubrimientos de aluminio.....	12
1.3.1 Ventajas y desventajas del aluminio.....	14
1.3.2 Métodos para la obtención de recubrimientos de aluminio.....	14
1.4 Técnicas de deposición en fase vapor.....	15
1.4.1 Clasificación de las técnicas por deposición en fase vapor.....	15
1.4.2 Aplicación de las diferentes técnicas.....	20
1.4.3 Propiedades ópticas.....	21
1.4.4 Adherencia.....	21
1.4.5 Corrosión y oxidación.....	22
1.4.6 Ventajas y desventajas de las técnicas de deposición en fase vapor.....	22
1.5 Influencia de las variables de los procesos por deposición en fase vapor.....	23
1.5.1 Temperatura.....	24
1.5.2 Presión.....	26
1.5.3 concentración de reactivos.....	26
1.5.4 Uniformidad del recubrimiento.....	27
1.5.5 Adherencia del recubrimiento-sustrato.....	27
1.5.6 Uniformidad en la composición del recubrimiento.....	28
<b>Capítulo II: Caracterización de los recubrimientos a base de cadmio en bujes para trenes de aterrizaje</b> .....	30
2.1 Introducción.....	30
2.2 Normatividad para el uso del cadmio en la aeronáutica.....	31
2.3 Evaluación morfológica de cadmio.....	33
2.3.1 Espectroscopia de energía dispersada (EDS).....	33

2.3.2 Metalografía óptica .....	33
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) ... ¡Error! Marcador no definido.	
2.3.4 Difracción de rayos X (XRD) .....	35
2.3.5 Análisis por cámara de niebla salina .....	38
2.3.6 Perfilometría .....	40
2.4 Evaluación electroquímica de recubrimientos de cadmio .....	41
2.4.1 Curvas de polarización .....	41
2.4.2 Espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS).....	45
2.4.3 Microscopio electroquímico de barrido (SECM) .....	48
2.5 Conclusiones preliminares.....	49
<b>Capítulo III: Obtención de recubrimientos con aluminio por técnicas de deposición en fase vapor</b> .....	<b>51</b>
3.1 Introducción.....	51
3.2 Preparación metalográfica de las muestras.....	52
3.3 Obtención de recubrimientos por técnicas de deposición en fase vapor .....	53
3.3.1 Deposición física de vapor (PVD) .....	53
3.3.2 Deposición química de vapor (CVD) .....	61
3.3.3 Deposición iones de vapor (IVD) .....	71
<b>Capítulo IV: Evaluación morfológica y estructural de recubrimientos por técnicas de deposición en fase vapor de aluminio</b> .....	<b>76</b>
4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) Espectroscopia de energía dispersada (EDS).....	76
4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	78.
4.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	80
4.4 Análisis por cámara de niebla salina .....	82
4.5 Perfilometría .....	84
4.6 Conclusiones preliminares.....	85
<b>Capítulo V: Evaluación electroquímica de recubrimientos por técnicas de deposición en fase vapor de aluminio</b> .....	<b>88</b>
5.1 Curvas de polarización .....	88
5.2 Espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS) .....	91
5.3 Microscopio electroquímico de barrido (SECM) .....	96
5.4 Conclusiones preliminares.....	98
<b>Conclusiones generales</b> .....	<b>99</b>
<b>Perspectivas del proyecto</b> .....	<b>100</b>
<b>Anexos</b> .....	<b>100</b>
1. Técnicas de caracterización fisicoquímica.....	104

1.1 Metalografía óptica .....	104
1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	105
1.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	106
1.4 Análisis por cámara de niebla salina .....	107
1.5 Perfilometría.....	108
2. Técnicas de caracterización electroquímica .....	109
2.1 Curvas de polarización.....	109
2.2 Estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .....	110
2.3 Microscopio electroquímico de barrido (SECM) .....	114
<b>Referencias Bibliográficas .....</b>	<b>116</b>

## Índice de Tablas

### Capítulo I.

#### Fundamentos generales y características de los procesos de deposición en fase vapor

---

<b>Tabla 1.1</b> Ventajas y desventajas del cadmio.....	10
<b>Tabla 1. 2</b> Ventajas y desventajas del aluminio.....	14
<b>Tabla 1. 3</b> Comparación de técnicas utilizando el proceso de evaporización .....	17
<b>Tabla 1. 4</b> Ventajas y desventajas de las técnicas en fase vapor.....	22

### Capitulo II.

#### Caracterización de los recubrimientos a base de cadmio en bujes para trenes de aterrizaje

---

<b>Tabla 2.1</b> Resultados obtenidos en perfilometro para los diferentes revestimientos de cadmio .....	40
<b>Tabla 2.2</b> Promedio de $E_{corr}$ del electrodo de trabajo inmersos en agua de mar sintética .....	43
<b>Tabla 2.5</b> Parámetros electroquímicos del cadmio obtenidos de las curvas de polarización .....	44
<b>Tabla 2.4</b> Parámetros electroquímicos para el aluminio obtenidos de las curvas de polarización .....	91
<b>Tabla 2. 5</b> Parámetros electroquímicos para el acero 300M obtenidos de las curvas de polarización .....	89

### Capitulo III.

#### Obtención de recubrimientos con aluminio por técnicas de deposición en fase vapor

---

<b>Tabla 3.1</b> Preparación metalográfica para cada diferente técnica de deposición ....	52
<b>Tabla 3.2</b> Principales características de los procesos de deposición de películas delgadas por PVD .....	53

<b>Tabla 3.3</b> Parámetros del proceso de PVD de las capas de adhesión y de óxido de aluminio .....	56
<b>Tabla 3.4</b> Condiciones experimentales para el efecto de la potencia en la capa de adhesión .....	59
<b>Tabla 3.5</b> Condiciones experimentales para el efecto del voltaje bias en la capa de adhesión .....	59
<b>Tabla 3.6</b> Valores experimentales para la deposición de las capas de óxido de aluminio variando potencia .....	60
<b>Tabla 3.7</b> Valores para la deposición de las capas de óxido de aluminio graduada variando el voltaje bias. ....	60
<b>Tabla 3.8</b> Análisis de la variación del flujo de oxígeno en la capa de óxido de aluminio con capa de adhesión.....	60
<b>Tabla 3.9</b> Reacciones de formación de los precursores de aluminio que pueden tener lugar.....	67

## Capítulo V.

### Evaluación electroquímica de recubrimientos por técnicas de deposición en fase vapor de aluminio

---

*Tabla 5.1* Parámetros electroquímicos para el acero 300M obtenidos de las curvas de polarización

*Tabla 5.2* Parámetros electroquímicos para el aluminio obtenidos de las curvas de polarización

## Índice de Figuras

### Capítulo I.

#### Fundamentos generales y características de los procesos de deposición en fase vapor

---

<b>Figura 1.1</b> Tren de aterrizaje .....	7
<b>Figura 1. 2</b> Mineral de aluminio silicato.....	13
<b>Figura 1. 3</b> Técnica de deposición por evaporación.....	16
<b>Figura 1. 4</b> Técnica de Ion Vapor Deposición (IVD) .....	18
<b>Figura 1. 5</b> Método de Sputtering.....	19
<b>Figura 1. 6</b> Comparación de las técnicas por fase vapor química y física .....	20

<b>Figura 1. 7</b> Influencia de la colocación del sustrato en la capa límite de la superficie Adherencia del recubrimiento-sustrato.....	27
---	----

## Capítulo II.

### Caracterización de los recubrimientos a base de cadmio en bujes para trenes de aterrizaje

---

<b>Figura 2. 1</b> Elemento de cadmio .....	30
<b>Figura 2.2</b> Micrografía del sustrato acero 300m.....	33
<b>Figura 2.3</b> Análisis de EDS para el sustrato 300 M.....	33
<b>Figura 2.4</b> Micrografía de recubrimiento por cadmio y análisis EDS.....	34
<b>Figura 2.5</b> Buje de tren de aterrizaje.....	35
<b>Figura 2.6</b> Corte de la muestra para su posterior análisis .....	36
<b>Figura 2.7</b> Muestra hecha en montadora (izquierda) e imagen dada por el microscopio metalográfico (derecha).....	36
<b>Figura 2.8</b> Difractograma para el recubrimiento de cadmio .....	37
<b>Figura 2.9</b> Estructura atómica FCC (izquierda) y orientación para el cadmio (derecha) ...	37
<b>Figura 2.10</b> Interior de la cámara para niebla salina .....	38
<b>Figura 2.11</b> Placa de cadmio con una exposición 1000 h con la incisión en X.....	39
<b>Figura 2.12</b> Placa de cadmio con una exposición 100 h sin incisión.....	39
<b>Figura 2.13</b> Dimensiones de los bujes estudiados .....	41
<b>Figura 2.14</b> Celda para el estudio de polarización .....	42
<b>Figura 2.15</b> $E_{corr}$ vs tiempo cadmio inmerso en agua de mar. ....	43
<b>Figura 2.16</b> Curva de polarización para el cadmio inmerso en agua de mar sintética .....	43
<b>Figura 2.17</b> Diagrama de Nyquist del cadmio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	46
<b>Figura 2.18</b> Diagrama de bode del compuesto con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética a condiciones estáticas, presión atmosférica y temperatura ambiente.....	46
<b>Figura 2.19</b> Diagrama de bode ( $[z]$ vs $f$ ) del compuesto con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	47
<b>Figura 2.20</b> Microscopia electroquímica del recubrimiento de cadmio.....	48
<b>Figura 2.21</b> Curva de polarización en función del tiempo del acero 300M inmerso en agua de mar sintética.....	89

### Capítulo III.

#### Obtención de recubrimientos con aluminio por técnicas de deposición en fase vapor

---

<b>Figura 3.1</b> Esquema general de lo que se lleva a cabo en un proceso de deposición en fase vapor.....	51
<b>Figura 3.2</b> Etapas principales del proceso de deposición de películas delgadas por PVD .....	53
<b>Figura 3.3</b> Evolución del crecimiento cristalino .....	55
<b>Figura 3.4</b> Equipo de deposición física en fase vapor, Angstrom Engineering .....	55
<b>Figura 3.5</b> Estructura propuesta para el revestimiento protector contra la corrosión .....	56
<b>Figura 3.6</b> Ubicación de las muestras en la cámara de vacío .....	57
<b>Figura 3.7</b> Etapas del proceso de deposición de las películas .....	58
<b>Figura 3.8</b> Esquema de la deposición química de vapor por lecho fluidizado .....	61
<b>Figura 3.9</b> Diagrama de los procesos que ocurren durante la deposición por CVD .....	62
<b>Figura 3.10</b> Pasos que limitan las reacciones en un proceso de CVD.....	62
<b>Figura 3.11</b> Equipo de deposición química en fase vapor .....	63
<b>Figura 3.12</b> Diagrama esquemático del montaje utilizado para determinar las condiciones de fluidización óptimas. ....	64
<b>Figura 3.13</b> Simulación termodinámica del proceso de deposición de Al sobre el acero 300M, para una mezcla de gases de Ar 74.5% Vol HCl 1.5% 7 25% Vol H <sub>2</sub> ....	65
<b>Figura 3.14</b> Simulación termodinámica de las fases solidad formadas en función de la temperatura .....	66
<b>Figura 3.15</b> Tratamiento térmico de difusión efectuado sobre las muestras recubiertas en una atmosfera de Ar durante 4 horas a 700° .....	68
<b>Figura 3.16</b> Espesor del recubrimiento de Al en función de la temperatura para diferentes tiempos de deposición .....	69
<b>Figura 3.17</b> Variación de la ganancia de masa por unidad de superficie en función del tiempo a diferentes temperaturas.....	70
<b>Figura 3.18</b> Espesor del recubrimiento de Al en función del tiempo de deposición para diferentes temperaturas .....	70

## Capítulo IV.

### Evaluación morfológica y estructura de recubrimientos por técnicas de deposición en fase vapor de aluminio

---

<b>Figura 4.1</b> Micrografías de la preparación del sustrato y el recubrimiento de aluminio por la técnica PVD .....	76
<b>Figura 4.2</b> análisis por EDS para el revestimiento en PVD.....	77
<b>Figura 4.3</b> Micrografías del tratamiento que se le dio al acero 300M y el revestimiento de aluminio por CVD .....	78
<b>Figura 4.4</b> Análisis por EDS del revestimiento en CVD .....	78
<b>Figura 4.5</b> Micrografía del acero 300M y el acabado del revestimiento por la técnica IVD.....	79
<b>Figura 4.6</b> Análisis por EDS del revestimiento en IVD .....	80
<b>Figura 4.7</b> Difractograma de aluminio por la técnica PVD.....	82
<b>Figura 4.8</b> Difractograma de aluminio por la técnica CVD.....	83
<b>Figura 4.9</b> Difractograma de aluminio por la técnica IVD.....	83
<b>Figura 4.10</b> placas recubiertas de aluminio por la técnica PVD a una exposición de 1000 horas.....	82
<b>Figura 4.11</b> placas recubiertas de aluminio por la técnica CVD, a la izquierda con un tiempo de exposición de 850 hrs y a la derecha 100 horas. ....	82
<b>Figura 4.12</b> Placa recubiertas de aluminio por la técnica IVD, en la primera imagen tiene un tiempo de exposición de 1000 hrs, mientras que en la segunda y tercera con una exposición de 1500 hrs.....	83

