



**Obtención de películas delgadas de  $ZrO_2$   
sobre sustratos de acero inoxidable AISI  
SAE 316L por la técnica de spray pirólisis  
ultrasónico**

**Gerson Julián Velosa**

Universidad ECCI  
Facultad de Ingeniería  
Bogotá, Colombia  
2017



# **Obtención de películas delgadas de $ZrO_2$ sobre sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L por la técnica de spray pirólisis ultrasónico**

**Gerson Julián Velosa**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:  
**Ingeniero Mecánico**

Director: Daniel Eduardo Villalobos Correa  
Ingeniero Mecánico

Codirector: Leonardo Carlos Pacheco Londoño  
Ph.D en Química

Universidad ECCI  
Facultad de Ingeniería  
Bogotá, Colombia  
2017



*A mi madre Norma y hermano Camilo, quienes con sus constantes esfuerzos me han ayudado a establecerme en el mundo. A mi familia por su apoyo y entendimiento, a todas las personas en el camino, que me han enseñado el abstracto entendimiento de la vida, y para Daniela, que llegó a establecerse hace mucho, pero que hace de cada día uno nuevo e ilumina el camino que ahora recorreremos juntos.*

*“Estoy mirando, oyendo, con la mitad del alma en el mar y la mitad del alma en la tierra, y con las dos mitades del alma miro el mundo”*

*P. Neruda*

# Agradecimientos

Mi agradecimiento va dirigido a todas las personas que han hecho de este camino un recorrido lleno de satisfacciones, por las cuales siempre me he sentido afortunado, y quienes me han dado la oportunidad de expresar todas mis capacidades, y me han enseñado que el verdadero sentido de las cosas radica en ayudar a los demás de la forma más desinteresada y humilde, pero conservando el deber por formar un mejor futuro para todos nosotros.

A los directores:

Ing. Daniel E. Villalobos Correa, por depositar su confianza desde el inicio, impulsarme a ir más allá de lo establecido y fomentar en mí, un sentido crítico frente a lo que pueda parecer imposible.

Dr. Leonardo C. Pacheco, por su inmensurable conocimiento y disposición de ayuda.

Por su valiosa colaboración a todos aquellos que apoyaron el desarrollo de las distintas fases del proyecto y que atendieron oportunamente todos los requerimientos y favores solicitados.

Por su conocimiento, a todo el equipo de la vicerrectoría de investigación de la Universidad ECCI, y en general, a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a la culminación de esta etapa.

## Resumen

Se depositaron películas delgadas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) dopado con itrio ( $Y_2O$ ) sobre sustratos de acero inoxidable por medio de la técnica de Spray Pirólisis Ultrasónico (SPU). Esto se realizó usando una solución precursora de acetilacetonato de zirconio, pentanedionato de itrio y metanol, la deposición por SPU se llevó a cabo con una mezcla de gases de 15% de oxígeno y 85% de nitrógeno. Este tipo de recubrimiento es usado para generar resistencia a la corrosión del acero, pero también es posible usar para aplicaciones como fotocatalisis, nanotecnología, sensores, celdas de combustible o superconductores. La técnica SPU es económica, reproducible y versátil comparada con otros procesos de depósito pertenecientes a deposición química y física en fase vapor, CVD y PVD respectivamente. El enfoque de este estudio es evaluar la calidad de la deposición en sustratos de acero inoxidable en función de los parámetros más críticos del proceso: temperatura del sustrato, flujo de arrastre, dirección y tiempo de depósito. Los recubrimientos se obtuvieron con diferentes tiempos de depósito a temperatura constante. La caracterización se realizó por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). La morfología de los recubrimientos mostró una mayor homogeneidad en función del tiempo, correlacionándose con un incremento en la concentración elemental del zirconio. El análisis por FTIR corroboró la formación de diferentes tipos de enlaces sobre la superficie, entre ellos, enlaces propios de óxido de zirconio, de radicales -OH en la superficie del óxido en menor proporción y enlaces con carbono producto del proceso de descomposición de la solución precursora. La absorbancia de los enlaces Zr-O fue monitoreada con respecto a los tiempos de deposición y se encontró que no siguen una tendencia lineal, sin embargo, hay una tendencia incremental, concordando con lo observado en los porcentajes de EDS. En el análisis de espectros FTIR se revela la ausencia de una estructura cristalina definida, debido a la formación de varias fases al tiempo. Finalmente, se pudo asegurar la reproducibilidad de los depósitos mediante la optimización del control de los parámetros en el equipo SPU.

Palabras clave:

Espectroscopía, microscopía electrónica, óxido de zirconia, películas delgadas, spray pirólisis ultrasónico.

## Abstract

Yttrium (Y<sub>2</sub>O) doped zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) thin films were deposited on stainless steel substrates by means of the Ultrasonic Spray Pyrolysis (SPU) technique. This was done using a precursor solution of zirconium acetylacetonate, yttrium pentanedionate and methanol, SPU deposition was carried out with a gas mixture of 15% oxygen and 85% nitrogen. This type of coating is used to generate resistance to corrosion of steel, but it is also possible to use for applications such as photocatalysis, nanotechnology, sensors, fuel cells or superconductors. The SPU technique is economical, reproducible and versatile compared to other deposition processes pertaining to chemical and physical deposition in vapor phase, CVD and PVD respectively. The focus of this study is to evaluate the quality of the deposition in stainless steel substrates according to the most critical parameters of the process: substrate temperature, drag flow, direction and deposition time. The coatings were obtained with different deposit times at constant temperature. The characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The morphology of the coatings showed a greater homogeneity as a function of time, correlating with an increase in the zirconium concentration. The FTIR analysis corroborated the formation of different types of bonds on the surface, among them, Zirconium oxide bonds, -OH radicals on the surface of the oxide to a lesser extent and carbon bonds product from the decomposition process of the precursor solution. The absorbance of the Zr-O bonds was monitored with respect to the deposition times and it was found that they do not follow a linear trend, however, there is an incremental tendency, in agreement with the observed in the EDS percentages. In the FTIR spectral analysis the absence of a defined crystal structure is revealed, due to the formation of several phases at the time. Finally, it was possible to ensure the reproducibility of the deposits by optimizing the control of the parameters in the SPU equipment.

Keywords:

Spectroscopy, electronic microscopy, zirconium oxide, thin films, ultrasonic spray pyrolysis.



# Contenido

<b>Resumen</b> .....	VII
<b>Lista de figuras</b> .....	XI
<b>Introducción</b> .....	1
<b>1. Antecedentes y estado del arte</b> .....	4
1.1. Corrosión .....	4
1.1.1. Corrosión Seca (a alta temperatura).....	5
1.1.1.1. Ley Lineal.....	7
1.1.1.2. Ley parabólica.....	8
1.1.1.3. Ley logarítmica.....	9
1.1.2. Corrosión húmeda (en medio acuoso).....	10
1.1.3. Corrosión intergranular (IGC) .....	12
1.2. Recubrimientos.....	13
1.2.1. Películas delgadas.....	14
1.3. Técnicas de recubrimientos delgados.....	17
1.4. Spray Pirólisis (SP).....	26
1.5. Spray pirolisis ultrasónico.....	28
1.5.1. Gases usados.....	29
1.5.2. Nebulización.....	30
1.5.3. Sistema de calefacción.....	32
1.5.4. Equipos a nivel industrial.....	33
1.6. Técnicas de caracterización.....	35
1.6.1. Microscopía electrónica de barrido SEM.....	35
1.6.2. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva EDS.....	37
1.6.3. Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier FTIR.....	39
<b>2. Desarrollo Metodológico</b> .....	43
2.1. Revisión y ajuste de condiciones de funcionamiento de equipo SPU.....	44
2.2. Elección y comprobación de naturaleza del sustrato.....	45
2.3. Preparación metalográfica de sustratos acero inoxidable AISI 316L.....	48
2.4. Obtención de recubrimientos.....	48

2.4.1. Solución precursora.....	49
2.4.1.1. Temperatura.....	51
2.4.1.2. Flujos de arrastre y dirección .....	51
2.4.1.3. Operación de equipo de Spray Pirólisis Ultrasónico.....	52
<b>3. Resultados.....</b>	<b>53</b>
3.1. Obtención de películas delgadas.....	53
3.1.1. Gas de transporte.....	53
3.1.2. Temperatura de depósito.....	54
3.1.3. Tiempo de depósito.....	64
3.1.4. Presión de depósito .....	71
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>73</b>
<b>5. Recomendaciones .....</b>	<b>75</b>
<b>6. Referencias.....</b>	<b>76</b>
<b>A. Anexo: Equipo de Spray Pirólisis Ultrasónico optimizado para el proyecto de investigación.....</b>	<b>87</b>
<b>B. Anexo: Aceptación por parte de comité organizador de IX Congreso Internacional de Materiales.....</b>	<b>88</b>
<b>C. Anexo: Aceptación y presupuesto de partida para creación de semillero derivado del proyecto de grado y destinado a la mejora y consolidación de la técnica SPU en la Universidad ECCI.....</b>	<b>89</b>

## Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo de crecimiento de capa de óxido sobre metal bajo la acción de un gas oxidante. ....	7
Figura 2. Oxidación parabólica a través del tiempo mediante el aumento de espesor de película o ganancia de masa .....	9
Figura 3. Comportamiento del espesor con respecto al tiempo y cercanía entre las dos manifestaciones en la cinética logarítmica. ....	10
Figura 4. Interfase electrodo/electrolito en proceso de corrosión acuosa. ....	12
Figura 5. Interfaces sustrato-película: (1) Interfase Abrupta, (2) Interfase Compuesta, (3) Interfase de Difusión, (4) Interfase mecánica. ....	15
Figura 6. Métodos de nucleación de películas delgadas: (a) Tipo Volmer-Weber, (b) Tipo Frank-van der Merwe, (c) Tipo Stranski-Krastanov.....	17
Figura 7. Esquema de la técnica de Proyección Térmica. ....	19
Figura 8. Técnica de Deposición por Láser Pulsado (PLD). ....	20
Figura 9. Técnica DC Diode Sputtering. ....	22
Figura 10. Sputtering con magnetrón desbalanceado. ....	24
Figura 11. Esquema de Spray Pirólisis Neumático. ....	27
Figura 12. Equipo Spray Pirólisis Ultrasónico. ....	28
Figura 13. Flujos de arrastre y dirección en la técnica SPU .....	30
Figura 14. Configuración de SPU con horno tubular para recolección de nanopartículas. ....	32
Figura 15. Configuración de boquilla para SPU automatizado. ....	34
Figura 16. Componentes principales de equipo SPU. ....	35
Figura 17. Componentes de SEM.....	36
Figura 18. Incidencia de rayo de electrones y generación de rayos x característicos .....	38
Figura 19. Interferómetro de Michelson usado en FTIR.....	40

Figura 20. Distintos espectros generados para la obtención clara de información de una muestra de Poliestireno. En los dos primeros espectros el eje vertical se denota con la leyenda “arbitrario” en base a una intensidad del infrarrojo aleatoria para los interferogramas derivada de los cambios en las diferencias de trayectorias ópticas. ....	42
Figura 21. Disposición de elementos del equipo de Spray Pirólisis Ultrasónico ....	43
Figura 22. Configuración del horno para depósito en SPU .....	45
Figura 23. Microestructura de muestra de acero AISI 316L sometida a tratamiento térmico a 500°C. ....	47
Figura 24. Esquema de campana de nebulización de equipo SPU utilizada .....	54
Figura 25. Sustrato de acero inoxidable 316L depositado por 15 min a 450°C. ....	55
Figura 26. Espectro FTIR para probeta de acero 316L con acabado especular y sin recubrimiento .....	57
Figura 27. Espectro FTIR para recubrimientos de ZrO <sub>2</sub> depositados sobre acero 316L. (a)15-30 min, (b)35-60 min .....	58
Figura 28. Zona de huella dactilar para depósitos de ZrO <sub>2</sub> en absorbancia. ....	59
Figura 29. Niveles de absorbancia para enlaces característicos de ZrO <sub>2</sub> en la región de los 600 cm <sup>-1</sup> . ....	60
Figura 30. Corrimiento en números de onda en los máximos picos de las bandas de enlaces ZrO <sub>2</sub> .....	61
Figura 31. Niveles de absorbancia para enlaces Zr-O-C. ....	62
Figura 32. Niveles de absorbancia para grupos OH. ....	63
Figura 33. Acero inoxidable 316L pulido a brillo espejo visto a través del SEM. ...	65
Figura 34. Espectro tomado por EDS para superficie de acero 316L. ....	65
Figura 35. Micrografía de recubrimiento de ZrO <sub>2</sub> depositado durante 15 minutos. ....	66
Figura 36. Variación de elementos presentes en depósitos a 15 minutos. ....	67
Figura 37. Zona de transformación incompleta de solución precursora para película con 30 minutos de depósito. ....	68
Figura 38. Micrografía de recubrimiento a 45 minutos con poca presencia de puntos negros. ....	69
Figura 39. Micrografía de recubrimiento a 60 minutos. ....	70
Figura 40. Variación de flujo de arrastre en función de la presión de salida. ....	72

## Introducción

Los avances y estudios destinados a la generación de tecnologías que minimicen el impacto generado sobre los materiales por parte de fenómenos naturales o artificiales inducidos *in situ* en componentes de sistemas convencionales, son motivo de interés en las grandes industrias y centros de investigación. Lo anterior cimienta sus bases en brindar mejoras de propiedades a los materiales, por ejemplo, conociendo y aplicando de forma efectiva recubrimientos para fines específicos como la protección a la corrosión, mejora de propiedades tribológicas frente al desgaste, propiedades ópticas, síntesis de compuestos orgánicos, barreras térmicas, entre otras. La introducción de estas nuevas propiedades se debe realizar de manera tal que se minimice al máximo el cambio de la naturaleza del elemento depositado. Los equipos utilizados convencionalmente para este fin requieren de instrumentos costosos o instalaciones exigentes para mantener ambientes controlados, tal es el caso del *Magnetron Sputtering* (o pulverización catódica), un proceso de deposición de películas a alto vacío y bajo cargas magnéticas, u otros métodos con tecnologías CVD (*chemical vapor deposition*).