## Capítulo V.

### Evaluación electroquímica de recubrimientos por técnicas de deposición en fase vapor de aluminio

---

<b>Figura 5.1</b> $E_{\text{corr}}$ vs tiempo aluminio inmerso en agua de mar.....	87
<b>Figura 5.2</b> Curva de polarización en función del tiempo para el aluminio inmerso en agua sintética .....	89
<b>Figura 5.3.</b> <i>Curva de polarización dl tiempo del aluminio inmerso en agua de mar sintética .....</i>	<i>90</i>
<b>Figura 5.4</b> <i>Diagrama de Nyquist del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....</i>	<i>91</i>
<b>Figura 5.5</b> Diagrama de bode ( $\Theta$ vs f) del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética .....	92
<b>Figura 5.6</b> Diagrama de bode ( $ Z $ vs f) del aluminio con respecto al tiempo de inmersión.....	94



<b>Figura 5.7</b> Diagrama de Nyquist de la aleación con respecto al tiempo de exposición en agua sintética de mar.....	94
<b>Figura 5.8</b> Diagrama de Bode ( $\Theta$ vs $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	95
<b>Figura 5.9</b> Diagrama de Bode ( $ Z $ vs $f$ ) de la aleación con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética.....	95
<b>Figura 5.10</b> Microscopia electroquímica para aluminio en PVD.....	96
<b>Figura 5.11</b> Microscopia electroquímica de aluminio por CVD.....	97
<b>Figura 5.12</b> Microscopia electroquímica de aluminio por CVD.....	97

## **Anexos**

---

<b>Figura 1</b> Microscopio electrónico de barrido en instalaciones de CIDETEQ.....	106
<b>Figura 2</b> Equipo de difracción de rayos X en instalaciones de CIDETEQ.....	107
<b>Figura 3</b> Cámaras de niebla salina en instalaciones de CIDETEQ .....	108
<b>Figura 4</b> Explicación de curva de polarización .....	109
<b>Figura 5</b> Explicación de las pendientes para formar la curva de polarización .....	110
<b>Figura 6</b> Espectroscopia de impedancia.....	112
<b>Figura 7</b> Circuito equivalente de Randles para un sistema controlado por activación .....	113
<b>Figura 8</b> Circuito equivalente para el recubrimiento.....	113
<b>Figura 9</b> Potencistato / Galvanostato Biologic.....	114
<b>Figura 10</b> Microscopio electroquímico de barrido.....	115

**INTRODUCCION GENERAL  
Y JUSTIFICACION**

## **Introducción**

El objetivo de esta investigación es el de desarrollar una metodología para la obtención de recubrimientos de capa delgada, por medio de las técnicas de deposición en fase vapor de aluminio como un reemplazo para el procesamiento de cadmio en la industria aeronáutica.

Se profundiza en los recubrimientos electrolíticos basados en cadmio, repasando sus propiedades, aplicaciones, su toxicidad y más importante aún, la sustitución hará una importante contribución a la reducción de la producción de residuos peligrosos.

Estas técnicas permiten realizar recubrimientos en una cámara, sin tener emisiones al aire ni al agua, lo cual lo hace atractivo, llegando a la conclusión el reemplazo de recubrimientos electrolíticos, por nuevos recubrimientos resistentes a la corrosión y manteniendo las mismas propiedades del cadmio.

Es importante el estudio de los distintos recubrimientos alternativos, por técnicas, físicas, electroquímicas y microscópicas, validando la metodología a seguir por medio del cumplimiento de las normas aeronáuticas en piezas de trenes de aterrizaje.

Posteriormente se Implementará esta metodología, con la técnica que sea la más apta para el recubrimiento en la industria aeronáutica, para su evaluación y análisis fisicoquímicos en las diferentes etapas del proceso.

## **Justificación**

Los recubrimientos de Cadmio se realizan mediante procesos de electrodeposición. Estos recubrimientos llevan etapas de preparación de superficies, para luego pasar por baños de desengrase, activado y finalmente el baño de recubrimiento, cada uno con sus respectivos enjuagues. Todo el proceso lleva un tiempo muy largo, además de los controles propios de cada solución como conductividad, temperatura, concentraciones y la aplicación de una corriente para realizar el depósito.

Este recubrimiento debido a su toxicidad, ya está prohibido utilizarlo y debe salir del mercado. En razón de esto se busca implementar un recubrimiento de sustitución, por lo que se propone utilizar el Aluminio por vía seca. Este método ya se utiliza en otras áreas de aplicación como la automotriz, sin embargo, en la industria aeronáutica no se ha utilizado dicho recubrimiento.

Por ello se propone estudiar y caracterizar nuevos recubrimientos de Aluminio para componentes aeronáuticos por vía seca. Estas técnicas permitirán realizar los recubrimientos en cámaras al vacío, sin tener emisiones al aire ni al agua, lo cual lo hace atractivo, para su aplicación. Desde el punto de vista por sus propiedades, se necesita caracterizar y validar los recubrimientos de acuerdo a las especificaciones de la industria aeronáutica.

## **Hipótesis**

Es posible la obtención de recubrimientos de capas delgadas a base de aluminio, mediante técnicas de deposición en fase vapor (CVD, PVD e IVD), conservando las propiedades de adherencia, espesor, acabado, resistencia a la corrosión similar a la del cadmio y la validación por normas aeronáuticas, lo que nos dará recubrimientos alternativos para la sustitución en la industria.

## **Objetivo general**

Desarrollar recubrimientos de Al, por medio de técnicas de deposición en fase vapor, como alternativas de sustitución para los recubrimientos de cadmio, en piezas de trenes de aterrizaje para la industria aeronáutica.

## **Objetivos específicos**

- Obtener recubrimientos a base aluminio mediante las técnicas (PVD, CVD e IVD), que puedan usarse para la sustitución de cadmio.
- Optimizar la obtención de recubrimientos de base aluminio mediante las técnicas (PVD, CVD e IVD).
- Caracterizar los recubrimientos a base de aluminio mediante técnicas electroquímicas, ópticas y fisicoquímicas
- Realizar análisis fisicoquímicos en las diferentes etapas de los procesos de vapor deposición, para la determinación de la técnica adecuada para su implementación.
- Validar la metodología a seguir por medio de las normas aeronáuticas en piezas de trenes de aterrizaje.
- Implementar la metodología del proceso que se adecue a las normas aeronáuticas, para el recubrimiento en la industria del mismo sector.

# Metodología

a)

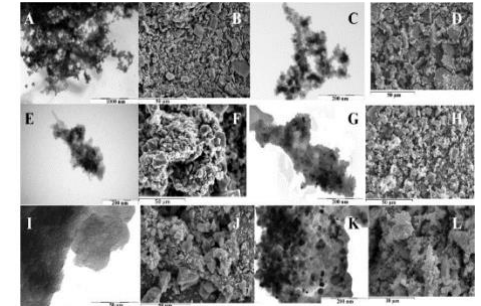
Recubrimientos de cadmio

bujes para trenes de aterrizaje



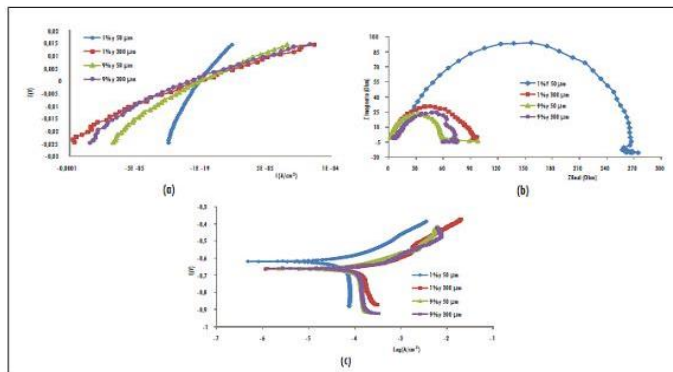
Evaluación morfológica

- EDS
- SEM
- Metalografía óptica
- XRD
- Análisis por cámara de niebla salina
- Perfilometría
- Pruebas de adherencia
- Pruebas de impacto



Evaluación electroquímica

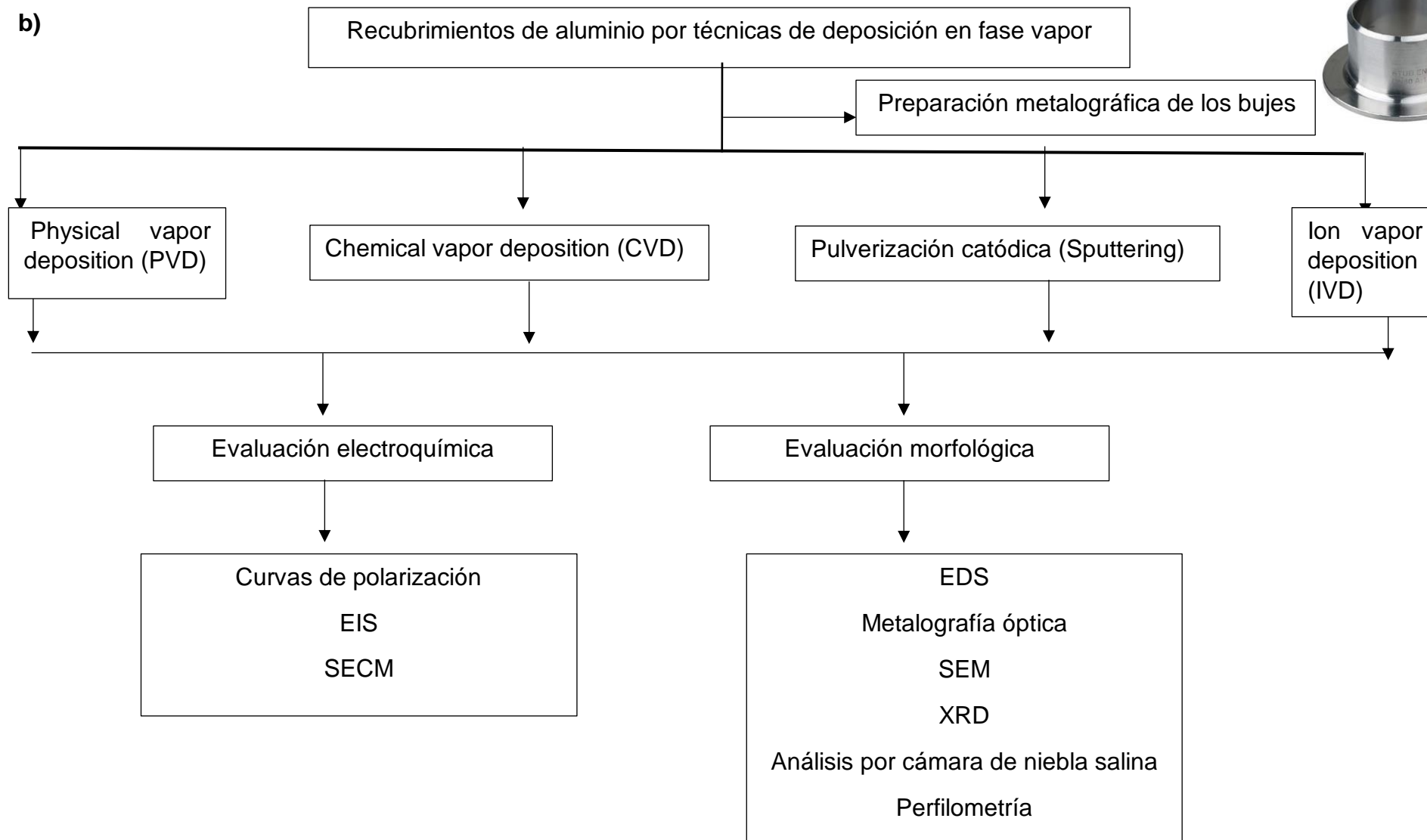
- Curvas de polarización
- Espectroscopia electroquímica de impedancia
- Microscopio electroquímico de barrido (SECM)



- Estudio del estado del arte (búsqueda de referencias bibliográficas).
- Estudio de las normas aeronáuticas para recubrimientos a base de cadmio.



b)



# **CAPÍTULO I.**

## **Fundamentos generales y características de los procesos de deposición en fase vapor**



# Capítulo I: Fundamentos generales y características de los procesos de deposición en fase vapor

## 1.1 Corrosión en la industria aeronáutica

### 1.1.1 Bujes para trenes de aterrizaje

En la industria aeronáutica la corrosión ha constituido un serio problema para las estructuras de las aeronaves y elementos de a bordo, siendo muy dispares las evaluaciones por distintos autores de los costes derivados de la detección de la corrosión y de la restauración de los daños producidos por la misma (desde cifras del orden de 100 millones de dólares/año a más de 1000 millones/año).

Esta diferencia espectacular de cifras no es de extrañar, ya que son raros los análisis detallados dados los tipos de acciones específicos y la variedad de campos operacionales conocidos. En todo caso, en aviación quizás más que en otras industrias, el interés de la corrosión debe estar dirigido a métodos de detenerla completamente, pues un grado de corrosión tolerable en diversas estructuras y mecanismos, aún con elevado factor de seguridad en diseño, puede ser intolerable en aeronáutica. Al ser inevitable la corrosión, en la lucha contra la misma ha de conjugarse armónicamente el desarrollo de métodos eficaces de protección y el de métodos de mantenimiento de los productos protectores [1].

Entre las zonas del avión propicias a la corrosión están los elementos del tren de aterrizaje (figura 1.1). Quizás son los más problemáticos porque están expuestos a lodos, sales abrasivas, en las operaciones de despegue y aterrizaje, además quedan abiertos a la acción ambiental cuando el avión está estacionado, contando con piezas de gran complejidad y de difícil protección. La limpieza, lubricación y retoques de pintura son las medidas de mantenimiento más prudentes [2].