La técnica de spray pirólisis (SP) sale de este marco de aparatos y técnicas de alto costo y es idónea para depositar recubrimientos sobre casi cualquier tipo de sustrato, es una técnica relativamente más económica con respecto a otras tecnologías. Los depósitos realizados con SP se logran por medio de un equipo que consta de elementos tanto de preparación (nebulizador, horno, campana de nebulización), transporte (líneas de dirección de flujos), y deposición (tobera). Detrás del éxito del depósito de la película sobre el sustrato, se encuentra el control de la temperatura en éste transferida por el horno. Este es quizás el factor de mayor relevancia en el proceso de spray pirólisis, y que lo diferencia dentro de un contexto más amplio de otras técnicas de obtención de recubrimientos. Sin embargo, al referirse a un sistema donde todos sus elementos actúan en conjunción bajo un mismo objetivo, se hace necesario el aseguramiento de todos los parámetros de control dentro de la técnica.

La versatilidad de la técnica se erige en base a la posibilidad de utilizar diferentes tipos de sustratos, siempre que la temperatura de trabajo no altere sus propiedades, así como elementos de la tabla periódica (o combinaciones de ellos), que puedan ser concentrados en forma de solución para que a su vez sean convertidos en aerosol. El dióxido de zirconia ( $ZrO_2$ ) es un material cerámico caracterizado por su baja conductividad eléctrica y su elevada inercia térmica [1].

Es altamente utilizado en la manufactura de dispositivos médicos, y cuando es estabilizado con óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ), presenta las mejores propiedades para dicha aplicación, de la cual ha sido objeto de estudio desde la década de los 60's en el reemplazo de prótesis de cadera de materiales típicos como alúmina o titanio [2]. Dentro del rango de aplicaciones de este cerámico está el uso en ambientes agresivos como válvulas y revestimientos para motores de combustión, revestimientos resistentes a choques térmicos, control de la corrosión, su conductividad iónica a alta temperatura la hace adecuada para electrolitos en celdas de combustible o sensores de oxígeno [3]. Es por esto que la formación de zirconia estabilizada con itrio en sustratos metálicos se erige como un campo de investigación en la ingeniería de superficies.

El trabajo realizado en la presente tesis se basó en la obtención de películas delgadas de  $ZrO_2$  estabilizada con  $Y_2O_3$  sobre sustratos de acero inoxidable 316L, un material usado en prótesis médicas. Se partió de la síntesis de una solución precursora conteniendo los elementos a depositar disueltos en metanol, que, debido a su baja temperatura de ebullición, permite su evaporación rápida para promover a reacción sobre el sustrato. Manteniendo el control de los parámetros de depósito se varió el tiempo de recubrimiento, influenciando así las características de las películas.

En el presente trabajo se relacionan los aspectos importantes de las películas delgadas, algunas de las técnicas de depósito más usadas clasificadas en procesos PVD y CVD, relacionándolas con el trabajo de otros autores en la obtención de películas de zirconio mostrando los resultados obtenidos. Una aplicación directa de los recubrimientos con óxido de zirconia es la mejora a la resistencia a la corrosión, de la cual son descritos sus mecanismos de manifestación. También se hace una descripción de la técnica de spray pirólisis en sus dos configuraciones principales: neumática y ultrasónica, haciendo énfasis en los parámetros de depósito de la última. A continuación, se describe la metodología utilizada para la adecuación del equipo y obtención de las películas delgadas. Por último, los resultados muestran la caracterización por medio de FTIR, SEM y EDS. La parte final de documento presenta las conclusiones de este trabajo y las recomendaciones dirigidas a la consolidación y continuación de la investigación.

Los objetivos planteados en la presente investigación fueron:

### **Objetivo General**

Depositar películas delgadas de  $ZrO_2$  sobre sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L por la técnica de Spray Pirólisis Ultrasónico.

**Objetivo Específicos**

- a) Preparar el equipo SPU en base al control de sus parámetros de operación (Flujos de depósito, Temperatura de horno y disposición de demás elementos), para aplicación de recubrimientos sobre sustrato metálico.
- b) Depositar películas de  $ZrO_2$  sobre acero inoxidable dadas las condiciones experimentales suficientes.
- c) Evaluar la naturaleza de las películas por medio de técnicas convencionales de caracterización SEM, EDS y FTIR.
- d) Divulgar los resultados de la investigación por medio del documento de proyecto de grado.

# 1. Antecedentes y estado del arte.

## 1.1. Corrosión

Los distintos componentes utilizados en la industria y elementos de la ingeniería requieren de materiales que les permitan cumplir sus funciones con la seguridad suficiente para evitar fallas prematuras. En el caso de los metales, bajo la premisa de la indefectible finalización de su vida útil, se embocan esfuerzos para prolongarla, derivados pues, de la necesidad de su uso y demás factores (en especial económicos) que impiden cambiar los componentes hechos de este material con frecuencia. Las sollicitaciones a las que están sometidos los metales dentro de un sistema son versátiles y se pueden estipular a partir de las manifestaciones básicas de la energía o fenómenos procedentes de ella (mecánica, química, térmica, etc.). Su influencia genera alteraciones en la naturaleza misma del componente que se detectan en su mayoría a niveles macroscópicos, pero tienen su origen en interacciones a pequeña escala.

Es así que a nivel superficial, los materiales sufren reacciones frente a agentes del medio donde se encuentran, algunas de estas son químicas, su ataque sobre polímeros y cerámicos se conoce como degradación, mientras que para los metales recibe el término de corrosión, normalmente a partir de la transferencia de electrones y que se erige como un fenómeno de gran interés por su estrecha relación con las pérdidas económicas que trae consigo [4] [5]. Se define entonces como la estabilización de un metal (no noble) a su estado natural combinado a partir de una oxidación. Esto evidencia la marcada diferencia de los metales nobles que si se encuentran en su estado puro en la naturaleza con otros como el hierro que se obtiene a partir de óxidos por medio de la metalurgia extractiva, por lo que la corrosión se entiende también como lo contrapuesto a esta técnica [6] [7]. La corrosión que se presenta en los metales tiene como factor primordial el ambiente en el cual está expuesto el material; es así que, existen tres escenarios donde este fenómeno ocurre con frecuencia: soluciones acuosas, no acuosas y gases [8], es en los dos primeros casos donde la corrosión se hace más típica. A partir de estas principales áreas, se tienen dos nombres típicos: corrosión húmeda y corrosión seca [9]. La presencia de este fenómeno hace que esta actúe como precursor de mecanismos de degradación física como erosión, desgaste o excoiación mecánica, acelerándolos [10] [11].

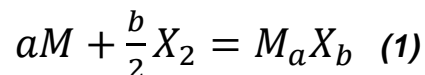


Así mismo, para los metales (y de forma general), se puede distinguir dos tipos de reacciones que suelen estar emparejadas en el caso del fenómeno de la corrosión, las de tipo químico y las electroquímicas. La diferencia entre estas radica en que en las primeras, ningún elemento sufre un cambio en su valencia; las segundas reacciones, también son de tipo químico, solo que además de que algunos elementos son adicionados o extraídos, por lo menos uno de ellos si sufre un cambio en su número de valencia [12]. Es importante establecer que este fenómeno está cimentado en los principios de las leyes de la termodinámica, lo cual pone de manifiesto la relevancia de entender el funcionamiento de la corrosión para minimizar los daños que ocasiona en la industria y demás componentes.

### 1.1.1. Corrosión Seca (a alta temperatura).

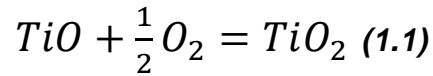
La corrosión de este tipo se presenta en sistemas donde la temperatura es alta por cuanto en niveles normales, este tipo de corrosión no ocurre. Se requiere la presencia de un gas, en su mayoría el oxígeno hace las veces de reactivo, proveniente del aire; por lo cual, la reacción gas-metal también puede recibir el nombre de oxidación (a alta temperatura). Esa oxidación, no se aplica a los metales no ferrosos debido a que no pueden formar óxidos férricos hidratados, por lo tanto estos se relacionan más con el término corrosión (se corroen) [10].

Para los metales de ingeniería, el trabajo a altas temperaturas representa grandes riesgos a la hora de producir fallas. Para tener un panorama claro de la oxidación es necesario conocer algunas propiedades tanto para el metal base como el óxido (estructura cristalina, densidad, coeficiente de expansión térmica), que van a afectar la verdadera naturaleza de la capa formada en el contexto de si es o no protectora, si puede fallar y así exponer la superficie a la acción directa de la corrosión [13]. La ecuación que describe el proceso de corrosión en metales divalentes (de transición), bajo un gas oxidante, se describe como sigue:



Para un metal  $M$ , reaccionando con un gas  $X$ , se tendrá un compuesto cuyos coeficientes  $a$  y  $b$  representan las moles de cada elemento. Un ejemplo del

cumplimiento de esta ecuación, es la reacción de monóxido de titanio con oxígeno, representada así:



Este tipo de compuestos se forman en la superficie metálica a partir de la formación de una escala de óxido, una vez comienza la nucleación de este. La figura 1 muestra el mecanismo de crecimiento de este tipo de capa, donde primero (a) surge la interacción gas-metal, (b) se genera la ya mencionada nucleación de partículas de oxígeno sobre la superficie, (c) se denota un crecimiento lateral para la formación de una película delgada y (d) se genera la escala de óxido [14]. A partir de este punto, la capa empieza a funcionar como protección frente a la acción corrosiva de la atmósfera, sin embargo, debido a que esta va a continuar su crecimiento, los electrones de la base metálica tienen que atravesar toda la película para alcanzar los átomos de oxígeno absorbidos en la nueva superficie, como consecuencia de esta interacción, se pueden crear tensiones en el crecimiento de la capa que generan posibles microfisuras que causan la falla de la función protectora del óxido superficial [13] [15].

Existen tres maneras de medir el grado de la reacción que ocurre en el proceso de oxidación, estos son: la cantidad de metal consumido, cantidad de oxígeno consumido o el óxido producido; de estos, solo el segundo permite la evaluación *in situ* sin necesidad de destruir la muestra o removerla del lugar donde está ocurriendo el fenómeno, con solo observar la ganancia de peso en el espécimen u observar el consumo de oxígeno se puede realizar un estudio sin interrupciones [16].