**Figura 1.1** Tren de aterrizaje.

## 1.2 Recubrimientos de cadmio

El cadmio es un metal blando de color blanco-azulado. Es conocido no sólo por ser peligroso como consecuencia de su elevada toxicidad y capacidad de acumulación en la cadena alimentaria, sino también debido a su amplia distribución derivada de sus numerosas aplicaciones industriales, entre ellas la protección de los materiales, principalmente hierro o acero, frente a la corrosión ambiental en prácticamente todas las industrias, incluida la aeronáutica [4].

El cadmio fue descubierto en 1817 por Strohmeyer, pero no fue usado comercialmente hasta finales del siglo XIX. La primera aplicación del cadmio, principalmente en la forma de sulfuro, fue en pigmentos de pintura. También se empleó en cantidades menores en amalgamas dentales a principios de los años 1900. Durante la primera Guerra Mundial, el cadmio fue utilizado como un sustituto del Zn. Ya desde la segunda Guerra Mundial, casi todo el cadmio se ha destinado a estas cinco aplicaciones: pilas, pigmentos, aleaciones, galvanoplastia, recubrimientos, y estabilizadores para plásticos. Sin embargo, todos estos usos, excepto en pilas, disminuyeron radicalmente a finales del siglo XX. Su uso en galvanoplastia y como recubrimiento supuso más de la mitad del consumo de cadmio en 1960 pero cayó a aproximadamente el 8 % hacia el año 2000. Los pigmentos de cadmio supusieron un 20 % al 30 % del consumo de cadmio entre 1970 y 1990 pero también disminuyó a aproximadamente al 12 % hacia el 2000. Entre 1970 y 2000, el empleo del cadmio en estabilizadores se disminuyó del 23 % al 4 %, y su empleo en aleaciones del 8 % al 1%. Al contrario, el empleo del cadmio en pilas creció del 8 % en 1970 al 75 % en 2005 [5].

El cadmio es un elemento poco abundante en la naturaleza, que no se encuentra en su estado puro, sino que se obtiene como subproducto de la minería y de la extracción de zinc, cobre, plomo y su producción depende de la demanda de estos minerales [6].

El reciclado esta también una fuente importante. Los Estados Unidos comenzaron la producción comercial del cadmio en 1907 convirtiéndose en el líder mundial de producción de cadmio desde 1917 hasta finales de 1960. La producción de cadmio estadounidense alcanzó su punto máximo en 1969, en 5,737 toneladas métricas (5.5 millones de kilogramos) [7]. En 2002, los Estados Unidos eran el séptimo productor más grande de cadmio, con aproximadamente el 4 % de la producción mundial. Tanto su producción como su consumo han disminuido en las últimas décadas, debido a su

toxicidad y a su impacto en la salud (se trata de un reconocido elemento cancerígeno) y en el medioambiente.

Como se ha visto al principio de este apartado, una de las aplicaciones del cadmio es como recubrimiento, con el que se busca tres usos principales:

- Aportar resistencia a la corrosión a los componentes,
- Aportar adecuada lubricidad para pasadores roscados, y
- Aportar resistencia a la corrosión-oxidación y conductividad a conectores eléctricos.

Los recubrimientos de cadmio son ampliamente utilizados en la protección de componentes destinados al sector aeronáutico y aeroespacial, debido a las excelentes propiedades de resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica, lubricación y soldabilidad, que proporcionan a los sustratos férricos (aceros de media y alta resistencia). Los recubrimientos de cadmio son de poco espesor ( $< 25 \mu\text{m}$ ) y dúctiles de modo que permanecen adheridos bajo espesor [8], y sus productos de corrosión son de bajo volumen y no aumentan el aislamiento eléctrico de los conectores eléctricos.

Los componentes aeronáuticos, durante su vida útil, ya sea debido a agentes atmosféricos o al propio desgaste por uso, pueden sufrir alteraciones y deterioros en las capas protectoras. Ante este hecho, cabría la solución de desmontar la pieza dañada y sustituirla por una nueva. Sin embargo, en la mayoría de los casos esto no es posible, bien sea por las grandes dimensiones de las piezas o bien porque el desmontaje de las mismas es prácticamente imposible. Es por tanto necesario, que el tratamiento de dichos componentes se realice mediante un depósito selectivo de recubrimientos. Ello representa la aplicación de un método sencillo, eficaz y de bajo coste.

En el campo aeronáutico, los recubrimientos de cadmio han demostrado ser los más efectivos para prevenir la corrosión cuando se aplican sobre pasadores roscados, tornillos, conectores y algunos componentes de trenes de aterrizaje.

Los beneficios asociados a los recubrimientos de cadmio se fundamentan en la buena resistencia a la fatiga, baja fragilización, buen acabado, buena adherencia, homogeneidad de los recubrimientos y en la alta protección frente a la corrosión. El cadmio actúa como ánodo de sacrificio dando lugar a productos de corrosión poco voluminosos y compactos que no generan variaciones dimensionales, y presenta, además, una buena soldabilidad y apariencia atractiva. El cadmio tiene también una

baja impedancia, por lo que otra de sus aplicaciones es para la protección de conectores.

### 1.2.1 Ventajas y desventajas del cadmio

*Tabla 1.1 Ventajas y desventajas del cadmio.*

VENTAJAS		DESVENTAJAS	
Buena resistencia a la corrosión	Toxico	Riñón	Exposición prolongada a través del aire, ocasiona cálculos renales, o bien, debilitamiento de los huesos.
Lubricidad intrínseca (resistencia a la fricción)		Pulmón	Ocasiona efisema, cáncer pulmonar.
Buen acabado superficial		Sistema circulatorio	Presión arterial alta.
Tiempo de vida de 10 años en condiciones normales		Sistema reproductivo	Afecta en el desarrollo y la reproducción en animales.
Actua como ánodo de sacrificio en la corrosión, dando protección al sustrato.	Fragilización del titanio		
Galvánicamente compatible con aleaciones de aluminio	Fragilización de aceros a elevada temperatura		
Fácil de soldar	Fragilización por H <sub>2</sub> en procesos de electrodeposición		
Recubrimientos reparables In situ si es necesario.			

### 1.2.2 Alternativas al cadmio

Antes de examinar las posibles alternativas a los recubrimientos de cadmio veremos las propiedades y requisitos que deben cumplir los recubrimientos alternativos, además de ser no ser dañinos para el medioambiente y la salud [9]:

- ✓ Ser compatible con los materiales del sustrato y fluidos durante el servicio
- ✓ Protección galvánica y resistencia a la corrosión
- ✓ No provocar fragilización por hidrógeno de los aceros de alta resistencia y soportar las cargas por fatiga.
- ✓ Buena conductividad eléctrica según la aplicación.
- ✓ Adecuada lubricidad para las piezas de unión o pasadores que se deslizan.

- ✓ Que se puedan pintar cuando sea requerido.

Durante los últimos 10 años se han evaluado numerosos candidatos para reemplazar el cadmio, pero no ha surgido ninguno sólo como único candidato, sobre todo en el caso de los aceros de alta resistencia que son susceptibles a la fragilización por hidrógeno sufriendo daños durante el servicio. Los recubrimientos candidatos a reemplazar el cadmio incluyen, entre otros, Al-Mn galvanizado, aleaciones Zn-Ni y Sn-Zn, compuestos de polímero con partículas metálicas en su matriz, nuevas aleaciones de acero inoxidable y Al galvanizado [10].

Hay limitaciones asociadas con todos estos procesos, pero los recubrimientos de Al parecen tener las mejores perspectivas para ser el elegido. El aluminio tiene algunas ventajas respecto al cadmio, como [11]:

- ✓ No es un material peligroso; no presenta ningún riesgo para el medioambiente, la salud, o seguridad de los trabajadores.
- ✓ Presenta buena resistencia a la corrosión.
- ✓ Proporciona la protección galvánica o de sacrificio.
- ✓ Buena resistencia química a fluidos y/o productos químicos empleados en os aviones.
- ✓ Resiste grandes procesados y altas temperaturas de funcionamiento.
- ✓ Su presión de vapor es inferior a la del cadmio, lo cual es necesario para aplicaciones aeroespaciales.
- ✓ Es la alternativa Aceptable bajo la norma MIL-DTL-83488 (la especificación militar para Cd y Al-IVD).

Hasta el momento los únicos candidatos que han sido aprobados o utilizados para unos pocos usos de las Fuerzas Aéreas son:

- Aluminio depositado mediante una deposición física en fase vapor ("*Ion Vapour Deposition* (IVD)", que necesita tratamientos posteriores (como proyección con perla de vidrio y/o tratamiento químico de conversión, pero que contiene cromo) para mejorar la resistencia a la corrosión y la adherencia de la pintura, para trenes de aterrizaje, etc.,
- Electrodeposición de aluminio sobre conectores o contactos eléctricos, pero que actualmente sólo puede cubrir pequeñas zonas y además puede requerir pos tratamientos.

### 1.3 Recubrimientos de aluminio

El aluminio puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes, y de fácil formación para muchos procesos de metalistería; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso [12].

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la Tierra y en la Luna, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de minerales de alúmino silicato. Cuando estos minerales se disuelven, según las condiciones químicas, es posible precipitar el aluminio en forma de arcillas minerales, hidróxidos de aluminio o ambos. En esas condiciones se forman las bauxitas que sirven de materia prima fundamental en la producción de aluminio.

El aluminio es un metal plateado con una densidad de  $2.70 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  ( $1.56 \text{ oz/in}^3$  a  $68^\circ\text{F}$ ). El que existe en la naturaleza consta de un solo isótopo,  $^{27}_{13}\text{Al}$ . El aluminio cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras, con lados de longitud de  $4.0495 \text{ angstroms}$ . ( $0.40495 \text{ nanómetros}$ ). El aluminio se conoce por su alta conductividad eléctrica y térmica, lo mismo que por su gran reflectividad [13].

La configuración electrónica del elemento es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . El aluminio muestra una valencia de 3+ en todos sus compuestos, exceptuadas unas cuantas especies monovalentes y divalentes gaseosas a altas temperaturas [13].

El aluminio es estable al aire y resistente a la corrosión por el agua de mar, a muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto se debe a la protección del metal por una capa impenetrable de óxido. A una pureza superior al 99.95%, resiste el ataque de la mayor parte de los ácidos, pero se disuelve en agua regia. Su capa de óxido se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida [13].

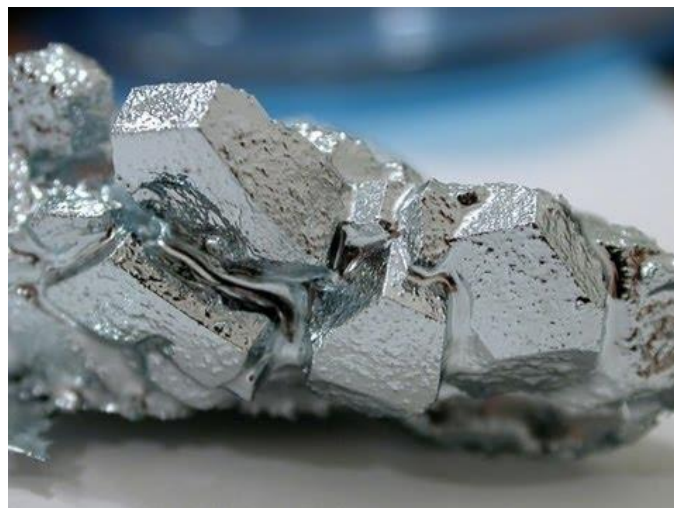
El aluminio es anfótero y puede reaccionar con ácidos minerales para formar sales solubles con desprendimiento de hidrógeno.

A temperaturas altas, reduce muchos compuestos que contienen oxígeno, sobre todo los óxidos metálicos. Estas reacciones se aprovechan en la manufactura de ciertos metales y aleaciones.

Su aplicación en la construcción representa el mercado más grande de la industria del aluminio. Millares de casas emplean el aluminio en puertas, cerraduras, ventanas, pantallas, boquillas y canales de desagüe. El aluminio es también uno de los productos más importantes en la construcción industrial. El transporte constituye el segundo gran mercado. Muchos aviones comerciales y militares están hechos casi en su totalidad de aluminio. En los automóviles, el aluminio aparece en interiores y exteriores como molduras, parrillas, llantas (rines), acondicionadores de aire, transmisiones automáticas y algunos radiadores, bloques de motor y paneles de carrocería. Se encuentra también en carrocerías, transporte rápido sobre rieles, ruedas formadas para camiones, vagones, contenedores de carga y señales de carretera, división de carriles y alumbrado. En la industria aeroespacial, el aluminio también se encuentra en motores de aviones, estructuras, cubiertas y trenes de aterrizaje e interiores; a menudo cerca de 80% del peso del avión es de aluminio. La industria de empaques para alimentos es un mercado en crecimiento rápido [14].

En las aplicaciones eléctricas, los alambres y cables de aluminio son los productos principales. Se encuentra en el hogar en forma de utensilios de cocina, papel de aluminio, herramientas, aparatos portátiles, acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, y en equipo deportivo como esquís y raquetas de tenis.

Existen cientos de aplicaciones químicas del aluminio y sus compuestos. El aluminio en polvo se usa en pinturas, combustible para cohetes y explosivos y como reductor químico [15].



**Figura 1. 2** Mineral de aluminio silicato.

### 1.3.1 Ventajas y desventajas del aluminio

*Tabla 1. 2 Ventajas y desventajas del aluminio.*

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<b>Alta resistencia al peso.</b>	Puede corroer y formar un óxido blanco, a menos que tenga un acabado anodizado.
<b>Facilidad de reciclaje.</b>	
<b>Interesantes propiedades criogénicas. Las aleaciones de aluminio no se fragilizan a bajas temperaturas y se vuelven aún más fuertes a medida que disminuye la temperatura sin pérdidas significativas de ductilidad.</b>	El aluminio puro tiene una baja resistencia a la tracción
<b>Resistencia a la corrosión en ambientes naturales</b>	
<b>Las aleaciones de aluminio son las más fáciles de todos los metales para formar y mecanizar.</b>	
<b>Alta conductividad eléctrica y térmica.</b>	

### 1.3.2 Métodos para la obtención de recubrimientos de aluminio

Uno de los primeros recubrimientos que se plantearon para reemplazar el cadmio, especialmente en los pasadores aeroespaciales, fueron los recubrimientos de aluminio depositados por la técnicas de deposición en fase vapor. Estas técnicas requieren cámaras de vacío en las que se evapora Al mediante calentamiento de alambres por resistencia eléctrica. Los procesos por deposición en fase vapor son un procesos relativamente costosos. Los recubrimientos resultantes deben ser poroso y deben ser densificados por proyección con perla de vidrio (en inglés “shot peening”) para mejorar su resistencia a la corrosión.

Por otro lado, las técnicas de deposición en fase vapor de aluminio permite realizar fácilmente los recubrimientos en cámaras al vacío sin emisiones al aire ni al agua, lo cual lo hace atractivo, desde el punto de vista ambiental y facilidad de aplicación. Estos procesos ya se trabajan en varios países, se encuentran más de 70



instalaciones en todo el mundo, incluidas las instalaciones en Japón, Europa, Australia, Canadá y los EU. Sin embargo, en México no se han encontrado instalaciones que se dediquen a realizar este tipo de recubrimientos. Estos recubrimientos se emplean tanto en la industria automotriz como aeronáutica. Existen empresas que realizan el proceso de metalizado, sin embargo, para la industria aeronáutica en particular, no cumplen con los requisitos de sus aplicaciones [16].

#### **1.4 Técnicas de deposición en fase vapor**

La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido en primer lugar a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiese tenido lugar sin el desarrollo de unos nuevos procesos de deposición de películas, mediante las cuales se consiguen obtener unas láminas de muy alta calidad y excelentes características. Otro factor beneficioso lo constituye el mayor y mejor conocimiento de la física y de la química de las películas, superficies, interfaces y microestructuras, apoyado también por el avance en instrumentación analítica [16]. La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos en estado sólido, basados todos ellos en materiales cuya estructura se conforma por deposición en película delgada. Un excelente ejemplo lo constituye la fabricación de dispositivos semiconductores, una industria totalmente dependiente de la formación de películas delgadas en estado sólido de una gran variedad de materiales obtenidas mediante un proceso de deposición tanto en fase gaseosa como en fase sólida, líquida o vapor.

##### **1.4.1 Clasificación de las técnicas por deposición en fase vapor**

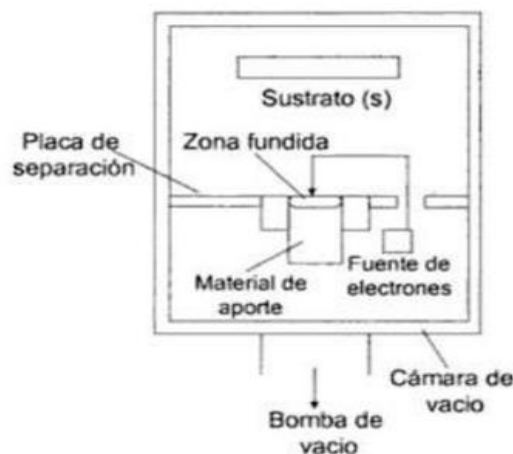
Es necesario tener en cuenta el rango de espesores que se obtienen con cada tipo de técnica. Según su valor estaremos ante una técnica de película delgada o gruesa. Por ello, y como criterio más generalizado, se consideran valores de espesor  $\leq 1 \mu\text{m}$  incluidos en la denominación de lámina delgada, y va disminuyendo a medida que se produce el avance de la tecnología [17].

Básicamente las tecnologías de las deposiciones son o puramente físicas o puramente químicas. No obstante, hay un gran abanico de procesos basados en

descargas luminiscentes y sputtering que no se pueden considerar puramente físicos o químicos si no que, al intervenir en ellos procesos químicos como físicos, estos se combinan entre si dando lugar a métodos físico-químicos de deposición.

#### a) Métodos físicos

El proceso consiste en generar un vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente (esta etapa puede llevarse a cabo de dos formas: evaporar un óxido (como por ejemplo  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ), o evaporar un material en presencia de oxígeno obteniéndose láminas deficientes de oxígeno en el caso de partir de óxidos)". El vapor generado es transportado desde la fuente hasta la superficie del sustrato provocando una condensación del vapor, y, por consiguiente, formando una película sólida sobre la superficie del sustrato [18].



**Figura 1. 3** Técnica de deposición por evaporación

Tal como se muestra en la figura 1.3, se puede observar que el vapor se produce a partir del material seleccionado para el depósito ubicando en una fuente que se calienta por diversos métodos: resistencia, inducción, arco eléctrico, proyección de electrones o laser. Se requiere realizar el vacío de la cámara al nivel de  $10^{-3}$  a  $10^{-8}$  Pa.

Un ejemplo de este tipo de tecnología es el PVD (por sus siglas en inglés "physical vapor deposition"), está basada en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada, el proceso se hace en vacío o en atmósfera controlada con objeto de evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire [19].

Las técnicas de PVD se pueden dividir en aquellas en que las que la evaporización se inicia por calentamiento y en las que el vapor se obtiene mediante bombardeo del

material sólido a depositar con partículas. En muchos casos las variantes de la obtención de recubrimiento por PVD se confunden o se asocian a una sola, aunque son distintas, en la siguiente tabla se puede apreciar las diferencias mencionadas.

**Tabla 1. 3** Comparación de técnicas utilizando el proceso de evaporización

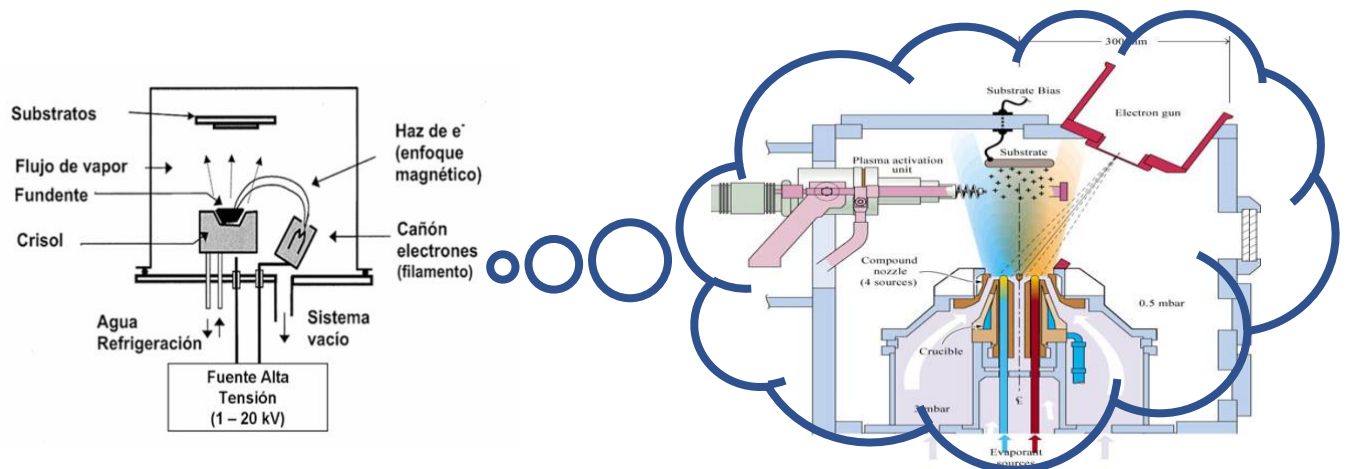
<b>Método de evaporización</b>		
<b>Ion plating</b>	<b>Evaporación por arco</b>	<b>Sputtering</b>
Se produce por calentamiento de un haz de electrones sobre un crisol conteniendo el metal.	Se produce por efecto de un arco eléctrico que se desplaza sobre el metal (cátodo).	Se consigue por bombardeo sobre el material metálico o cerámico, mediante un haz de iones de gas inerte (Ar).
Se emplea en recubrimientos duros para resistencia al desgaste.		
Se utilizan para disminuir el coeficiente de fricción a valores inferiores a 0.1.		

Otra técnica que se basa en este principio es IVD (ion vapor deposición) se usa para la aplicación de revestimientos de aluminio y otras aleaciones a varios sustratos.

Para evitar la contaminación de la capa de aluminio puro a partir de oxígeno y vapor de agua en la atmósfera, el revestimiento de aluminio se aplica a los sustratos en el vacío. Además, al operar en el vacío, el punto de ebullición de aluminio se reduce a partir de su punto de ebullición atmosférico.

En este proceso, el sustrato o pieza que se está recubierta de aluminio, es el cátodo de un sistema de alto voltaje. Un potencial negativo de 500 a 1500 voltios de corriente continua se aplica en este, posteriormente el gas argón en la cámara se ioniza y crea una descarga luminiscente alrededor de las partes, a bombardear con iones de carga positiva. Este bombardeo de iones de la superficie de la pieza actúa como una operación de limpieza final antes del recubrimiento (como se muestra en la figura 1.4).

Los sistemas de barco evaporador (cámara de vacío), se calientan y continuamente alimentan con alambre de aluminio, este se evapora y pasa a través de la descarga luminiscente donde se combina con argón ionizado y se transporta a la pieza. El material precursor solido es bombardeado con un haz de electrones, estos son transportados a la cámara donde se depositará en el sustrato [19].

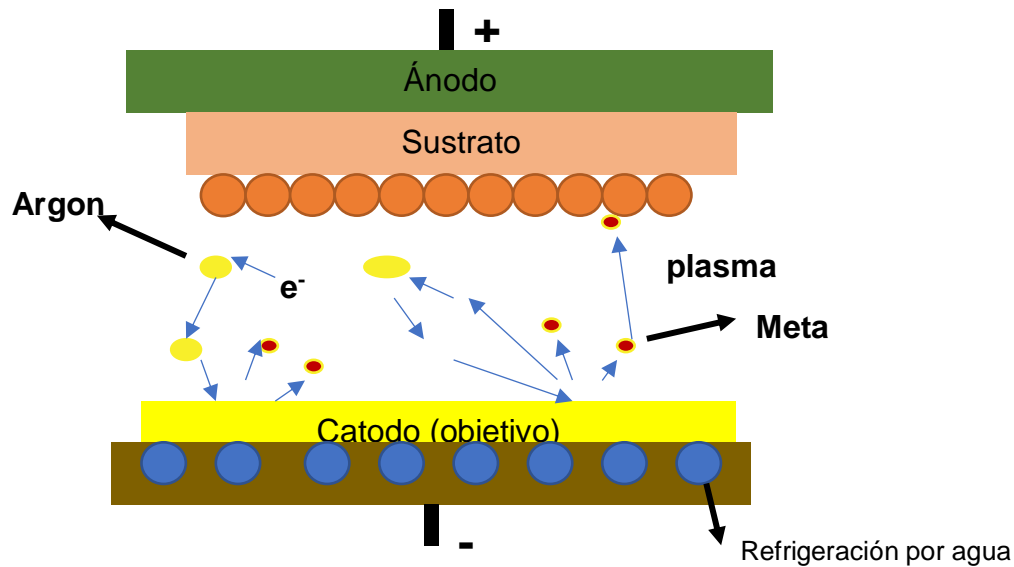


**Figura 1. 4** Técnica de Ion Vapor Deposition (IVD).

#### b) Métodos Físicoquímicos

Son procesos en los que se producen la vaporización de los átomos de un material solido denominado blanco mediante el bombardeo de este por iones energéticos. Un ejemplo de este método es el "sputtering" (pulverización catódica).

La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones. Se puede pensar en el proceso como una partida de billar a nivel atómico, con los iones (bola blanca) golpeando una agrupación de átomos densamente empaquetados (bolas de billar). Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización ("spotter yield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido [20].



**Figura 1. 5 Método de Sputtering.**

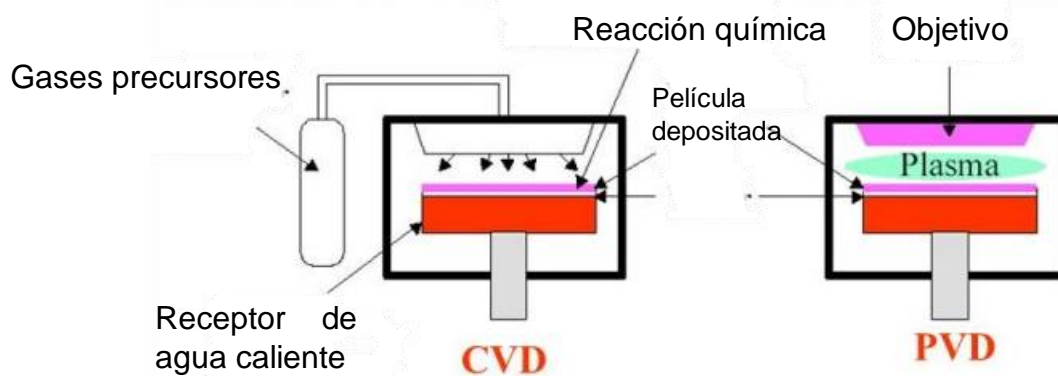
El «sputtering» se caracteriza por el cociente entre el número de átomos o moléculas que se emiten por el número de iones incidentes, cociente que se conoce como rendimiento de «sputtering». Este es un parámetro que depende de la energía de los iones incidentes, el ángulo de incidencia de las partículas que bombardean, las masas relativas de átomos e iones, la orientación cristalográfica y estructura del blanco y del sustrato, y la morfología superficial, material del blanco y presión de «sputtering» en menor medida, como se muestra en la figura 1.5. Otro parámetro importante del proceso es la velocidad de «sputtering», que depende fuertemente de la presión del gas, tipo de gas, tipo de blanco y densidad de corriente.