Un factor importante es la velocidad a la cual ocurre la reacción, esto con el fin de obtener datos más reales acerca de lo que ocurre en la interfaz metal-óxido; este análisis se basa en cuatro leyes cinéticas, a diferencia de los análisis termodinámicos, que se basan en sistemas en equilibrio en base a parámetros de presión y temperatura. A partir de la ganancia de espesor de la capa de óxido, o en la misma proporción, la pérdida de material en la base metálica donde ocurre la reacción, y su relación con el tiempo, se define:

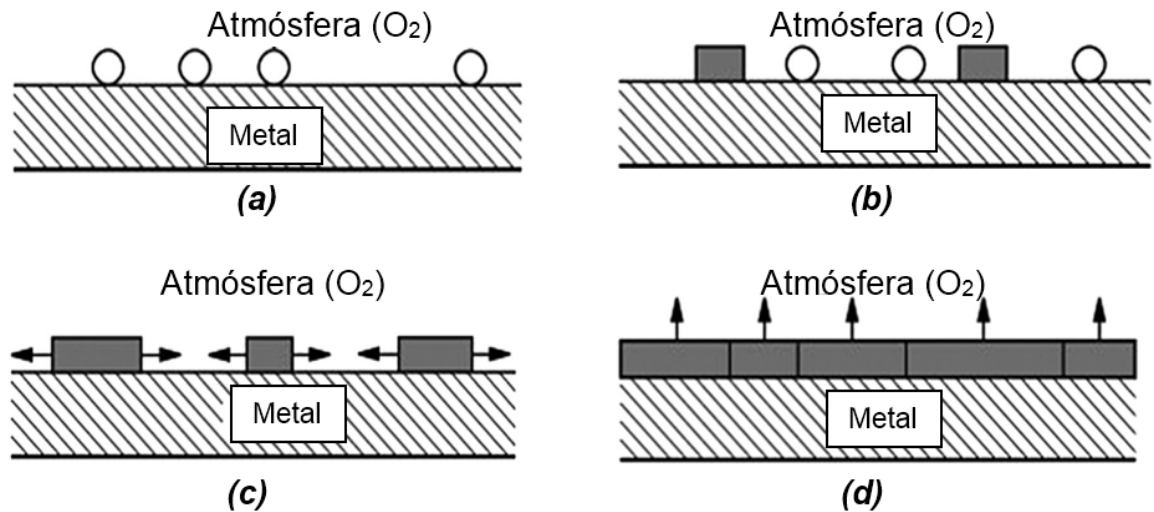


Figura 1. Mecanismo de crecimiento de capa de óxido sobre metal bajo la acción de un gas oxidante. Adaptado de J. Dai et al. [17].

### 1.1.1.1. Ley Lineal.

La tasa de oxidación es claramente dependiente del tiempo, como se explicó anteriormente, las capas primarias de óxido formadas actúan como protectoras frente al ambiente corrosivo al cual está expuesto el material base, pero una vez la capa sigue su crecimiento, para la aplicación de esta ley, debe existir una diferencia en la velocidad de crecimiento que radica en la constancia de esta en el tiempo. Para que la linealidad sea posible, también se debe contar con una independencia de la cantidad de metal o gas consumido en la reacción, es decir, que la velocidad de esta sea directamente proporcional al tiempo, constante [18]. En estos casos, el transporte de los iones reactivos es más rápido que la reacción misma. Esto es típico para metales con capas de óxido con fisuras o poros, y con sus óxidos con bajas temperaturas de fusión, que permitan un crecimiento constante de la capa de óxido, y elimine la tendencia a decrecer conforme se aumenta en espesor [19] [20].

Una descripción numérica relaciona el crecimiento de la película de óxido en espesor ( $y$ ) como función del tiempo ( $t$ ) junto con una constante de la velocidad de la reacción ( $K$ ), en este caso lineal; la ecuación es:

$$y = K_1 t \quad (2)$$

### 1.1.1.2. Ley parabólica.

A diferencia de la cinética anterior, la que describe este comportamiento es bastante típica en oxidación a alta temperatura, y se ve influenciada por las propiedades de la capa de óxido que se está formando sobre el metal base, en especial la capacidad de promover la transferencia de electrones que signifiquen el crecimiento de la película. Por lo tanto, mientras aumenta el espesor formado por la reacción, disminuye la tasa de oxidación, debido al incremento en la distancia para la correcta difusión de los iones [21] [22]. Los óxidos de metales como Hierro, Cobre y Cobalto cumplen esta ley [23]. La ecuación que describe esta ley indica que la tasa de oxidación es inversamente proporcional al grosor de la capa de óxido [24], y resulta de la integración de la ecuación (3), y da como producto la relación entre el cuadrado del espesor o ganancia de masa en la película ( $x$ ), con el tiempo ( $t$ ), una constante ( $K_2$ ), y otra ( $C$ ), producto de la operación de integración, estas dos últimas son independientes del tiempo y a una temperatura específica [18] [25], así:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 p/x \quad (3)$$

$$x^2 = K_2 t + C \quad (4)$$

La gráfica que representa la cinética parabólica se presenta en la figura 2, aquí es posible denotar la tendencia al crecimiento constante en la etapa inicial del proceso de oxidación, como se explicó anteriormente, de acuerdo a la permisividad en la difusión de iones, cuando empieza la formación de la escala, la ganancia en masa se hace casi lineal con respecto al tiempo, una vez se gana cierto espesor, al ser más dificultosa la transición de iones y electrones a través de la película para seguir promoviendo la tasa de crecimiento, se denota una estabilización en el aumento del espesor del producto formado, es decir, este crece de una manera más pasiva.

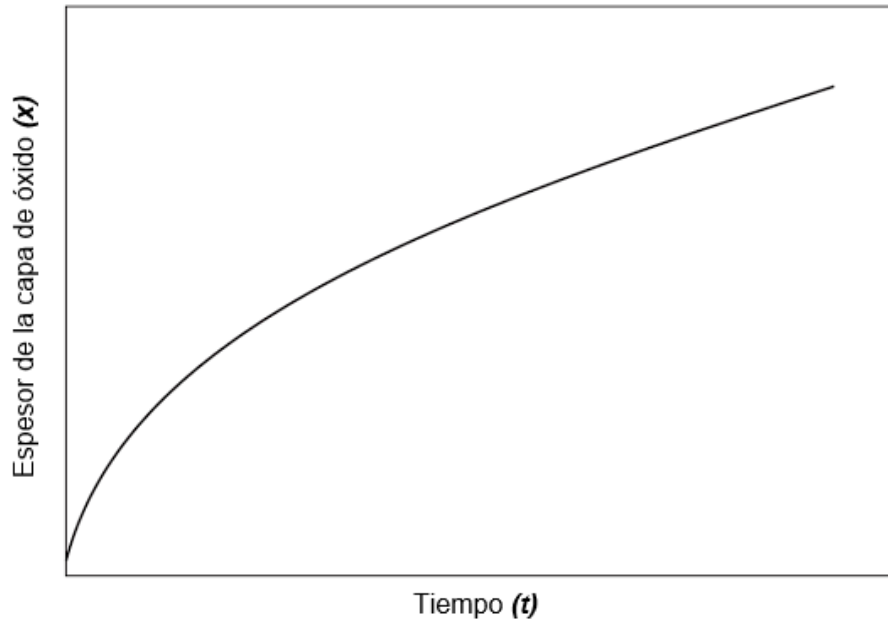


Figura 2. Oxidación parabólica a través del tiempo mediante el aumento de espesor de película o ganancia de masa. Adaptado de A.S. Khana [18].

### 1.1.1.3. Ley logarítmica.

Este tipo de comportamiento cinético a diferencia del anterior, se presenta a bajas temperaturas, en metales a menos de aproximadamente 400 °C [26]. Esta ley también usualmente se presenta en capas formada a menos de 10 nm describe este comportamiento, donde, mediante el calentamiento del metal, la tasa de oxidación se eleva con gran rapidez para después bajar drásticamente [27] [28]. Un caso especial sucede con esta ley dada la posibilidad de presentarse también mediante la oxidación logarítmica inversa, en la práctica es casi imposible determinar si una capa de óxido está experimentando exclusivamente alguno de estos dos comportamientos, por la cual, gráficamente son muy similares [29]. En las ecuaciones (5) y (6) se describe estos dos tipos de manifestaciones donde,  $(x)$  representa la cantidad de metal transformado en óxido,  $(K_{log})$  y  $(K_{il})$  son las constantes de velocidad,  $(t)$  el tiempo y tanto  $(A)$  como  $(B)$  son constantes de integración.

$$x = K_{log} \log(t) + A \quad (5)$$

$$\frac{1}{x} = B - K_{il} \log t \quad (6)$$

La figura 3 muestra la variación de  $x$  con respecto al tiempo, tanto para logarítmica directa e inversa, la cercanía entre el comportamiento de estas dos da muestra de la imposibilidad de diferenciarlas.

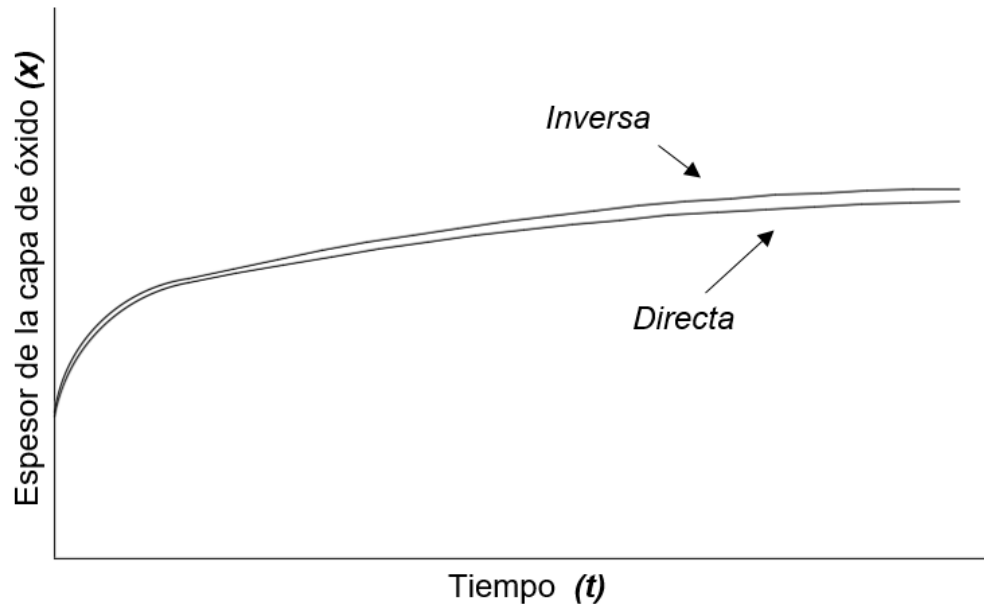


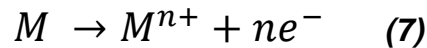
Figura 3. Comportamiento del espesor con respecto al tiempo y cercanía entre las dos manifestaciones en la cinética logarítmica. Adaptado de J. Davis [28].

### 1.1.2. Corrosión húmeda (en medio acuoso).

Este tipo de corrosión a diferencia de la anterior es la más común de todos los procesos corrosivos, en gran medida, debido a que la acción sola del ambiente donde se encuentre el material puede promover este tipo de degradación, para la corrosión seca, era necesaria la intervención de ciertas condiciones que crearán una atmósfera propicia para obtener óxidos, para este caso no es así, en medios con agua, agua de mar, humedad o incluso en procesos industriales es propensa la corrosión húmeda [30]. Bajo este ambiente la reacción que ocurre es en su mayoría de tipo electroquímico, es decir, existe una pérdida de valencia generalmente en el elemento que está siendo atacado, como consecuencia de la

interacción con el agente corrosivo, algún elemento del material base en general pasa de un estado metálico a uno no metálico [8] [31].

Para que sea posible la corrosión deben manifestarse simultáneamente una reacción de oxidación o de tipo anódica, ubicándose en aquellos lugares donde los electrones están siendo cedidos. Y a su vez, una reducción de naturaleza catódica donde los electrones están siendo absorbidos, es por esto que es necesaria una coexistencia de estos dos fenómenos [32]. Las ecuaciones 7 y 8 muestran en términos electroquímicos la naturaleza de la oxidación y reducción respectivamente. Donde,  $M$  es el metal,  $M^{n+}$  es un catión metálico disuelto,  $Ox$  un oxidante soluble y “Reducción” es la forma reducida del oxidante [10].



Las reacciones ocurren naturalmente en la superficie del metal base, la figura 4 muestra un esquema de la interacción de este con el medio acuoso, este denominado como electrolito, y la superficie atacada como electrodo. Aquí existe una interfase llamada también de doble capa o interfase electrólito sólido (SEI, por sus siglas en inglés), donde existe una diferencia de potencial. Aquí se identifican tres zonas dentro de la interfase electrodo/electrolito. El plano interior de Helmholtz (IHP) donde se encuentran los iones absorbidos en la superficie metálica, a continuación, se localizan algunos cationes solvatados, es decir, rodeados de partículas de solventes, este es el plano exterior de Helmholtz (OHP), por último, se encuentra una capa difusa donde se encuentran en fase primaria los iones, cationes y solvente que en función de la disminución de la distancia con la superficie metálica harán parte de las dos capas anteriormente descritas [33] [31].

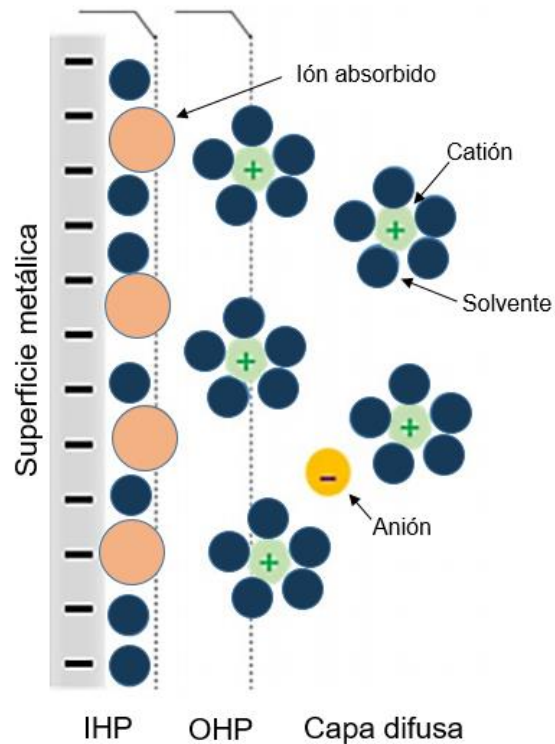


Figura 4. Interfase electrodo/electrolito en proceso de corrosión acuosa. Adaptado de Huang et al. [34].