### c) Métodos químicos en fase gaseosa

Se basa en la reacción de una mezcla de gases químicos, para dar lugar a un producto sólido, generalmente en forma de recubrimiento sobre un sustrato, aunque también es posible obtener el material en forma de polvo. La diferencia con las denominadas técnicas de tipo físico es que no hay reacción química y las capas se obtienen directamente por condensación en vacío de los vapores procedentes de un material sólido que es calentado hasta la fusión o bombardeado con partículas suficientemente energéticas.

La deposición química en fase vapor se basa en el desplazamiento de un equilibrio químico entre una fase gaseosa y una fuente sólida, la cual formará la película depositada, en forma de capa delgada.

Los parámetros del proceso, como son la presión parcial del precursor, temperatura superficial, rangos de los componentes, flujo del gas, geometría del reactor, deben de ser optimizados para obtener deposiciones de gran calidad y a la adecuada velocidad. La reacción puede ocurrir en fase gaseosa (descomposición homogénea) o bien en la interface sólido-gas (descomposición heterogénea), aunque en el primer caso conduce a la formación de polvo que impide alcanzar una elevada adherencia de las películas [21].



**Figura 1. 6** Comparación de las técnicas por fase vapor química y física.

#### 1.4.2 Aplicación de las diferentes técnicas

Las ventajas importantes de los revestimientos de aluminio, sobre cualquier superficie son: que no es tóxico y seguro de aplicar. Esto asegura que el usuario tenga un recubrimiento ambientalmente seguro. Además, dado que no hay problemas de la contaminación o residuos de eliminación resultantes del uso del proceso, las fuentes para el recubrimiento son libres de los requisitos de control de la contaminación restrictiva y costosa [21].

Otras de las aplicaciones son los acabados, tales como pinturas, selladores y lubricantes mejorar el rendimiento de la capa de base subyacente. Por ejemplo, capas de acabado se utilizan para mejorar resistencia a la corrosión, mejorar la resistencia a la erosión, o cambiar el coeficiente de fricción de un sistema de acabado. La aplicación y el funcionamiento con éxito de cualquier capa de acabado depende de las cualidades de capa base como la cobertura, la uniformidad y la adherencia.

Las técnicas de fase vapor caracterizan por una excelente adhesión, cobertura y uniformidad. Estas se pueden utilizar en aplicaciones donde las temperaturas de servicio son considerablemente más altas que el permitido para el cadmio. Alcanzando temperaturas de hasta 925 F, sin efectos adversos. No hay preocupación por los problemas de fragilización como es el caso de cadmio sobre aceros de alta resistencia por encima de 450 F [21].

### **1.4.3 Propiedades ópticas**

La reflectancia del aluminio es la segunda después de la plata, propiedad que se aprovecha en muchas aplicaciones. En los espejos se requiere un alto grado de reflectancia especular, al igual que en las películas de Al que se emplean para decorar. Otro ejemplo de aplicación es en los discos compactos en los cuales la información del empaquetado hace uso de la reflectancia de las películas de aluminio sobre el policarbonato.

Algunas aplicaciones, como es la de los cristales tintados, aprovechan otra propiedad de la película de Al. Utilizan la absorbancia de la película de metal muy fina (10 nm) para reducir la entrada de luz a través de la ventana, especialmente en la región infrarrojo [22].

Otras aplicaciones emplean recubrimientos de Al de mayor espesor sobre fibras para incrementar las propiedades de aislamiento térmico del producto.

### **1.4.4 Adherencia**

Una fuerte adherencia de la capa metálica a cualquier tipo de material, ya sea polímero, cerámico o semiconductor, es crítica para el desarrollo y tiempo de vida del producto. Esta situación es particularmente importante en muchas aplicaciones de polímeros debido a la flexibilidad del sustrato.

A nivel microscópico, la adherencia puede atribuirse a enlaces químicos entre las dos superficies y también a efectos mecánicos. La interacción entre dos superficies desde el punto de vista atómico puede atribuirse exclusivamente a enlaces químicos formados en la interface. Estas interacciones pueden ser del tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno, atracciones bipolares, iónicas, y/o enlaces covalentes, dependiendo de la naturaleza química de las dos superficies. Las superficies reales presentan una topología más compleja, y una buena adherencia abarca una cierta

cantidad de ajustes conformacionales entre los dos materiales. La separación de las interfaces no requiere solamente la ruptura de enlaces químicos, también tiene que superar la resistencia al cambio de forma de los materiales localizados en la interfase [21].

Las películas de Al generalmente se adhieren bien a Si, SiO<sub>2</sub>, otros metales y algunos polímeros. Los polímeros no funcionales, como el polietileno, a menudo requieren pretratamientos superficiales para aumentar la adherencia. Estos tratamientos generalmente originan la oxidación parcial de la superficie permitiendo un enlace más fuerte al aluminio [22].

#### 1.4.5 Corrosión y oxidación

El avance tecnológico obliga a trabajar a los materiales en condiciones cada vez más extremas y agresivas (desgaste, corrosión, oxidación, fatiga), por lo que la búsqueda de nuevos materiales capaces de resistir tales condiciones es una exigencia para el desarrollo tecnológico. De entre las diferentes técnicas de modificación superficial, los procesos de fase vapor permiten generar recubrimientos protectores contra la oxidación, la corrosión medioambiental y resistentes a altas temperaturas.

#### 1.4.6 Ventajas y desventajas de las técnicas de deposición en fase vapor.

*Tabla 1. 4 Ventajas y desventajas de las técnicas en fase vapor.*

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<b>Gran capacidad de penetración</b>	Cuando se requieren altas temperaturas al consumo de energía puede ser muy alto, lo cual supone un incremento del coste de operación
<b>Proceso versátil</b>	Requerimiento de precursores con alta precisión de vapor, los cuales son a menudo peligrosos y a veces extremadamente tóxicos
<b>Recubrimiento de gran pureza y de elevada densidad</b>	Los subproductos de estos precursores son también tóxicos y deben ser neutralizados, lo cual supone un incremento del coste de operación.
<b>Se puede adaptar a producciones de gran escala</b>	La eficiencia del proceso (cantidad de recubrimiento obtenido relativa a la cantidad de precursor empleado) puede ser baja con lo que los costes de operación aumentan.
<b>Producción de capa uniformes, con una adhesión media a unas velocidades de deposición elevadas y fácilmente reproducibles</b>	
<b>La velocidad de deposición puede controlarse fácilmente</b>	



Existen numerosas industrias que operan con materiales metálicos susceptibles de ser atacados o deteriorados por agentes agresivos. El coste asociado a la rehabilitación de estas estructuras, así como el mantenimiento global sostenible son los que fuerzan a estas industrias a invertir en el desarrollo de materiales y sistemas de protección que minimicen este coste. Por lo tanto, todas aquellas investigaciones encaminadas a ampliar la vida útil de un material tienen plena justificación, y los empeños para conseguirlo conllevan una mejora general de la economía. Una importante vía de investigación es la que se orienta hacia el desarrollo y estudio de recubrimientos protectores que permitan aumentar el tiempo de uso de los diferentes materiales. [23]

Este trabajo de investigación se va centrar en las técnicas para la generación de recubrimientos de capa delgada. La deposición en fase vapor son procesos muy versátiles empleados para la producción de recubrimientos, polvos, fibras y componentes monolíticos. Estas tecnologías son en la actualidad un factor esencial en la producción de semiconductores, compuestos electrónicos, en recubrimientos de herramientas, cojinetes, en partes resistentes al desgaste, en aplicaciones ópticas, opto-electrónicas y de corrosión.

Los recubrimientos electrolíticos basados en cadmio han representado en la industria aeronáutica, un papel clave en el tratamiento del acero contra la corrosión. Este tipo de tratamientos de sacrificio se usa principalmente en componentes estructurales, remaches y conectores eléctricos, dotando al acero de una alta protección frente a la corrosión, conductividad, auto lubricación y soldabilidad, y manteniendo su alta resistencia. Sin embargo, son bien conocidos su alta toxicidad y su impacto en el medio ambiente. Por ello, su sustitución ha sido completa en todas las industrias a excepción de la aeronáutica, ya que, en ésta, las exigencias de seguridad no han podido ser aún satisfechas mediante los sustitutivos planteados hasta el momento.

Para el caso de trenes de aterrizaje se pretende que las piezas tengan una notable resistencia a la corrosión, por cambios climáticos, o la zona donde se encuentre.

### **1.5 Influencia de las variables de los procesos por deposición en fase vapor**

Los principales parámetros de los procesos de deposición en fase vapor, como la temperatura, la presión, la concentración del gas de reactante y el flujo total de gas, requieren una monitorización y control. Estos procesos tienen lugar por reacciones químicas entre las que se, la oxidación, la reducción, hidrólisis o una combinación de

éstas, y pueden ser catalizadas por el sustrato. La reacción química principal determina el rango de temperaturas de operación que se requiere.

La temperatura en la cual la capa es depositada es un parámetro crítico pues controla ambos procesos, la termodinámica y la cinética. Se debe alcanzar y mantener la temperatura de deposición para que la reacción tenga lugar sobre el sustrato y no en la fase gaseosa, y para que dicha capa crezca con una microestructura apropiada, (tamaño de grano, forma, etc.). Pequeñas variaciones en la temperatura (por ejemplo 25 °C) puede cambiar la reacción y/o su cinética, originando un recubrimiento de baja calidad. La uniformidad del recubrimiento se verá influenciada por la capacidad de los reactivos gaseosos de alcanzar la superficie del sustrato y la temperatura a la cual la reacción es limitada por la difusión. El transporte de los reactivos gaseosos hasta la superficie de sustrato está controlado por la presión parcial de gas de reactante, la presión total del equipo, la geometría del equipo y de las piezas [24].

Se llevan a cabo al alto vacío, esto ya que, a presión atmosférica, normalmente la deposición viene controlada por la transferencia de masas, por lo que los parámetros como la temperatura de sustrato, caudales de gas, geometría del equipo y la viscosidad de gas afectan todos a los fenómenos de transporte en la capa límite, esto influye en la estructura y composición de las películas depositadas.

Para reducir la dependencia de la velocidad de crecimiento y composición de película por el fluido dinámico en el interior del equipo, muchos procesos se llevan a cabo a presiones totales de gas por debajo de 1 atm donde las reacciones químicas adquieren más importancia en la determinación de las características las películas depositadas. La presión total dentro del equipo, las presiones individuales del reactante y la recuperación de producto, todos ellos requieren un control. Existe una relación entre la cantidad del reactante gaseoso, y su flujo en el interior de la cámara y alrededor del sustrato. Por tanto, la optimización del flujo de gas del reactante hacia sustrato es crucial para alcanzar unas condiciones de deposición satisfactorias.

### **1.5.1 Temperatura**

Hay que tener en cuenta que en los procesos de deposición en fase vapor se intentan conseguir velocidades de deposición lo más elevadas posibles. En el caso de temperaturas bajas, la velocidad de deposición depende intensamente de la temperatura, ya que la velocidad de la reacción química será menor a la velocidad de difusión de los gases, por lo que controlará la etapa de reacción en la superficie. Los

gradientes de concentración en la atmósfera reactiva son pequeños cuando la velocidad de la corriente de gases es elevada, siendo la velocidad de depósito uniforme en todos los puntos de la superficie [24].

Si, por el contrario, se presentan temperaturas altas, la velocidad de la reacción química será mayor a la velocidad de difusión y entonces controlará el transporte de material [21]. La temperatura de la atmósfera gaseosa en las proximidades de la superficie, puede llegar a ser la adecuada para que se produzca la precipitación de productos no deseados sobre la superficie que se incorporen al recubrimiento. Cuando el rango de temperatura es bajo y el factor controlante de la velocidad de deposición es la propia velocidad de reacción en la superficie y el gradiente de concentración en los reactivos se minimiza. Cuando se trabaja a temperaturas bajas se consigue disminuir los cambios térmicos en el sustrato, se promueven crecimientos homogéneos y uniformes de los recubrimientos; al realizarse el proceso de forma lenta se pueden recubrir zonas de difícil acceso. Por lo tanto, debe llegarse a un compromiso y evaluar correctamente la temperatura de trabajo, de tal modo, que se consigan velocidades de deposición elevadas con crecimiento de recubrimiento homogéneo y libre de impurezas [25].

Por tanto, a elevadas temperaturas, los procesos cinéticos superficiales se hacen tan rápidos que el proceso de deposición está limitado por la difusión de la especie activa gaseosa a través de la capa límite hasta la superficie del sustrato a recubrir. Por tanto, la etapa limitante es la transferencia de masas y la velocidad de deposición depende débilmente de la temperatura. Pero a mayores temperaturas la velocidad de deposición puede disminuir debido al consumo de los reactivos y/o aumento de la velocidad de la etapa de desorción [26].