### 1.1.3. Corrosión intergranular (IGC)

Este tipo de corrosión se conoce también como corrosión intercrystalina, y es así que se manifiesta, en los límites de grano debido a la sensibilización de aleaciones, este tipo de corrosión puede presentarse de forma individual o en conjunto con otros tipos de corrosión como por picadura o exfoliación [35]. Dicha sensibilización se define como el estado de un metal en el que la precipitación de algunos compuestos en los límites de grano promueve la susceptibilidad del material a la corrosión, y es el resultado de tratamientos térmicos, soldadura, enfriamientos lentos u operaciones a través de las temperaturas de sensibilización, por ejemplo, para el acero inoxidable austenítico, de 450 a 850 °C [36, 37]. Algunos compuestos responsables de la IGC son los carburos, nitruros, sulfuros o demás elementos que tienden a precipitarse en los bordes de grano por ser zonas de alta energía, por lo que un mayor tamaño de grano puede promover la susceptibilidad a la corrosión, en ambientes corrosivos, los límites de grano actúan como un ánodo, y el área del grano como cátodo, esto resulta en un flujo



de energía que causa un ataque rápido penetrando profundamente dentro del metal [30]. La IGC reduce drásticamente la resistencia mecánica del material [10]. Algunas técnicas desarrolladas para mejorar la resistencia a la corrosión de estos metales son: Galvanoplastia, anodizado, deposición química y física en fase vapor, plasma spray, tratamiento láser de superficie, implantación iónica, entre otros [38].

## **1.2. Recubrimientos.**

Los recubrimientos surgen a partir de la necesidad de proteger a los distintos materiales de la acción del medio ambiente que provoquen su deterioro o falla, de igual manera se busca prolongar la vida útil de distintos componentes de la industria e ingeniería debido al costo que conlleva nuevas fabricaciones o reemplazos en elementos de producción que trabajan prolongadamente [39]. Estas capas superficiales pueden ser reactivas con los agentes de la atmósfera donde se encuentren o servir simplemente como barrera de protección para retardar el proceso que ocurriría sobre el material expuesto, tal es el caso de las películas cerámicas sobre materiales metálicos que actúan como un tipo de aislante que dificulta el flujo de iones, electrones, o demás partículas que ataquen la superficie. Los recubrimientos metálicos, actúan en función de sus propiedades químicas para ser atacados preferentemente antes que el material base (sustrato metálico), o bien para reforzarlo superficialmente. Un tercer tipo de recubrimiento es el orgánico, que logra una combinación entre los anteriores funcionando en primera medida como barrera y a su vez, siendo expuesto a la degradación voluntaria [40].

Si se realiza una variación en los sustratos a los cuales se les realiza el depósito de una película, es posible ampliar el rango de aplicaciones más allá de la protección, tal es el caso del desarrollo de películas reactivas para la generación de energía, celdas solares, piezoeléctricos, separación de compuestos, tratamiento de residuos orgánicos o incluso lograr la separación de agua en sus componentes para la extracción de hidrógeno. Se pueden aplicar también, recubrimientos térmicos que disipen el calor incidente en trabajos que tiendan a altos choques térmicos y que incluso permitan aumentar la temperatura de operación [41]. Otro aspecto de mejora en el tema de los recubrimientos, trata acerca de la optimización en la respuesta de componentes cuyas superficies interactúan bajo la influencia de movimientos relativos; en el estudio de la

tribología de herramientas de conformado por ejemplo, se presentan dos respuestas al desgaste que involucran primero, una pérdida superficial de material debido a propagación de grietas o generación de tensiones conocido como *desgaste tribo-mecánico*, o, bajo el cambio de las propiedades químicas de la superficie derivadas de la posible oxidación del plano externo de contacto de alguno de los elementos, conocido como *desgaste tribo-químico*. El estudio de la respuesta de estos fenómenos frente a recubrimientos realizados a través de una técnica de deposición física de vapor asistida por plasma se desarrolla en la referencia [42].

### **1.2.1. Películas delgadas.**

El espesor de los recubrimientos es una característica importante que permite una clasificación que determina la utilidad que van a tener estos al ser dispuestos sobre cierto material, es así que existen recubrimientos con calibres relativamente altos, como pinturas o barniz que cumplen funciones de protección y decoración, estos, por ejemplo, dependen en parte al sustrato sobre el cual estén depositados y en la mayoría de los casos no requieren procesos avanzados de alta ingeniería. Otros tantos, donde dicho grosor se requiera más fino necesitan de técnicas y equipos especializados que aseguren la conservación de las propiedades químicas de la sustancia base o precursora que va a ser depositada como recubrimiento. En ese sentido, las películas delgadas pueden establecerse así a espesores del orden de 0,1  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ , contando con una adherencia sobresaliente, pocas imperfecciones y una composición química estable [43]. Así mismo, estos componentes no solo están sometidos a interacciones superficiales, también sufren de problemas referentes a propiedades de tipo mecánico, por ejemplo, tensiones debidas a las condiciones derivadas de los procesos de depósito y en especial al uso de altas temperaturas, defectos de tipo microestructural por el crecimiento de la película una vez es depositada generando deformaciones o fracturas [44].

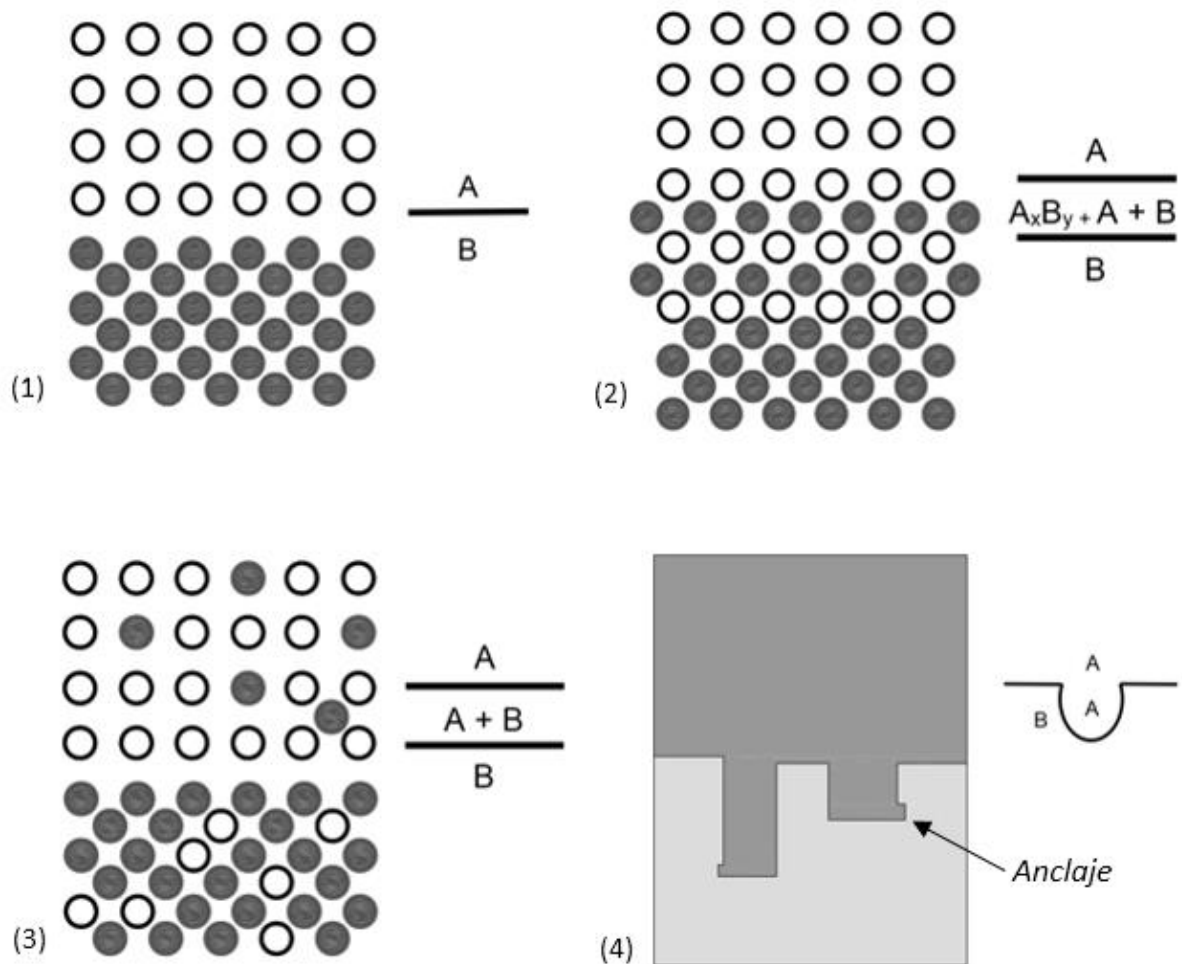


Figura 5. Interfaces sustrato-película: (1) Interfase Abrupta, (2) Interfase Compuesta, (3) Interfase de Difusión, (4) Interfase mecánica. Adaptado de Ohring et al. y Mattox [45] [46].

En cuanto a la interacción película-sustrato conocida como interfase, que no es más que la región que representa el enlace entre el material base y su recubrimiento [47]. El punto de mayor interés es la adherencia, debido a que permite el crecimiento inicial de la capa depositada y a la vez su estabilidad en el tiempo. La fuerza que mantiene unidos estos dos elementos varía dependiendo del tipo de interfase que se presente, si se tiene una de tipo abrupta, las fuerzas intermoleculares de Van der Waals predominan, en un orden de 50 a 100 KJ/mol, que representan una adherencia ineficiente, este tipo de interfase se presenta cuando no existe difusión de la película sobre el sustrato y las reacciones químicas características de otro tipo de interfase más fuerte no se presentan,

estas interacciones débiles se deben a la falta de solubilidad entre los materiales involucrados [48]. La interfase mecánica se basa en el enclavamiento (anclaje) del material a depositar sobre la superficie preferentemente rugosa del sustrato, la fuerza en este caso depende de las diferentes configuraciones geométricas de la interfase, así como de las propiedades mecánicas de la película y su sustrato, es de aclarar que la aspereza de la superficie se puede realizar deliberadamente, así como la posible presencia de poros pueden favorecer dicho enclavamiento. Sin embargo, al tratarse de una película de espesor bastante mínimo, la presencia de dichas imperfecciones en el material base pueden desencadenar un efecto “sombra” haciendo que está también presente imperfecciones en su superficie imitando las que encontró en el sustrato donde fue depositada [45]. La interfaz compuesta es frágil debido a tensiones derivadas de la reacción, puede formar múltiples capas de compuestos entre los materiales en contacto y mantiene una buena adherencia, sin embargo, si la región de la reacción es demasiado gruesa, puede tender a defectos como porosidades o microgrietas que desencadenan una adherencia baja [49]. El último tipo de interfase es la de difusión, en este caso existe una transición gradual que se forma debido a la solubilidad sólida entre la película y su sustrato; factores como la temperatura y el tiempo deber ser los adecuados para permitir este tipo de interfaz que además posee alta adherencia. También existe la posibilidad de aparición de defectos en el material interfacial como porosidad, conocida como *Porosidad de Kirkendall* debida a velocidades de difusión diferenciadas entre material base y recubrimiento, que desencadena la pérdida de la calidad de adherencia a través de fractura. La difusión se presenta a menudo en sistemas metálicos [46]. La figura 5 muestra los esquemas correspondientes a los tipos de adherencia descritos.

El crecimiento de las películas delgadas se divide en tres etapas de nucleación, difusión sobre la superficie y posterior formación. La figura 6 muestra tres tipos de procesos de nucleación dependiendo de los parámetros termodinámicos de la técnica de depósito y la superficie del sustrato.