Todavía a mayores incrementos de temperatura y concentraciones del reactante, se favorecen las reacciones homogéneas de fase de gas además de la reacción heterogénea en la superficie. Esto conducirá a nucleación en la fase gaseosa e interrumpirá el crecimiento capas del recubrimiento en la superficie. Esta condición conducirá a la deposición de películas con mala adherencia, no uniformes y microestructura porosa, así como se reducirá la eficacia de deposición del recubrimiento.

### **1.5.2 Presión**

El control sobre la presión en procesos de deposición en fase vapor, es importante, pues influye tanto en la eficacia y velocidad de la reacción de deposición como en la difusión de la fase gaseosa. Para el caso de las presiones, al trabajar en valores de presión bajos, se favorece la difusión de los gases a través de la capa límite, y por tanto el control por efecto de la difusión aparece a presiones más altas. Este hecho hace posible que se puedan obtener recubrimientos homogéneos sobre piezas de geometría compleja, llevando a cabo la reacción de deposición a bajas presiones (menores a 1 Torr) con objeto de que los gases se difundan con facilidad a las regiones menos accesibles y el control de la reacción sea dado por la cinética de superficie. [27]

A baja presión, durante la deposición, la velocidad de la etapa de transferencia de masas de los precursores gaseosos es mayor que la velocidad de la reacción superficial

Mientras que, en presión atmosférica la velocidad de la transferencia de masas es más lenta que la velocidad cinética superficial.

### **1.5.3 Concentración de reactivos**

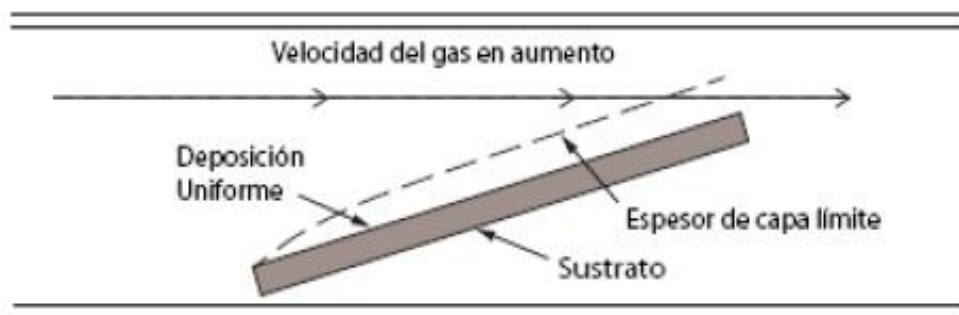
Por otro lado la concentración de reactivos también es un factor importante a tener en cuenta. Como los reactantes que se emplean están en fase gaseosa la concentración de los mismos debe ser la máxima posible. Además que la presión de vapor del gas empleado varía con el calentamiento, incluso pueden producirse condensaciones que deben considerarse en la realización del depósito, para evitarlas en la máxima extensión posible. Cuando existen en el medio de reacción gases químicamente agresivos, la concentración de éstos debe controlarse de forma importante para evitar problemas de ataque corrosivo, tanto del material base como del propio recubrimiento. En otros casos pueden producirse reacciones de precipitación que interfieran en los procesos de deposición en fase vapor. Por lo tanto, deben conjugarse

perfectamente las tres variables, concentración, temperatura y presión para que el proceso tenga la máxima eficacia posible.

#### 1.5.4 Uniformidad del recubrimiento

A continuación se puede ver el siguiente ejemplo en el que la velocidad del gas es constante y el espesor de la capa límite crece gradualmente con el avance del gas sobre la superficie (Figura 1). El agotamiento de reactantes puede originar un espesor de la capa no uniforme ya que el espesor del recubrimiento va a disminuir con la distancia [28]. Esto se puede evitar mediante:

- a) Movimientos de traslación o rotación del sustrato
- b) Mejora la mezcla del precursor mezclando los reactantes y/o invirtiendo periódicamente el flujo del gas
- c) Inclinación del sustrato (por ejemplo  $45^\circ$ ) para incrementar la velocidad del gas, y como consecuencia el espesor de la capa límite disminuirá y la velocidad de deposición será más uniforme



**Figura 1. 7** Influencia de la colocación del sustrato en la capa límite de la superficie Adherencia del recubrimiento-sustrato.

La adherencia del recubrimiento al sustrato se puede incrementar evitando:

- 1.- Contaminación sustrato (por ejemplo, una capa de óxidos debido a la oxidación del sustrato).

- 2.- Ataque sobre el sustrato de precursores que no han reaccionado corrosivos y/o subproductos para formar compuestos estables, pero débilmente consolidados en la interfaz de recubrimiento-sustrato.
- 3.- Nucleación en fase homogénea de los reactivos gaseosos que puede causar la formación de un recubrimiento débilmente adherido y polvoriento.
- 4.- Agotamiento del precursor gaseoso causando gradientes de composición en la fase gaseosa y no uniformidad en los espesores de recubrimiento.

#### **1.5.5 Uniformidad en la composición del recubrimiento**

La variación de composición a lo largo del recubrimiento conforme al paso de los reactantes se puede evitar mediante la entrada del reactante gaseoso a la cámara por pulsos.

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



## **ANEXOS**

## 1. Técnicas de caracterización fisicoquímica

### 1.1 Metalografía óptica

La metalografía es la preparación de especímenes para realizar una examinación microscópica seguida de un estudio de la microestructura en relación a las propiedades físicas, mecánicas y el método de fabricación de una aleación o material en particular. Esta técnica, como muchas otras, se complementa con otras técnicas, principalmente de microscopia y de análisis de imágenes. Los pasos primordiales de un ensayo metalográfico son: corte, montaje, desbaste, pulido, ataque químico y análisis micro estructural.

- a) **Corte de las muestras.** - se realizaron con una sierra metalográfica por disco de diamante, para no alterar las condiciones micro estructurales.
- b) **Incluido metalográfico.** – se hace con resina que mediante una resistencia que tiene el equipo, se calienta, proporcionando una pieza de fácil manejo para su posterior tratamiento.
- c) **Pulido metalográfico.** – se prepara la superficie del material, en su primera fase denominada desbaste grueso, se desbasta la superficie de la muestra con papel lija, de manera uniforme y así sucesivamente disminuyendo el tamaño de grano (120, 320, 400, 500, 600, 800, 1200, 1500 y 2000), posteriormente la etapa de pulido se ejecuta con paños colocados sobre platos giratorios, donde se deposita dispersor de diamante y posterior se pasa por un paño con pasta de diamante, esto para obtener un acabado espejo y poder observar sus propiedades morfológicas por a técnica que se necesite.
- d) **Ataque químico.** - se realizó mediante la norma ASTM E407-07 (*Standard practice for microetching metals and alloys*) con ácido nítrico, esto para poder hacer la preparación de la superficie y posterior trabajarla con la técnica correspondiente por deposición en vapor, lo que se busca es obtener una superficie porosa para un mayor anclaje del recubrimiento.
- e) **Microscopio metalográfico.** – es posible examinar una muestra con aumentos que varían desde 50x a 5000x, se siguió la norma ASTM E3-01 (*Standard practice for preparation of metallographic specimens*).

## 1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersada (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por *Scanning Electron Microscope*) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

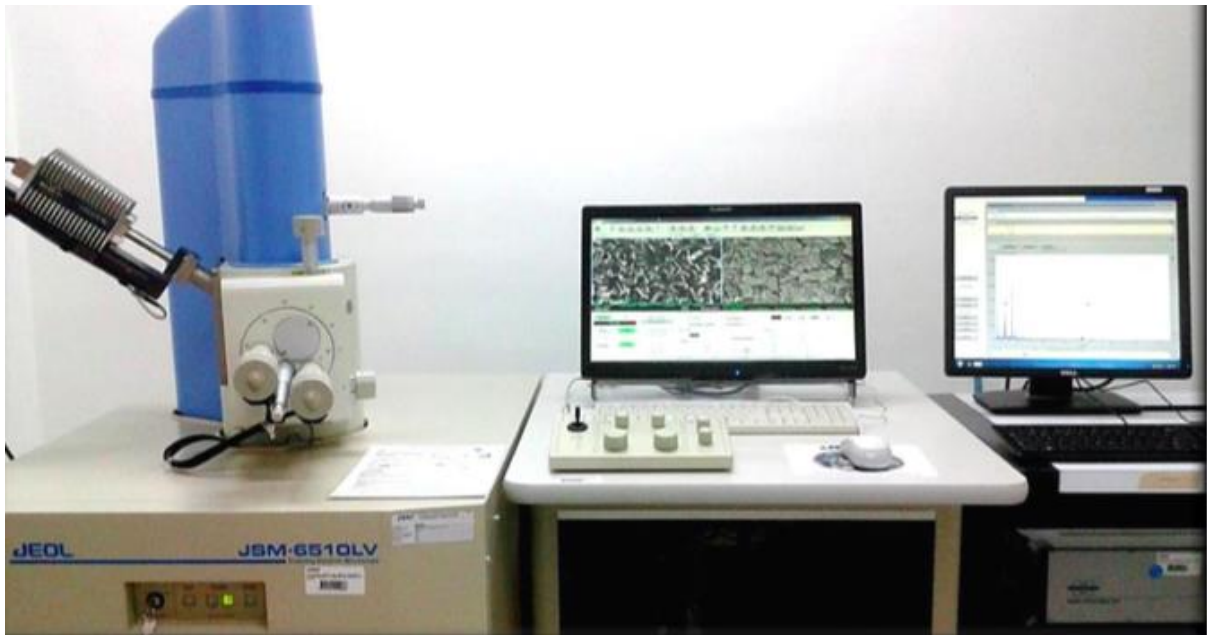
Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz visible. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semi-cuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío. En la figura siguiente se puede ver el

microscopio electrónico de barrido que cuenta el CIDETEQ, en donde se hicieron todas las pruebas para la realización de este proyecto.



*Figura 1* Microscopio electrónico de barrido en instalaciones de CIDETEQ

### 1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

Ecuación 1

La difracción de rayos en muestras permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

En algunos casos, es interesante realizar el estudio de la evolución térmica de los difractogramas (termodifractometría) para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra, caracterizar los procesos de descomposición térmica, los cambios de fase que tienen lugar, etc.



**Figura 2** Equipo de difracción de rayos X en instalaciones de CIDETEQ

### **1.6 Análisis por cámara de niebla salina**

Se define como cámara salina, o cámara de corrosión por niebla salina, a un sistema capaz de reproducir las condiciones corrosivas existentes en ambientes climáticos químicamente activos, tales como la niebla salina marina, la contaminación urbana o la contaminación industrial.

El objetivo de un ensayo acelerado de corrosión, es simular en el laboratorio el comportamiento de un producto frente a grandes concentraciones de soluciones salinas. Permitiendo, de forma rápida la obtención de resultados del tiempo de vida

del recubrimiento y poder corroborar con las normas ASTM si es factible o no el revestimiento.

El ensayo de niebla salina clásico consiste en pulverizar, dentro de una cámara de ensayos, una disolución de 50 g/l de NaCl, a una temperatura de 35° C y un pH comprendido entre 6.5 y 7.2. Sin embargo, existen diversas especificaciones, que indican los parámetros operativos de las cámaras a fin de obtener resultados reproducibles y comparativos. Las cuales para este proyecto se rigen por la norma ASTM B117 “Prácticas para la operación de aparatos de niebla salina (*standard practice for operating salt spray apparatus*)”. En la Figura 3 se puede ver el equipo que se utilizó para hacer esta prueba, de la marca Q-FOG SSP-600, teniendo una capacidad de 160 paneles de ensayo de 75 mm x 150 mm.



**Figura 3** Cámaras de niebla salina en instalaciones de CIDETEQ

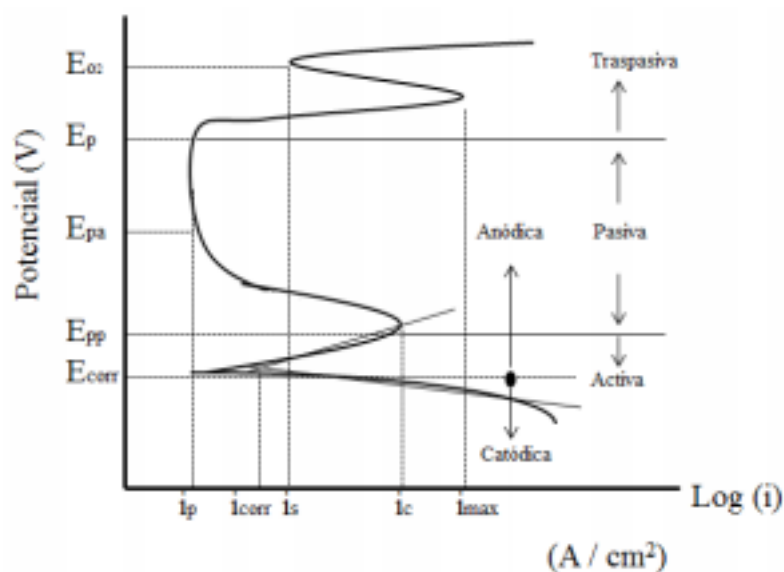
### 1.7 Perfilometría

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 3D, basada en un estilete. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical. Existen numerosos estiletos diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50nm a 25µm, y de alta relación de aspecto para la caracterización de zanjas profundas y estrechas.

## 2. Técnicas de caracterización electroquímica

### 2.1 Curvas de polarización

La forma más rápida de conocer la respuesta electroquímica de un metal o de una aleación en un amplio rango de potencial, es realizando una curva de polarización o curva potencio-dinámica. Este tipo de pruebas permite obtener varias regiones electroquímicas que pueden asociarse a procesos de polarización por concentración, polarización por pasivación y pasividad. Estos procesos dependen no solo del material si no de las condiciones del medio al cual estará sometido. En la figura 4, se muestran las principales zonas de una curva de polarización y su significado.



**Figura 4** Explicación de curva de polarización

La determinación de los potenciales pasivo primario y de rompimiento es útil en la evaluación de la resistencia a la corrosión, es importante tener en cuenta que la presencia de esta capa pasiva no necesariamente significa que el material no se corroe, si no que es posible que su velocidad de corrosión sea tan baja que funcione adecuadamente por un periodo suficiente prolongado.

Si el rango de polarización respecto al potencial de equilibrio ( $E_{corr}$ ) es amplio o campo alto, aproximadamente  $\pm 150$  mV en adelante, la relación entre voltaje y corriente corresponde a la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación fue modificada por Tafel a una forma semi-logarítmica como se muestra en la Ecuación 2

$$n = a + b \ln i$$

*Ecuación 2*

Donde a y b son constantes. Las pendientes de Tafel están dadas por la ecuación:

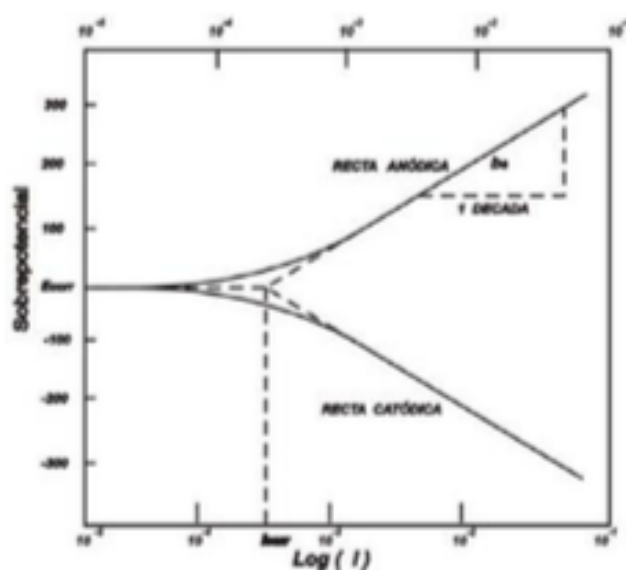
a) Pendiente anódica

$$b_a = \frac{2.3 RT}{F} \quad \text{Ecuación 3}$$

b) Pendiente Catódica

$$b_c = \frac{2.3 RT}{F} \quad \text{Ecuación 4}$$

Estas ecuaciones presentan una gráfica característica, como se muestra en la siguiente imagen, que se permite por extrapolación geométrica la determinación de la corriente de corrosión.



**Figura 5** Explicación de las pendientes para formar la curva de polarización

Gráficamente las pendientes se pueden determinar mediante el trazo de una línea a cada una de las curvas de polarización, de acuerdo con este método se puede obtener la  $i_{corr}$  extrapolando cualquiera de las rectas de Tafel hasta el valor de  $E_{corr}$ .

## 2.2 Estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia Electroquímica es una técnica de corriente alterna que se constituye en una herramienta muy útil para determinar el comportamiento de sistemas electroquímicos. Esta técnica consiste en aplicar un potencial sinusoidal de pequeña amplitud (5-10 mV para garantizar la linealidad de la respuesta) a un sistema electroquímico en un estado estacionario y analizar la respuesta, que presentara cierta amplitud y una diferencia de fase con relación a la señal aplicada. El análisis se hace a través de gráficos de Bode, amplitud y ángulo de fase en función de la



frecuencia, o diagramas de Nyquist, parte imaginaria en función de la parte real de la impedancia, a partir de la respuesta es posible aplicar diversos criterios de diagnóstico para interpretar el comportamiento del sistema. Por otro lado, resulta más útil, pero no siempre posible, hacer un modelo del sistema, obtener a partir de este la impedancia como función de las frecuencias y comparar con los resultados experimentales.

La impedancia es una función de transferencia, que relaciona la respuesta del sistema con la perturbación que se le aplica en el dominio de Laplace. Si la perturbación es una señal sinusoidal de corriente y su respuesta de potencial, la relación  $\frac{\Delta E(s)}{\Delta I(s)}$  será la impedancia del sistema  $Z(s)$ .

Existen dos maneras de realizar mediciones:

- a) Medir la impedancia a un potencial directo como función de la frecuencia aplicando una perturbación sinusoidal de potencial. A este método se le conoce como Espectroscopia de impedancia electroquímica.
- b) Medir la impedancia a una sola frecuencia perturbando el sistema con un barrido de potencial directo al cual se le superpone una señal sinusoidal. A este método se le conoce comúnmente como voltametría.

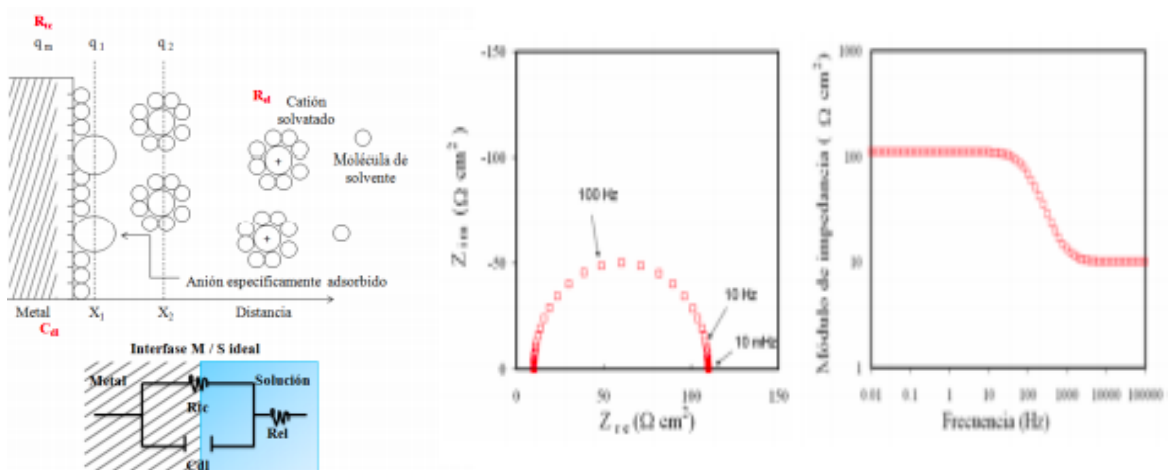
Para realizar el análisis de los resultados para el caso de espectroscopia de impedancia electroquímica existen dos métodos, uno de ellos es por circuitos eléctricos y otro mediante la propuesta de mecanismos de reacción.

La interpretación de la impedancia por circuitos eléctricos consiste en modelar el sistema mediante circuitos equivalentes, formado por elementos pasivos, como resistores, capacitores e inductores. Estos elementos se asocian a los fenómenos electroquímicos.

Las resistencias se asocian con las relaciones en los electrodos o a la conductividad de medio (resistencia a la transferencia de carga y resistencia de la solución respectivamente). Los capacitores e inductores se asocian generalmente con el cargado de la doble capa y con los procesos de adsorción respectivamente.

Por otro lado, la interpretación de la impedancia mediante mecanismos de reacción, requiere una descripción más profunda del proceso que se lleva a cabo, desde el punto de vista electroquímico. Para tal fin se requiere la elaboración de un modelo matemático que tome en cuenta tanto factores experimentales como las propiedades fisicoquímicas del sistema.

Cada uno de los elementos pasivos que se utilizan para los circuitos equivalentes, tienen una respuesta característica, que se presenta en diagramas de Nyquist y Bode para su interpretación. El diagrama de Nyquist representa la impedancia en el plano complejo. Los diagramas de Bode (fase y modulo) representan la fase y el módulo de la impedancia respecto a la frecuencia, cada uno de los elementos a los que se asocian a los procesos electroquímicos tiene una respuesta característica en los diagramas.



**Figura 6** Espectroscopia de impedancia

Si la interface es equivalente un circuito eléctrico compuesto por componentes tales como resistencias ( $R$ ), capacitancias ( $C$ ), etc, ésta también podrá responder usando corriente alterna (CA).

Cada elemento eléctrico presente en la interface, presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define el factor de impedancia del elemento, esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias. La suma de las impedancias de todos los elementos presentes representa la impedancia total.

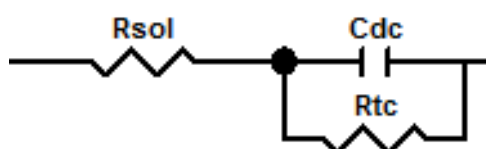
El uso de la técnica de impedancia proporciona información importante como resistencia del electrolito  $R_S$ , Resistencia a la polarización  $R_p$ , Impedancia Warburg (procesos de difusión), Capacitancias  $C_{dl}$  (Doble capa y películas protectoras) [18].

a) circuitos equivalentes

Para realizar el análisis del diagrama de impedancia de un sistema electroquímico, es necesario recurrir a los llamados circuitos equivalentes, el cual está constituido por

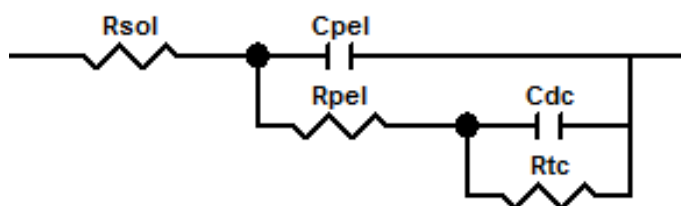
una combinación de elementos eléctricos que dan un comportamiento similar al objeto de estudio. Así a partir de un circuito eléctrico, es posible representar los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancia.

En la literatura se puede encontrar gran variedad de circuitos equivalentes usados según las características del sistema. Para el caso de sistemas electroquímicos se ha encontrado un circuito que parece representar a sistemas cuya corrosión está controlada por activación, esto se presenta en la figura 7 y sistemas en los cuales se presenta una película de productos de corrosión como en la figura 8. En el primer circuito (figura 7), el electrodo-medio corrosivo está representado por un condensador  $C_{dc}$ , que indica la doble capa electroquímica y en paralelo se encuentra la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , que indica la reacción electroquímica que tiene lugar sobre el electrodo. Finalmente,  $R_{sol}$ , simula la resistencia del electrolito o de las posibles películas sobre el electrodo.



**Figura 7** Circuito equivalente de Randles para un sistema controlado por activación

El segundo circuito (figura 8) para este sistema electroquímico, en general es el que se recomienda para recubrimientos porosos. En este circuito eléctrico  $R_{sol}$  representa la resistencia de la solución,  $R_{pel}$  es la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento,  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento,  $C_{pel}$  es el elemento de fase constante relacionado al recubrimiento,  $C_{dc}$  es el elemento de fase constante de la doble capa.



**Figura 8** Circuito equivalente para el recubrimiento

En dicho circuito se observan dos circuitos en paralelo. El primero ( $C_{peI}$ ,  $R_{peI}$ ) representa el recubrimiento. La resistencia es interpretada como la resistencia del recubrimiento a la penetración de electrolito a través de defectos permeables, tales como poros, áreas dañadas o defectos del mismo; y el elemento de fase constante ( $C_{peI}$ ) es el comportamiento dieléctrico del recubrimiento en medio del electrolito y el sustrato. En tanto que el segundo circuito ( $C_{dc}$ ,  $R_{tc}$ ) simula el comportamiento de la interface recubrimiento-sustrato es decir la resistencia a la transferencia de carga.

Para las pruebas electroquímicas se utilizó el equipo potencióstato/galvanostato Biologic Multi-potenciostato VPS, se muestra en la figura 9.



**Figura 9** Potenciostato / Galvanostato Biologic

### **2.3 Microscopio electroquímico de barrido (SECM)**

La microscopía electroquímica de barrido (SECM) es una técnica muy apropiada para el estudio local de los procesos de corrosión debido a que suministra información in situ, a escalas micrométrica, relativa a la topografía y a la actividad electroquímica de superficies reactivas en disolución acuosa. La resolución espacial se obtiene en base a desplazar una sonda colocada en la proximidad de la superficie activa, permitiendo la comparación de las respuestas locales en diferentes regiones. En esta comunicación se presentan los modos de operación de la técnica que encuentran aplicación para la investigación de procesos localizados de corrosión, ilustrándose cada uno de ellos de su aplicación en el laboratorio de corrosión.