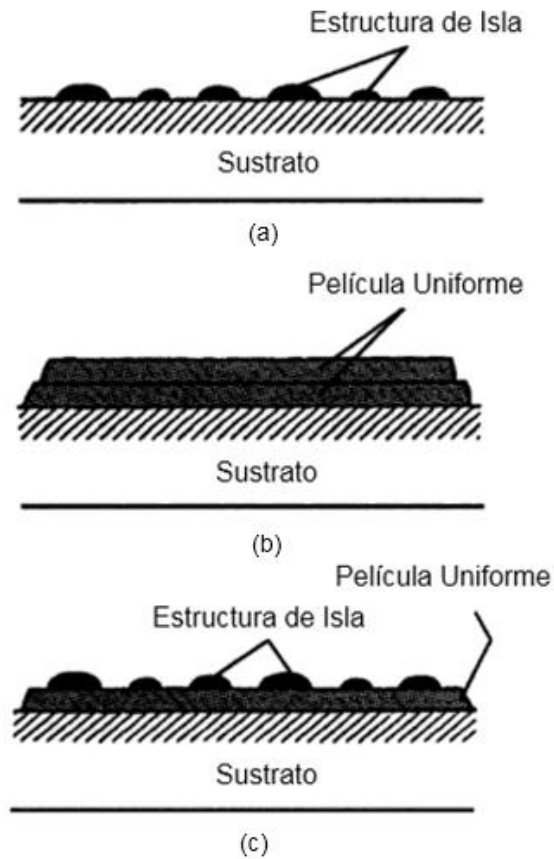


Figura 6. Métodos de nucleación de películas delgadas: (a) Tipo Volmer-Weber, (b) Tipo Frank-van der Merwe, (c) Tipo Stranski-Krastanov. Adaptado de Wasa et al. [51].

### 1.3. Técnicas de recubrimientos delgados.

El espesor de la película es un factor determinante a la hora de elegir la técnica de recubrimiento óptima para un material, ya que en función de éste un proceso a otro requerirá más energía y materia prima para lograr el producto deseado, así como diferentes configuraciones y equipos. En el tema de la producción de películas delgadas, existen técnicas versátiles aplicables a sectores como el automotriz, mecánico, de construcción, microelectrónica, biomedicina, entre otros; ligados al desarrollo de propiedades tribológicas, químicas, eléctricas, ópticas o magnéticas [50].

Los recubrimientos de naturaleza protectora se pueden clasificar en dos grandes grupos dependiendo el mecanismo en el que el material precursor va a depositarse sobre el sustrato, estos son la deposición química en fase vapor (CVD) y deposición física en fase vapor (PVD). Sus diferencias parten de discretos cambios en algunos parámetros como la presión (grado de vacío) que se requiere, así para la CVD se usan presiones cercanas a la atmosférica y para PVD valores de alto vacío (10 - 5 mbar). Otro factor es la temperatura de trabajo, de mayor versatilidad para la deposición química con rangos a partir de una medida aceptable de 450 °C hasta incluso 1000 °C, su contraparte, maneja 480 °C a 550 °C, estos valores permiten mantener las propiedades mecánicas y estructurales del material base (sustrato) [39] [52].

La diferencia más radical de estos dos procesos es la forma en la que se presenta inicialmente el material precursor y su transformación para el crecimiento en modo de película. Un material sólido convertido en vapor a partir de bombardeo de iones energizados y que finalmente se condensa en la superficie del sustrato después de un enfriamiento y posterior nucleación pertenece a un proceso PVD. Si el precursor se presenta en forma de vapor, o de un líquido que posteriormente será convertido, se habla del proceso CVD [53] [54].

En un subconjunto de la clasificación anterior aparecen técnicas como la proyección térmica (*Thermal Spray*), definida como un conjunto de procesos en los que materiales metálicos o no metálicos son finamente divididos para depositarse en estado semi-fundido o fundido en su totalidad para formar un recubrimiento, el material precursor se puede presentar también a modo de polvos, alambre o barras cerámicas [55]. El proceso general fue inventado por *Max Ulrich Schoop* alrededor de 1909 en base a unos recubrimientos sobre un muro producto de disparos de un arma de juguete [56]. La figura 7 muestra un esquema básico del proceso que basa su funcionamiento en la convergencia sobre una boquilla o pistola de elementos como el material precursor a depositar, un gas de arrastre, y una fuente de energía; el proceso se basa en la propulsión de un material en cualquiera de los estados descritos anteriormente después de haber sido calentado por una fuente, por esta acción se generan una serie de partículas que son dirigidas a la superficie a depositar, allí se crea un vínculo con la superficie que promueve el crecimiento y ganancia en espesor del recubrimiento resultante [57].

Las variaciones a esta técnica se basan en el mecanismo usado como fuente de energía, así, existen tres clasificaciones: Proyección térmica por llama, Proyección

con arco eléctrico y Proyección por plasma. Todas estas técnicas deben proveer la suficiente energía para que las partículas generadas se deformen plásticamente al chocar con el sustrato, a través de su transformación a un estado líquido [58].

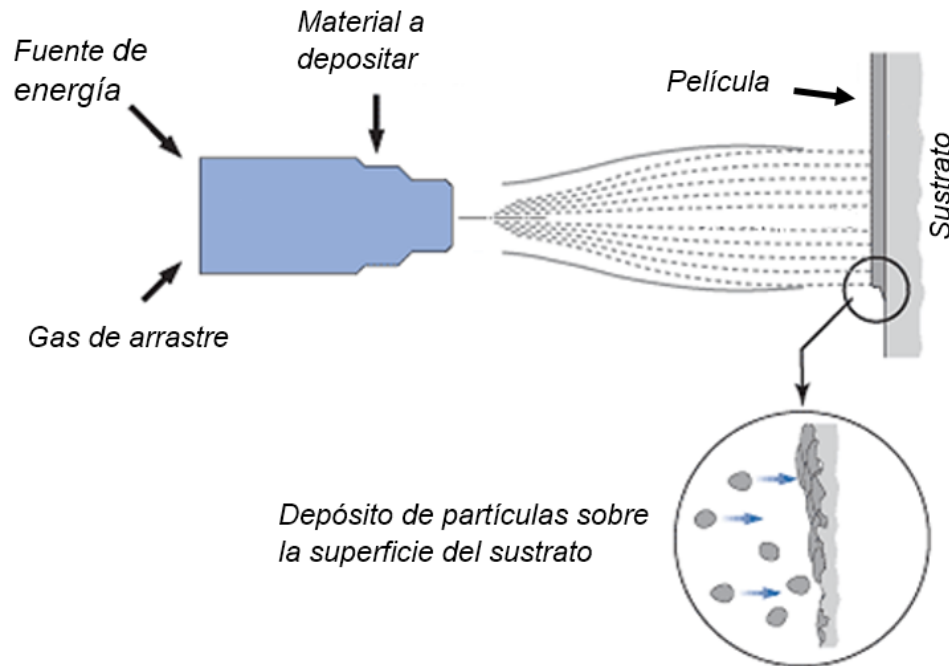


Figura 7. Esquema de la técnica de Proyección Térmica. Adaptado de *Synthetic Coatings* [59].

Recubrimientos de Zirconia se han realizado por medio de *Thermal Spray*, en los trabajos reportados por Aurélien y colaboradores, se realizan recubrimientos de Zirconia dopada con Itrio en cuatro diferentes soluciones para ser depositadas en discos de Acero inoxidable 304. Los resultados muestran que la homogeneidad en el recubrimiento depende de la formación de aglomerados en la solución antes de rociar y existe una relación directa entre el solvente utilizado y la energía del plasma (como fuente de energía) para la fusión de los mismos, siendo así que, una solución en base agua va a presentar mayores dificultades para la formación del recubrimiento debido a la alta entalpía de vaporización de esta, entonces se requiere una mayor cantidad de energía proveniente del plasma que sinteriza los aglomerados de la solución impidiendo así que estos crezcan sobre el sustrato; por otra parte, cuando se utilizó etanol, la mayoría de aglomerados fueron fundidos y depositados [60]. En otro estudio, se depositaron recubrimientos Zirconia-Alúmina con la obtención de dos formaciones características conocidas

como lamellas (laminillas), aquí se incluyó una capa de anclaje basada en Níquel, el recubrimiento tiene una estructura laminar y presenta defectos propios de los parámetros de operación como poros interlaminares, partículas no fundidas y agretamiento, sin embargo se obtuvo Zirconia en fase tetragonal la cual es más estable y asegura un aumento en la resistencia mecánica y tenacidad [61].

Otra técnica derivada de los procesos PVD es la conocida como *Pulsed Laser Deposition (PLD)* o deposición por láser pulsado, es un proceso que se basa en la ablación de un material que constituye los componentes del recubrimiento conocido como blanco, después se desprenden una serie de partículas diversas que son dirigidas al sustrato y allí se genera el depósito, estos equipos requieren usualmente de ultra alto vacío. El sustrato debe ser calentado para promover la reacción sobre su superficie. La figura 8 ilustra el proceso PLD, allí, un rayo incidente a 45° golpea la superficie del blanco y de allí se genera una zona conocida como *plume* que contiene especies como átomos, iones o incluso gotas sumado al hecho de que se produce un derretimiento en la zona de impacto del láser. Por último, en la dirección del cono proyectado desde el blanco se posiciona el sustrato caliente. Una ventaja importante del proceso PLD es la constancia en la composición química de las especies provenientes del blanco, debido al corto tiempo que transcurre entre el desprendimiento y el depósito sobre la nueva superficie, esto permite depositar compuestos químicamente complejos [62].

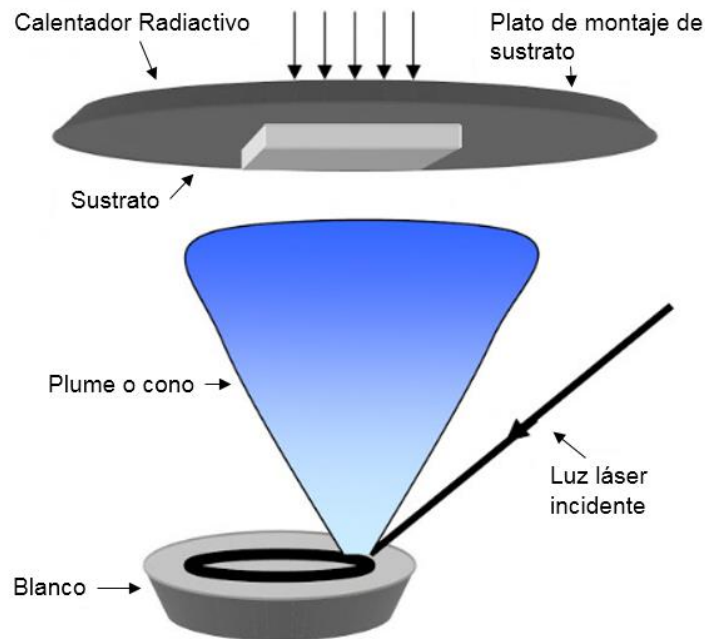


Figura 8. Técnica de Deposición por Láser Pulsado (PLD). Adaptado de Kykyneshi [63].



En la aplicación de esta técnica se han reportado estudios que enfatizan en una estabilización con otros tipos de compuestos para mantener algunas de las tres fases en la que se presenta la Zirconia. A temperatura ambiente hasta un rango de 1170 °C el óxido de Zirconia como también se conoce a, se mantiene en una fase monoclinica, a partir de esa temperatura hasta cuando se alcanzan los 2370 °C se logra la fase tetragonal, de aquí en adelante hasta la temperatura de fusión de  $ZrO_2$  se está en presencia de la fase cúbica. Es de resaltar que la necesidad de mantener algunas de estas fases a temperatura ambiente requiere la estabilización mencionada, esto se logra con algunos dopantes como óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) o incluso óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) [64]. El autor Sebastian Heiroth ha presentado investigaciones acerca del depósito de  $ZrO_2$  estabilizado con Itrio con la técnica PLD sobre sustratos de zafiro con espesores de película de 200 nm y 1200 nm. Los recubrimientos logrados fueron sometidos a un tratamiento térmico (recocido) a temperaturas oscilantes en el rango de 150-1000 °C, después fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron que con esta técnica la temperatura de transformación de fase de la Zirconia dopada con Itrio es mucho menor (200-250 °C) que la necesaria para otras técnicas. También el crecimiento de grano difiere en algunas muestras que fueron sometidas a PLD y después recocidas (granos equiaxiales) que otro grupo que fue depositado a una temperatura mayor (estructura nanocolumnar) y no requirió tratamiento térmico. Estas películas con bajas temperaturas de cristalización son especialmente demandadas para ser integradas en células de combustible cerámicas o sensores de gas [65].

Uno de los procesos altamente usados en investigación de recubrimientos con películas delgadas es el *Sputtering* (o pulverización catódica) que consiste en el bombardeo de un material denominado blanco y el desprendimiento de algunos átomos de este para ser depositados sobre un sustrato. La figura 9 muestra un esquema de la variación de esta técnica conocida como *DC Diode Sputtering* que representa la configuración más simple de esta técnica de depósito, aquí se cuenta con dos electrodos, uno que se mantiene en enfriamiento que funciona como cátodo y el otro, el sustrato, como ánodo. La superficie del cátodo es cubierta con el material del recubrimiento. Dentro de la cámara donde ocurre el proceso debe existir un gas pulverizador que por lo general es Argón a una presión cercana a  $10^{-2}$  mbar. Este gas es ionizado por una diferencia de potencial y los iones producidos son dirigidos al cátodo (o blanco) donde impactan causando el desprendimiento de átomos del recubrimiento, estos son lanzados al

sustrato para formar la película delgada debido a la transferencia de momento y en un nivel menor a la evaporación térmica de la superficie calentada [66]. En esta variación el cátodo está compuesto de metal para promover la transferencia de corriente entre dos materiales metálicos [67]. Una variable importante de forma general en cualquier configuración de la pulverización catódica es el rendimiento de pulverizado (*Sputter Yield 'S'*) que no es más que la razón entre el número de átomos expulsados y los iones incidentes en el cátodo, este puede estar influenciado por la energía y el ángulo de incidencia de los iones incidentes, el material del blanco o la carga eléctrica [68] [51].

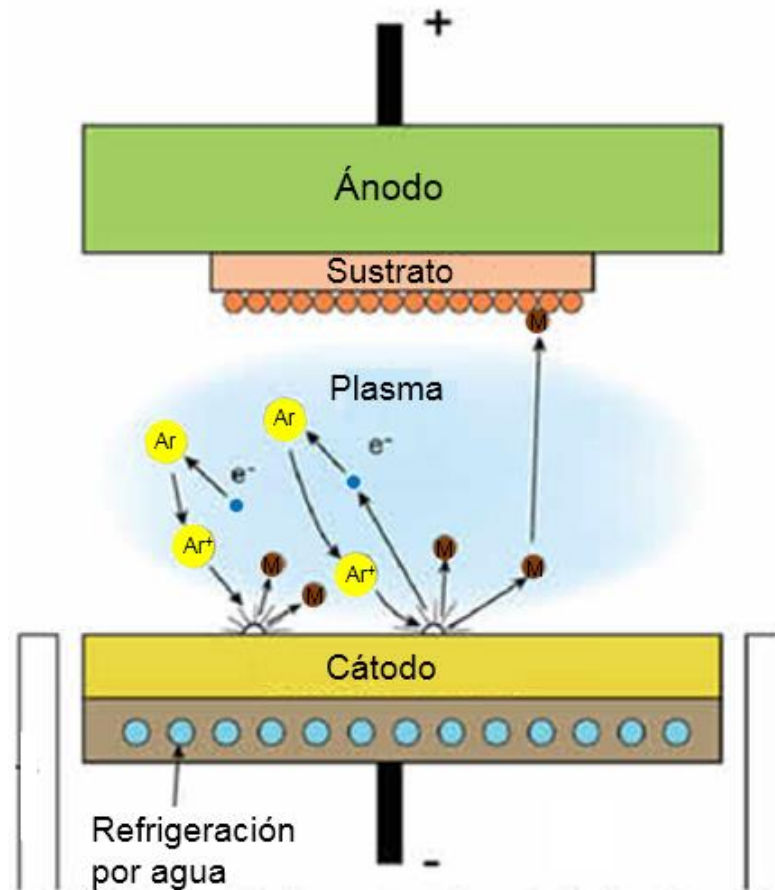


Figura 9. Técnica DC Diode Sputtering. Adaptado de Micromagnetics [69].

El *RF-Sputtering* es una modificación del DC que es necesaria cuando el blanco metálico se reemplaza por uno de naturaleza aislante para el depósito de dieléctricos, óxidos, aislantes y otros materiales, sin embargo, la transferencia de electrones no va a ser lo suficientemente satisfactoria como con un blanco metálico, lo cual creará un cúmulo de iones positivos sobre la superficie del cátodo. Por esta

razón, se reemplaza la fuente de energía de corriente directa se sustituye por un suministro de radiofrecuencia.

Estas dos configuraciones contienen una limitante al momento de requerir altos rendimientos de depósito, debido a la dificultad que representa en ellos trabajos con sustratos térmicamente estables, ya que el bombardeo de iones necesariamente aumenta la temperatura del sustrato y no contribuyen a mantener el plasma, es por esto que una nueva configuración de la técnica de pulverización es capaz de solucionar esos impedimentos, este es el llamado *Magnetron Sputtering*, que al trabajar a bajas presiones aumenta la tasa de depósito [70].

En este caso, un campo magnético es aplicado sobre el blanco para confinar el plasma generado entre el sustrato y el cátodo y para mejorar la ionización del gas pulverizador, los iones de argón por lo tanto son acelerados para desprender los átomos del material de recubrimiento y así ser depositados y posteriormente difundidos sobre la superficie del sustrato. La baja presión de este método debe ser la adecuada para evitar que las partículas pulverizadas sufran colisiones con el gas que se encuentra dentro de la cámara del equipo y en el espacio blanco-sustrato. Sin embargo existe un cúmulo de partículas secundarias en las cercanías de la superficie del cátodo que generan una zona de mayor densidad, allí, el blanco es susceptible a sufrir erosiones superficiales. El campo magnético inducido dentro del sistema es paralelo a la superficie del blanco y a su vez perpendicular al campo eléctrico generado por cualquiera de las configuraciones anteriormente mencionadas.

Una desventaja que se presenta es que si bien se elimina el sobrecalentamiento del sustrato por el bombardeo de iones, por la acción del campo inducido el plasma tiende a agruparse en las cercanías del blanco por lo que al nivel del sustrato no actúa de manera suficiente para promover la activación del gas reactivo, para solucionar esta limitante se dispone de una nueva variación llamada *Unbalanced Magnetron Sputtering* (Pulverización con magnetron desbalanceado o UMS). Esta consiste en la adecuación de otros imanes o variación en la distribución de los existentes en el magnetron que desvíen parcialmente las líneas de campo magnético mejorando el flujo del plasma que se encuentra alejado del sustrato, por lo tanto, se permite el tránsito libre de algunos electrones que se encuentran atrapados en la región limitada por las zonas magnéticas normales, de esta manera la densidad de corriente iónica sobre el sustrato aumenta considerablemente sin necesidad de una polarización externa que era necesaria en la presencia de un magnetron balanceado [71]. La figura 10 muestra un

esquema del UMS donde se denotan las líneas de campo redirigidas por acción de la configuración del magnetrón.

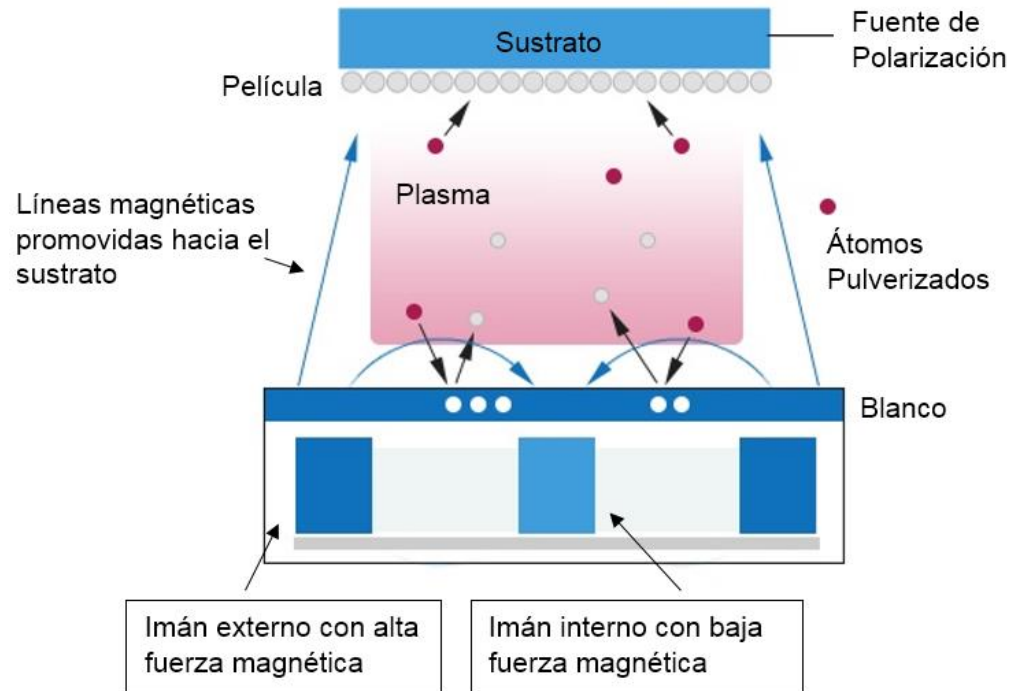


Figura 10. Sputtering con magnetrón desbalanceado. Adaptado de Kobe Steel[72].

En la investigación llevada en la referencia [73], se realizaron depósitos usando un blanco de Zirconia estabilizada con Itrio en una proporción del 8% molar del reactivo dopante; se hizo uso de un equipo de pulverización catódica con radiofrecuencia (RF Sputtering) y los sustratos fueron sílice fundida y ánodos de material NiO-YSZ que presentan mejoras con respecto a los convencionales utilizados en las celdas de combustible. Se encontró que el mejor valor de potencia utilizada en el equipo para evitar el calentamiento del sustrato es de 20 Watts, se obtuvieron espesores entre 40-600 nm de hasta 600 nm para el ánodo como sustrato y para el sílice, entre 40-200 nm con el propósito de hacer mediciones de conductividad. Las películas obtenidas presentaron alta densidad sin muestras de agrietamiento.

Dentro de las técnicas de deposición química en fase vapor (CVD) existe un factor determinante a la hora de lograr recubrimientos que se relaciona con la temperatura a la cual es llevado el sustrato, si bien se pueden manejar rangos considerablemente altos, no todos los materiales van a mantener sus propiedades

a los valores de temperatura necesarios para promover las reacciones químicas de las sustancias precursoras. Una mejora que brinda menores valores de este parámetro para el proceso es el uso de plasma generado por una fuente de potencia eléctrica de corriente directa, radiofrecuencia o microondas, que permite generar un ambiente de alta reactividad química para compensar la ausencia de alta temperatura. En esta configuración un gas (o combinación de varios) de trabajo es alimentado dentro de un sistema de vacío para formar elementos en el plasma que serán depositados. La Deposición química en fase vapor asistida por plasma (*Plasma-assisted chemical vapor deposition* – PAVCD, PCVD) como se conoce a dicha técnica cuenta con tres clasificaciones: Polimerización plasma en la que se deposita en el sustrato una delgada película polimérica a partir de monómeros formados en el plasma; la segunda es la Epitaxia plasmática que promueve el crecimiento de monocapas de sólidos policristalinos y por último, se presenta un tipo de PCVD de reacciones químicas heterogéneas en la que el gas de trabajo reacciona con la superficie del sustrato para formar una película de compuestos químicos [74].

Una implicación en el uso de este tipo de técnicas es el costo de fabricación de productos, los equipos de CVD más sofisticados pueden representar grandes inversiones, sin embargo en procura de reducirlas existe una variación bastante efectiva como la implementación de un sistema de aerosol que transporte las sustancias precursoras hacia el sustrato. Esto es conocido como CVD asistida por aerosol (*Aerosol-assisted chemical vapor deposition* - AACVD). Este método se basa en la atomización de la solución precursora a través de un aerosol donde se generan gotas finas que se transportan en un medio gaseoso. Estas especies son dirigidas a una zona de reacción (a alta temperatura), allí el solvente donde fueron preparadas las sustancias a depositar se evapora formando el ahora vapor precursor, finalmente los productos destinados a formar la película son condensados en la superficie del sustrato por medio de descomposición o reacciones químicas. Una ventaja de esta configuración es que se pueden obtener nanopartículas con mayor facilidad e incluso estas pueden estar presentes en la sustancia precursora inicial y ser incorporadas mientras se deposita la película proveniente de la mezcla inicial [75].

Una investigación realizada por *Palgrave y Parkin* [76] se enfocó en la obtención de películas delgadas con nanopartículas de oro sobre sustratos de vidrio. Se realizaron tres tipos de depósitos en los que se usó como precursor principal una suspensión coloidal con tolueno como fase continua y oro como fase dispersa. La segunda película fue una mezcla entre el coloide y Hexafenóxido de tungsteno [W(OPh)<sub>6</sub>] para formar una capa trióxido de Tungsteno-Oro (WO<sub>3</sub>/Au). El último

depósito combinó Isopropóxido de Titanio y el coloide para una película dióxido de Titanio-Oro ( $\text{TiO}_2/\text{Au}$ ). Se demostró que las nanopartículas de oro depositadas sin un precursor adicional no tenían alta difusión en la superficie del sustrato, sin embargo, cuando se depositó en conjunto con otros precursores, las nanopartículas estuvieron presentes en toda la extensión del recubrimiento. Uno de los usos potenciales de las películas  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  se debe a las propiedades de reflexión que se encontraron como espejo térmico para control solar, una ventana recubierta con esta película reflejará gran parte de los rayos incidentes del sol reduciendo así en costos de aire acondicionado en interiores. Las capas combinadas presentaron alta adherencia. Por último, el punto de mayor interés que surge del estudio por parte de los autores, es la versatilidad de la técnica a la hora de depositar un sinnúmero de películas de diversas propiedades simplemente variando los precursores iniciales, siempre que se mejore la eficiencia en la incorporación de nanopartículas a las películas.