Los procesos de corrosión metálica son generalmente fenómenos de naturaleza electroquímica, y como tales, son susceptibles de estudio en base al empleo de técnicas y métodos electroquímicos. El empleo de las técnicas electroquímicas

convencionales, así como de los métodos de corriente alterna ha permitido un gran avance en el conocimiento de los mecanismos de corrosión de múltiples procesos de corrosión. Más recientemente, debido al advenimiento de técnicas micro electroquímicas, se ha podido avanzar en la caracterización a nivel microscópico de estos procesos pues su origen suele ser muy pequeño. La existencia de procesos que ocurren a nivel microscópico en las reacciones de corrosión es lo que ha justificado que se considerara tradicionalmente que los procesos de corrosión se inician realmente en el rango de los nanómetros y los micrómetros, aun cuando no se dispusiera de las herramientas adecuadas para realizar estudios en estas dimensiones. Las nuevas técnicas micro electroquímicas de barrido pueden posibilitar la superación de estas limitaciones al ser aplicadas al estudio de problemas de corrosión. Se busca la solución a estos problemas investigando la aplicabilidad de las técnicas micro electroquímicas en el laboratorio de corrosión. El reciente desarrollo de la micro electroquímica ha facilitado nuevas posibilidades y nuevas dimensiones para el estudio y comprensión de muchos problemas electroquímicos al permitir la realización de medidas locales in situ. Estas técnicas consisten fundamentalmente en el desplazamiento de un micro electrodo sobre la muestra inmersa, bien operando en un modo estático (Técnica del Electrodo de Referencia de Barrido, SRET) o modo vibratorio (Técnica del Electrodo Vibrante de Barrido, SVET), obteniéndose de este modo mapas de corriente o de potencial de superficies con actividad electroquímica. En este contexto, el desarrollo de mayor interés se ha realizado por acoplamiento de las técnicas de barrido de proximidad (nanoscopías) con la electroquímica, dándose lugar a la microscopía electroquímica de barrido (SECM, según sus siglas en inglés Scanning Electrochemical Microscopy) [11-13], técnica que permite la visualización electroquímica de topografías y reactividades de superficies y películas. Este instrumento emplea un ultramicroelectrodo (UME) móvil controlado bajo operación potencioestática o potenciométrica con vistas al estudio de la interface en consideración.



**Figura 10** Microscopio electroquímico de barrido

## Referencias Bibliográficas

- [1] A. Agüero. "Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental". Revista de metalurgia, Vol. 43, Nº 1, (2007) p. 63-75
- [2] Trevisan, R. y. (2002). *Aspersao Termica Fundamentos E aplicacoes*. Brasil ARTliber.
- [3] M. Vrbka, I. Křupka, P. Svoboda, P. Šperka, T. Návrat, M. Hartl, J. Nohava "Effect of shot peening on rolling contact fatigue and lubricant film thickness within mixed lubricated non-conformal rolling/sliding contacts Original Research Article". Tribology International, Volume 44, Issue 12, (2011) p. 1726-1735 Gil S. y Francisco W., "Corrosión atmosférica del acero al carbono en clima tropical húmedo", Pinturas y acabados industriales, (1982) p. 85.
- [4] Keith O. Legg. "Overview of Chromium and Cadmium Alternative Technologies". Rowan Technology Group. Surface modification technologies WV. (2002). <http://www.hcat.org/documents/ASM%202001%20Legg.pdf>
- [5] Reglamento (UE) n°1 1907/2006 REACH (Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias y preparados. (2006)
- [6] Reglamento (UE) n° 276/2010 anexo XVII del REACH "Restricciones aplicables a la fabricación, comercialización y uso de determinadas sustancias, preparados y productos peligrosos". (2010)
- [7] Engineering and Technical Services for Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP). Final report "Preparation For Cadmium Alternate Testing For Validation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Corrosion Protection and Threaded Part Lubricity Applications" (2001)
- [8] Engineering and Technical Services for Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP) Projects Joint Test Report BD-R-1-1 for "Validation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Corrosion Protection and Threaded Part Lubricity Applications" (2002).

- [9] Garteur SM/AG17, "Garteur Programme on Cadmium Substitution – Final Report". (2001).
- [10] E. W. Brooman. "Corrosion Behaviour of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: cadmium: Part I", Metal Finishing, 98(4), (2000) p.42-44.
- [11] Reglamento (UE) n° 276/2010 anexo XVII del REACH "Restricciones aplicables a la fabricación comercialización y uso de determinadas sustancias, preparados y productos peligrosos". (2010)
- [12] M. W. Ingle, Cadmium elimination Corporation. Ocean City Research. (1994).
- [13] Rowan Technology Group "Cadmium Replacement Alternatives for the Joint Strike Fighter" Final Report, (2000).
- [14] Engineering and Technical Services for Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP). Final report "Preparation For Cadmium Alternate Testing For Validation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Corrosion Protection and Threaded Part Lubricity Applications" (2001)
- [15] Engineering and Technical Services for Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP) Projects Joint Test Report BD-R-1-1 for "Validation of Alternatives to Electrodeposited Cadmium for Corrosion Protection and Threaded Part Lubricity Applications" (2002).
- [16] Testing Cadmium Alternatives for High Strength Steel Phases II and III: "Testing Cadmium Alternatives for High Strength Steel Phase II". Weapon System Technical, Logistical, and Sustainment Support FA8601-05F-0011. (2009).
- [17] A. Agüero, C. Blanco, M. García y M. Gutiérrez. "Al Slurry Coating for Cd Replacement for Aircraft Components". Proceeding en X Congreso Nacional de Materiales. San Sebastián. (2008) p.1005-1008.
- [18] Garteur SM/AG17, "Garteur Programme on Cadmium Substitution – Final Report". (2001).

- [19] E. W. Brooman. "Corrosion Behaviour of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: cadmium: Part I", *Metal Finishing*, 98(4), (2000) p.42-44.
- [20] ASTM G 59-91. "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements".
- [21] Yin R., Thermodynamic Roles of Metallic Elements in Carburization and Metal Dusting, *Oxidation of Metals*, Vol. 61, Nos. ¾, April 2004.
- [22] Pippel E. et al, Microprocesses of Metal Dusting on Iron-nickel Alloys and Their Dependence on the Alloy Composition, *Materials Corrosion*, 2003, 54, No 10, pp. 747-751.
- [23] Chun C.M. et al, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2) B76-B82 (2003).
- [24] Grabke H. J. and Spiegel M., Occurrence of Metal Dusting-referring to Failure Cases, *Materials and Corrosion*, 2003, 54, No. 10, 799.
- [25] Kelly P.J, Arnell R.D., Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications, *Vacuum*, 56 (2000) 159-172.
- [26] Kelly P.J. et al, Novel Engineering Coatings Produces by Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering, *Materials & Design*, Vol. 17, No. 4, pp 215-219, 1997.
- [27] Berg S., Nyberg T., Fundamental Understanding and Modeling of Reactive Sputtering Processes, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215-230.
- [28] Acosta J. et al, "Process Monitoring during A1N Deposition by Reactive Magnetron Sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7992.



- [29] Kharrazi O. M. et al, Reactive D.C. Magnetron Sputter Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films: LargeArea Coatings for Industrial Applications, Surface and Coatings Technology 122 (1999), 202-207.
- [30] Anderson J.M., Microstructure of  $\alpha$ -Alumina Thin Films Deposited at Low Temperatures on Chromia Template Layers, Vac. Sci. Technol. A22 (1) Jan/Feb 2004, 117-121.
- [31] Grabke H.J., Carburization, Carbide Formation, Metal Dusting, Coking, Materiali in Tehnologije, 36, 2002, 6, 297.
- [32] Herrera, "Protección a la corrosión de materiales compuestos de aluminio (Al/SiC)", (Tesis Maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2007), p. 63,139.
- [33] L. Estrada, J. Duzzezyk, "Characteristics of rapidly solidified Al-Si-X performs produced by the Osprey", Journal of materials science, 25: 1381-1391 (1990).
- [34] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, Materiales para ingeniería 2: Introducción a la microestructura , procesamiento y diseño, 2da ed. (España, 2009), p. 120.
- [35] W. Neil, C. Garrard, "The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride", Corrosion Science, 36(5): 837-851 (1994).
- [36] P. Acevedo. "Corrosion behavior of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite in aerated 3.5% chloride solution" (Tesis Maestría, Universidad de Puerto Rico Mayagüez, 2010) p. 2.
- [37] K. Gopinath, R. Balasubramaniam, V. S. R. Murthy, "Corrosion behavior of cast Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate composites". Journal of Materials Science, 20 (9): 793-794 (2001).
- [38] L.A. Falcón, E. Bedolla, J. Lemus, C. León, I. Rosales, J. G. González-Rodríguez, "Corrosion Behaviour of Mg-Al/TiC composites in NaCl solution", International Journal of corrosion, 10:1155 (2011)

- [39] K. Gopinath, R. Balasubramaniam, V. S. R. Murthy, "Corrosion behavior of cast Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate composites". *Journal of Materials Science*, 20 (9): 793-794 (2001).
- [40] Norma ASTM D-1141, "Standard practice for the preparation of substitute ocean water," ASTM standard, 2013.
- [41] Norma ASTM G1, "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating test specimens," ASTM standard, 2003.
- [42] Bakos, S. Szabo. "Corrosion behavior of aluminum in copper containing environment". *Corrosion Science*; 50: 200-205 (2008).
- [43] K.F Khaled. "Studies of the corrosion inhibitor of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements". *Materials chemistry and physics*, 125:427-433 (2011)
- [44] F. Colín-Paniagua, E. Garfias García, H. Herrera Hernández, M. Palomar Pardavé, M. Romero Romo." Estudio electroquímico y microscópico de la corrosión en un acero inoxidable sensitizado AISI 304". *Memorias del XXV congreso de la sociedad Mexicana de Electroquímica, Zacatecas, México, 2010*, p. 665-674.
- [45] 118 Chun C. M., Ramanarayanan T.A, Corrosion Resistance of a High-Silicon Alloy in
- [46] Metal Dusting Environments, *Oxidation of Metals*, (2007), 67, 215-234. Voisey K. T. et al, Inhibition of Metal Dusting Using Thermal Spray Coatings and
- [47] Laser Treatment, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2006, 637- 648. Voisey K. T. et al, Inhibition of Metal Dusting of Alloy 800H by Laser Surface Melting, *Applied Surface Science*, 252, 2006, 3658-3666. Grabke H. J. et al, Role of Sulphur in Carburization, Carbide Formation and Metal
- [48] Dusting of Iron, *Surface and Interface Analysis*, 2002, 34, 369-374. Musil J., Recent Advances in Magnetron Sputtering Technology, *Surface and*

- [49] *Coatings Technology* 100-101 (1998), 280-286.
- [50] Smith D., "Thin Film Deposition", McGraw-Hill, 1995, pp. 1-7, ISBN 0-07-058502-4.
- [51] Safi I., Recent Aspects Concerning DC Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: a Review, *Surface and Coatings Technology* 127 (2000) 203-219.
- [52] Ngaruiya J. M., "Fundamental Processes in Growth of Reactive DC Magnetron Sputtered thin films", *Doctoral Thesis*, 2004.
- [53] Murphy M.J. et al, "Magnetic Fields in Magnetron Sputtering Systems", *Surface and Coatings Technology* 57 (1993) 1-5.
- [54] Window B. and Harding G. L., Ion-Assisting Magnetron Sources: Principles and Uses, *J. Vac. Sci. Technol, A*, Vol. 8, No. 3, 1990.
- [55] Kelly P.J. et al, Novel Engineering Coatings Produced by Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering, *Materials & Design*, Vol. 17, No. 4, pp 215-219, 1997.
- [56] Kelly P.J, Arnell R.D., Magnetron Sputtering: a Review of Recent Developments and Applications, *Vacuum*, 56 (2000) 159-172.
- [57] Berg S., Nyberg T., Fundamental Understanding and Modeling of Reactive Sputtering Processes, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215-230.
- [58] Sproul W.D. et al, Control of Reactive Sputtering Processes, *Thin Solid Films* 491 (2005) 1-17
- [59] Acosta J. et al, "Process Monitoring during AlN Deposition by Reactive Magnetron Sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7992.
- [60] Petrov I. et al, Monostructural Evolution during Film Growth, *Vac. Sci. Tehcnol. A* (21) 2003, 117-128.

- [61] Zhao Y. et al, Surface Roughness of Alumina Films deposited by Reactive R.F. Sputtering, *Thin Solid Films* 286 (1996) 45-48.
- [62] Witthaut M. et al, Preparation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solutions by Reactive Magnetron Sputtering, *Mikrochimica Acta* 133, 191-196 (2000).
- [63] Chiang C., Chang L., Microstructure and Characterization of Aluminum Oxide Thin Films prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering on Copper, *Surface and Coating Technology* 198 (2005) 152-155.
- [64] Koski K., Hölsa J., Juliet P., Voltage Controlled Reactive Sputtering Process for Alluminium Oxide Thin Films, *Thin Solid Films* 326 (1998), 189-193.
- [65] Drüsedau T.P., et al, The Properties of Aluminum Oxide and Nitride Films prepared by D.C. Sputter-Deposition from Metallic Targets, *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003), 164-168.
- [66] Lassinati M. et al, Quantitative Determination of the Amorphous Phase in Plasma Sprayed Alumina Coatings using the Rietveld Method, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2984-2989.
- [67] Sridharan M. et al, Pulsed DC Magnetron Sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films and their Hardness, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 920-924.
- [68] Anderson J.M. et al, Phase Control of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Grown at Low Temperatures, *Thin Solid Films* 513 (2006) 57-59.
- [69] Koski K., Hölsa J., Juliet P., Properties of Aluminum Oxide Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films* 339 (1999), 240-248.
- [70] Kharrazi O. M. et al, Reactive D.C. Magnetron Sputter Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films: Large- Area Coatings for Industrial Applications, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999), 202-207.

- [71] Anderson J.M., Microstructure of  $\alpha$ -Alumina Thin Films Deposited at Low Temperatures on Chromia Template Layers, *Vac. Sci. Technol. A22* (1) Jan/Feb 2004, 117-121.
- [72] Grabke H.J., Carburization, Carbide Formation, Metal Dusting, Coking, *Materiali in Tehnologije*, 36, 2002, 6, 297.