#### **1.4. Spray Pirólisis (SP).**

Esta técnica estrechamente ligada a la AACVD se basa en el depósito de películas delgadas a partir de una solución precursora que como se mencionó puede ser homogénea o heterogénea, y que a través de una excitación mecánica o haciéndola pasar por una sección transversal forma pequeñas gotas que son dirigidas a un sustrato a alta temperatura donde el solvente utilizado en el precursor se evapora provocando la reacción directa de los compuestos deseados para el depósito sobre la superficie caliente. En base a la capacidad de las técnicas CVD de trabajar con casi todos los elementos de la tabla periódica, en algunos casos como elementos puros o de forma combinada, el Spray Pirólisis ofrece una gran versatilidad de aplicación y una relación de costos bastante baja con respecto a otras técnicas. La formación de las pequeñas partículas provenientes de un proceso de nebulización genera la primera clasificación del proceso, la figura 11 muestra la configuración conocida como Spray Pirólisis Neumático (*pneumatic spray pyrolysis* - PSP), aquí se cuenta con una corriente de aire comprimido que incide sobre el depósito de solución precursora, allí el aire a alta velocidad ocupa todo el espacio del nebulizador generando la atomización de la solución. El aerosol producido es transportado a través de un tubo de vidrio en dirección al sustrato caliente. Aquí se destaca la inclusión de un cono de vidrio que aísla el proceso de depósito de cualquier tipo de contaminante presente en el ambiente.

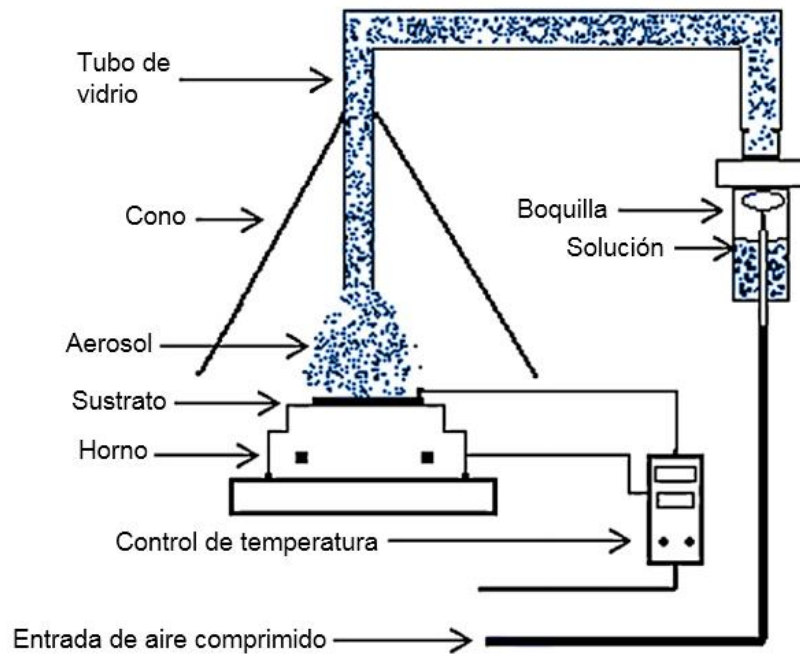


Figura 11. Esquema de Spray Pirólisis Neumático. Adaptado de Bouznit et al. [77].

Otra alternativa a la técnica de SP es el uso de fuente en forma de llama para degradar los compuestos que no se desean depositar de la solución inicial, esta se conoce como Spray Pirólisis por Flama (*Flame Spray Pyrolysis* - FSP), aquí, la solución se rocía hacia el sustrato a través de una boquilla, al lado de esta se encuentra una fuente de combustible que a través de una llama va generando la evaporación de los solventes que por lo general se encuentran en mayor proporción en la mezcla precursora. Es así que las partículas llegan al sustrato libres de cualquier agente para nuclear sobre la superficie. El método FSP ofrece versatilidad (con el uso de dopantes), economía y altas tasas de producción. Las nanopartículas obtenidas a través de este arreglo de la técnica SP ofrecen alta cristalinidad debido a que no es necesario un segundo proceso de recocido, por ejemplo. La morfología y tamaño de partícula dependen estrechamente de parámetros como la concentración del precursor, la tasa a la que se alimenta este al sistema de nebulización, y las tasas de los gases involucrados como gas de arrastre, comburentes (en su mayoría oxígeno) y combustible [78] [79].

En los métodos SP se generan pérdidas por la difusión del spray al ambiente, por medio de la inducción de una diferencia de potencial es posible contrarrestar este problema y su vez aumentar la eficiencia del depósito (cerca del 80%). En la

técnica de Spray Pirólisis Electrostático una corriente directa de alto voltaje es aplicada entre la boquilla y el sustrato, esto hace que se generen gotas de tamaño uniforme que con una carga superficial inducida se dirigen directamente a la superficie del sustrato. Los parámetros críticos para el control del tamaño de gota van desde la tensión del voltaje, el diámetro transversal en la punta de la boquilla, la distancia boquilla-sustrato, hasta los más comunes en las configuraciones de SP como temperatura del sustrato y propiedades físico-químicas del precursor [80]. Estos parámetros determinan la morfología de la película depositada [81].

### 1.5. Spray pirólisis ultrasónico.

De las configuraciones anteriormente descritas, el Spray Pirólisis Ultrasónico (SPU) guarda una estrecha relación con el PSP por cuanto la única diferencia que existe entre ellos es la forma en que se logra obtener el spray nebulizado, es así que en el método SPU las gotas formadas (en un rango de tamaño de 1-5  $\mu\text{m}$ ) a partir del precursor surgen por medio de una excitación mecánica de un sistema de ultrasonido. En esta configuración el tamaño de gota depende de la frecuencia ultrasónica aplicada y la tasa de producción depende del tamaño del transductor del equipo de ultrasonido, su posición y la potencia de trabajo [82]. La figura 12 muestra la configuración básica de un equipo SPU y los elementos básicos de los que dispone. Como sucede con los métodos CVD, el SPU ofrece la ventaja del uso de precursores basados en distintos elementos o compuestos, en forma de solución, coloide o suspensión. El control de todos los parámetros en el momento del depósito serán críticos en la calidad de la película obtenida. Los elementos que intervienen en el depósito son descritos a continuación.

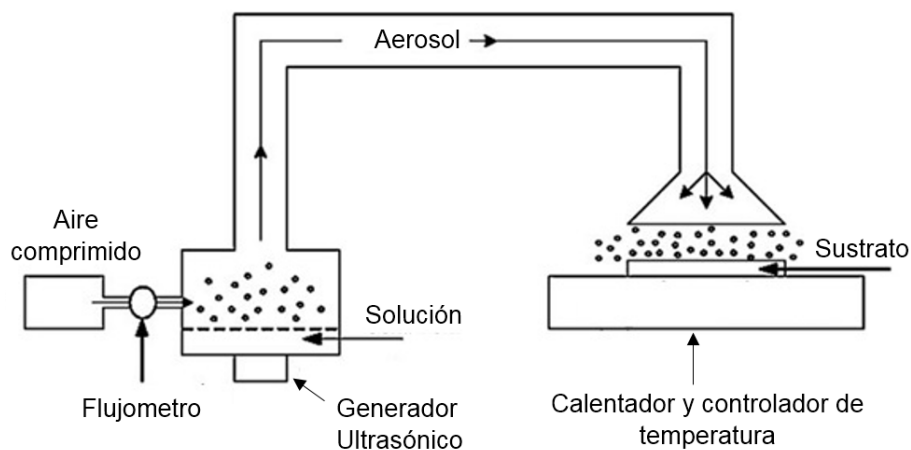


Figura 12. Equipo Spray Pirólisis Ultrasónico. Adaptado de Nakaruk et al. [83].



### 1.5.1. Gases usados.

En el SPU en forma general se hace uso de dos flujos para promover el tránsito de la solución nebulizada hacia el sustrato caliente, estos se conocen como flujo de arrastre y flujo de dirección. El primero es el que en forma inicial entra en contacto con la solución una vez las pequeñas gotas son formadas, por lo que debe transportarlas a través de una tubería conectada a la boquilla de depósito. En las configuraciones de laboratorio del equipo SPU se hace uso de una campana o tobera que implícitamente cuenta con una boquilla de sección transversal, a este elemento se conecta entonces el segundo tipo de flujo que debe ser normal a la superficie del sustrato y está destinado a dirigir el aerosol de gotas directamente sobre este. De esta manera se asegura que la solución nebulizada no se disperse al ambiente. La figura 13 muestra el sistema de flujos utilizado sobre una campana de depósito. Un control de este parámetro es de gran importancia ya que caudales muy altos de flujo de arrastre, por ejemplo, evitan la formación de una nube de aerosol densa y por lo tanto disminuye la tasa de gotas hacia el sustrato. Por otro lado, un alto caudal de dirección, dependiendo la configuración de la tobera puede evitar que las partículas lleguen al sustrato sin desarrollar la degradación de los compuestos no deseados en el depósito.

Se ha reportado el uso de gases que influyen en las propiedades de la película depositada, como lo demuestra *Jongthammanurak y colaboradores*, existen diferencias puntuales a la hora de hacer depósitos en iguales condiciones con dos tipos de gas diferentes, en este caso, aire comprimido y nitrógeno. En la obtención de películas de óxido de Zinc (ZnO) se evidenciaron espesores más bajos y morfologías menos densas en depósitos con aire, mientras que, en los que involucraron N<sub>2</sub> se encontró alta conductividad [84]. Esto demuestra otro punto de versatilidad de la técnica en cuanto a los gases usados que eventualmente no deben ser inertes y pueden reaccionar con el precursor y ser parte de la película delgada obtenida.

Otro estudio evaluó la influencia de distintos porcentajes de oxígeno y nitrógeno usados de forma combinada como gas de arrastre y dirección en la obtención de películas de Manganato de estroncio de lantano sobre sustratos de Zirconia dopada con Itrio para la aplicación en celdas de combustible. Para esto se mantuvo constante la cantidad de N<sub>2</sub> en el flujo a 800 ml/min y se fue variando la concentración de oxígeno en valores de 0, 80, 160 y 240 ml/min. Al igual que en la investigación anterior, los cambios sobre las películas se deben en su mayoría a temas morfológicos; para la película depositada sin presencia de oxígeno se

obtuvo una densidad aceptable, para la inclusión del flujo de 80 ml/min se logró una película porosa y conforme se aumentó el porcentaje de oxígeno, se denotó mayor porosidad hasta el uso de 240 ml/min que mostró una película sin una morfología definida. Este comportamiento se debió a que la presencia de oxígeno favorece la reacción de descomposición del precursor pero disminuye la cristalinidad de la película [85].

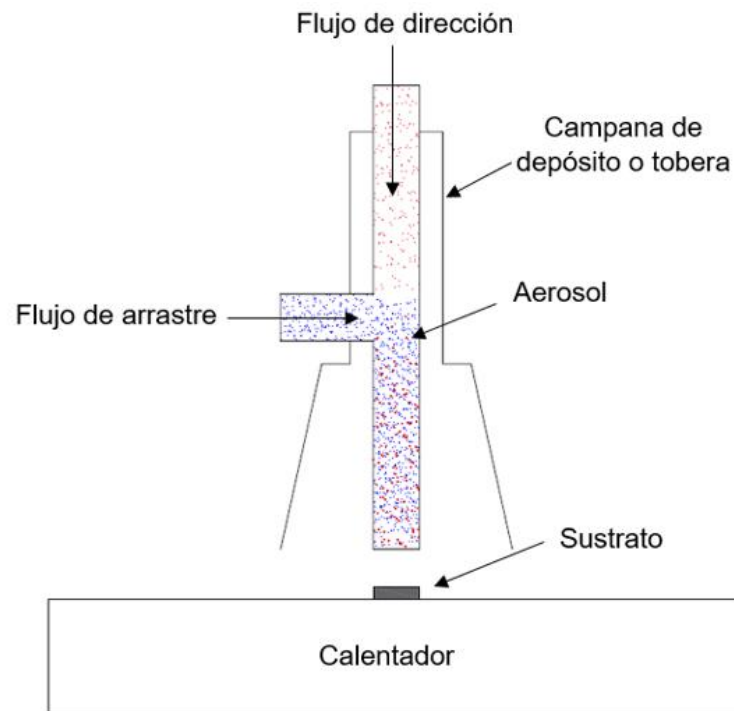


Figura 13. Flujos de arrastre y dirección en la técnica SPU.

### 1.5.2. Nebulización.

La tasa de transporte de los gases usados se hace relevante en función a la calidad de aerosol obtenido en el proceso de nebulización. Es por esto que el sistema de obtención de gotas por ultrasonido es un parámetro importante y representa una ventaja frente a otros sistemas de generación de rocío por cuanto el tamaño de la partícula se mantiene en un rango de 1 a 5  $\mu\text{m}$ . Una correlación entre el tamaño de la gota (TG) producida por un nebulizador ultrasónico se describe como sigue:

$$TG = \frac{k_1(Q)^{0.207} \sigma^{0.207} (n)^{0.166}}{(f)^{0.66} (\rho)^{0.274} k_2} \quad (9)$$

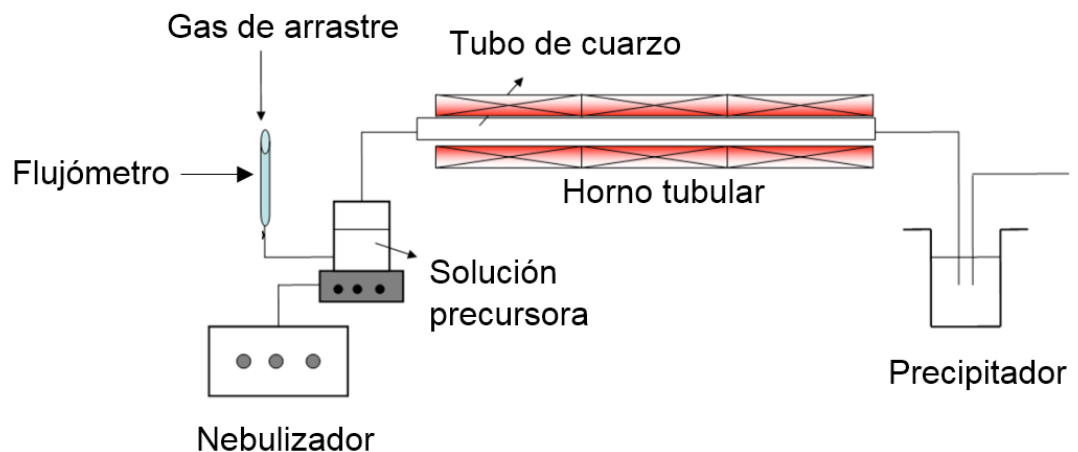
Esta serie de variables están basadas en datos experimentales obtenidos de la investigación de Rajan y Pandit en [86]. Aquí se tienen en cuenta datos tanto de la solución a nebulizar como del sistema de ultrasonido utilizado donde  $k_1$  es una constante obtenida a partir de los datos teóricos frente a los resultados experimentales y fue establecida con un valor de 1600 para unidades del sistema internacional (SI), aunque puede variar si los demás parámetros son establecidos en otro tipo de sistema de unidades. El caudal del precursor viene dado por  $Q$  [ $m^3/s$ ], la tensión superficial  $\sigma$  [ $N/m$ ] no debe exceder 0.035 N/m ya que a valores superiores el tamaño de gota pierde relación con la tensión superficial del líquido. La viscosidad  $n$  [ $N*s*m^{-2}$ ] y densidad establecida por  $\rho$  [ $kg/m^3$ ]; la constante  $k_2$  es una relación entre la potencia suministrada al ultrasonido y el área de la superficie vibrante que transmite las ondas para la obtención del aerosol. De la anterior deducción se establece que el tamaño de gota es directamente proporcional a la tasa de flujo del líquido, tensión superficial y viscosidad, e indirectamente proporcional a la frecuencia y densidad del precursor.

Cuando las gotas salen transportadas a través del sistema que las dirige hacia el sustrato, experimentan cuatro tipos de fuerzas que determinan su trayectoria. La primera, de tipo gravitacional ( $F_g$ ) se encarga de impulsar el aerosol hacia abajo en dirección de la superficie a depositar, sin embargo, esta fuerza depende estrechamente del tamaño de la gota transportada y así mismo de su masa, por lo que puede ser clave a la hora de la correcta evaporización del precursor nebulizado; si se trabajan gotas relativamente pesadas, la  $F_g$  es la fuerza principal en el transporte del aerosol. Para sistemas que usan nebulizadores ultrasónicos accionados eléctricamente como el Spray Pirólisis Electrostático, donde una fuente eléctrica promueve el transporte del aerosol desde la boquilla hasta el sustrato, se aplica una fuerza eléctrica ( $F_e$ ) que es la que dirige las gotas hacia abajo. Cuando el aerosol viaja hacia el sustrato y se le permite por la configuración de la boquilla interactuar con el ambiente, las gotas interaccionan con las moléculas del entorno que generan una resistencia, esta es la llamada fuerza de Stokes ( $F_s$ ) que es causada por la fricción entre estos dos elementos y es un factor dependiente de la velocidad y tamaño de la gota. La fuerza termoforética ( $F_t$ ) es la última que se hace presente y es la encargada de producir un decrecimiento en la velocidad de la gota conforme se acerca al sustrato a alta temperatura, esta actúa a pocos milímetros de la superficie caliente. Si en la configuración de la técnica la fuerza motriz de las gotas es la  $F_e$ , la fuerza

termoforética estará presente, pero no tendrá una influencia importante. Para los casos donde la fuerza gravitacional predomine, será necesario tener en cuenta la  $F_t$  [87].

### 1.5.3. Sistema de calefacción.

Como se vio anteriormente, uno de los parámetros más importantes dentro de la técnica SPU es la temperatura a la cual se lleva el sustrato. Los equipos de Spray Pirólisis deben estar configurados de forma tal que la temperatura lograda en la superficie a depositar no se transmita a otros elementos y así evitar que el aerosol se descomponga mucho antes de llegar a su destino. Los sistemas de calefacción típicos se basan en hornos de resistencias eléctricas que pueden funcionar para calentar un sustrato plano, o también para la obtención de polvos en su mayoría de escala nanométrica por medio de una configuración geométrica de tipo tubular. La figura 14 muestra un sistema de horno utilizado para la producción de partículas nanoestructuradas donde un parámetro de importancia en el diseño de este tipo de sistema de calentamiento, es la longitud del horno o reactor para asegurar que las gotas producidas permanezcan el tiempo suficiente para promover la descomposición de los reactivos no deseados en el producto final.



*Figura 14. Configuración de SPU con horno tubular para recolección de nanopartículas. Adaptado de Villalba [88].*

Para dicha descomposición del precursor sobre el sustrato en el caso del depósito de películas delgadas, se rige un proceso conforme la temperatura aumenta en las cercanías de la superficie a recubrir. Es así que con una temperatura de operación relativamente baja la gota cae al sustrato y se descompone directamente, al

aumentar este parámetro, se logra la completa evaporación del solvente durante el vuelo de la gota y un precipitado seco se descompone sobre el material. Cuando se aumenta aún más la temperatura, la gota alcanza la evaporación de solvente descrita anteriormente, luego el precipitado sólido se funde hasta la vaporización sin descomponerse y el precursor puro en fase vapor se difunde sobre el sustrato y comienza a depositarse. Al trabajar con valores más altos de temperatura, se manifiesta el mismo fenómeno que en el proceso anterior solo que una vez formado el vapor este alcanza a formarse como partículas sólidas (en forma de polvo) que caen sobre la superficie caliente. Estos fenómenos demuestran que en el proceso SPU debe existir un balance en el gradiente de temperatura que atraviesa la gota nebulizada, por lo tanto, los procesos descritos en primer y último lugar presentan capas con rugosidad y poca adherencia, por el contrario, el uso de la segunda temperatura más alta produce películas con propiedades sobresalientes ya que permite el desarrollo adecuado del aerosol [89].

*Matsuzaki y colaboradores* depositaron películas delgadas de Zirconia estabilizada con Itrio sobre sustratos de cuarzo fundido por medio de un equipo SPU con configuración tubular de horno. El recubrimiento depositado mostró alta adherencia, morfología de tipo columnar, buena densidad y una distribución uniforme a lo largo de la superficie. Para medir la influencia de la temperatura en el proceso se utilizaron tres valores de 600, 650 y 750 °C, en base a que este parámetro es dominante en la mayoría de las etapas de funcionamiento de un equipo de Spray Pirólisis en el proceso de transformación del precursor en recubrimiento [90]. Las pruebas de caracterización evidenciaron que conforme se aumentó la temperatura del sustrato, el diámetro transversal del grano columnar se incrementó desde 73.5 hasta 265 nm. También la tasa de crecimiento (TC) de la película aumentó desde 0.26 nm/s a 600 °C hasta 1.1 nm/s a 750 °C. Se concluyó que una linealidad entre la tasa de crecimiento y el diámetro de grano indica que, por el aumento de temperatura, la TC en el desarrollo de la película no solo va en la dirección ascendente de ganancia de espesor sino también hacia los laterales, es decir, existe una alta difusión en el depósito a lo largo de la superficie a cubrir en dos grados de libertad [91].

#### **1.5.4. Equipos a nivel industrial.**

Una proyección más allá de la aplicación a nivel laboratorio de los equipos de SPU se hace presente mediante la implementación de sistemas que permiten tener un control de parámetros más exacto, o que promueven el depósito de películas a

mayor escala tanto dimensionalmente como en producción en línea. Por ejemplo, para la ganancia en superficie de depósito, en la investigación llevada en [92] se construyó un robot cartesiano de dos grados de libertad para el depósito de películas de 30X50 cm de Óxido de Cobre sobre vidrio para aplicaciones en dispositivos electrónicos, con la introducción de una interfaz para el control del movimiento. En estos casos de automatización, se hace necesario reemplazar la campana de depósito estática por una boquilla que sintetiza, dependiendo el método de nebulización, los componentes que entregan el aerosol para el depósito, en la actualidad uno de los mayores fabricantes de este tipo de elementos es la empresa estadounidense *SONOTEK* fundada en 1975 que ofrece desde boquillas patentadas hasta equipos completamente automatizados. La figura 15 muestra el sistema funcional de una boquilla, en la que se incluye el sistema de ultrasonido, por lo que la solución precursora ingresa e inmediatamente es generado el aerosol, este pasa directamente hacia el vástago a través del cuerpo de la boquilla fabricado en titanio por sus buenas propiedades acústicas, y allí es donde la acción de aire comprimido provee del impulso suficiente a las gotas para dirigirse sobre el sustrato. Este fabricante ofrece distintas configuraciones de rocío para mayores o menores áreas de proyección y la diferencia en potencia usada con respecto a generadores de aerosol convencionales es de solo 15 watts.

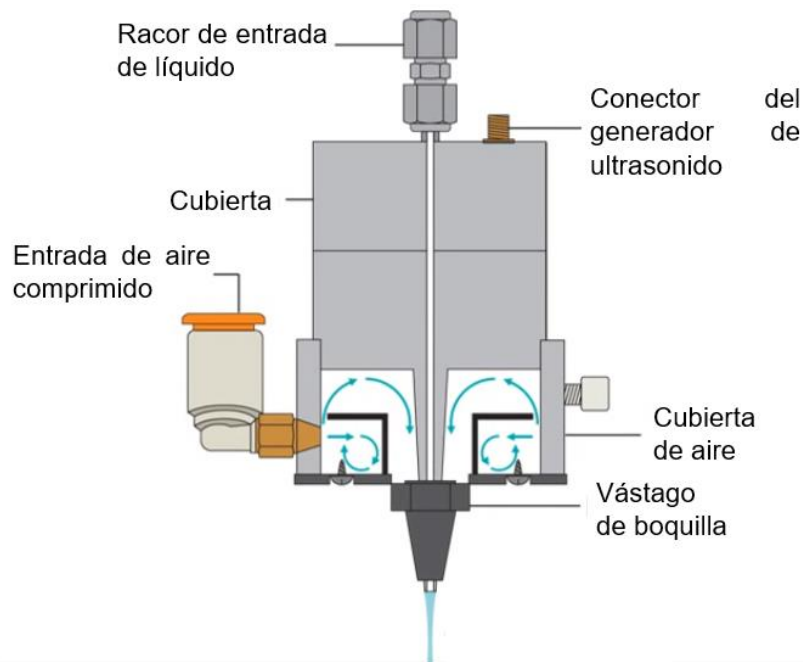


Figura 15. Configuración de boquilla para SPU automatizado. Adaptado de Sonotek [93].

*HOLMARC Opto-Mechatronics* es otra empresa que fabrica equipos para producción industrial de *Spray Pyrolysis*, asegurando por medio de una interfaz de control en un ordenador el movimiento de un cabezal de tres grados de libertad y la tasa de suministro de la solución precursora. Para la alimentación al sistema del precursor se cuenta con una bomba de desplazamiento positivo accionada por un motor paso a paso y el control de temperatura se hace de manera independiente para asegurar valores exactos. En la figura 16 se muestra el esquema del modelo *HO-TH-04* ofrecido por la marca.

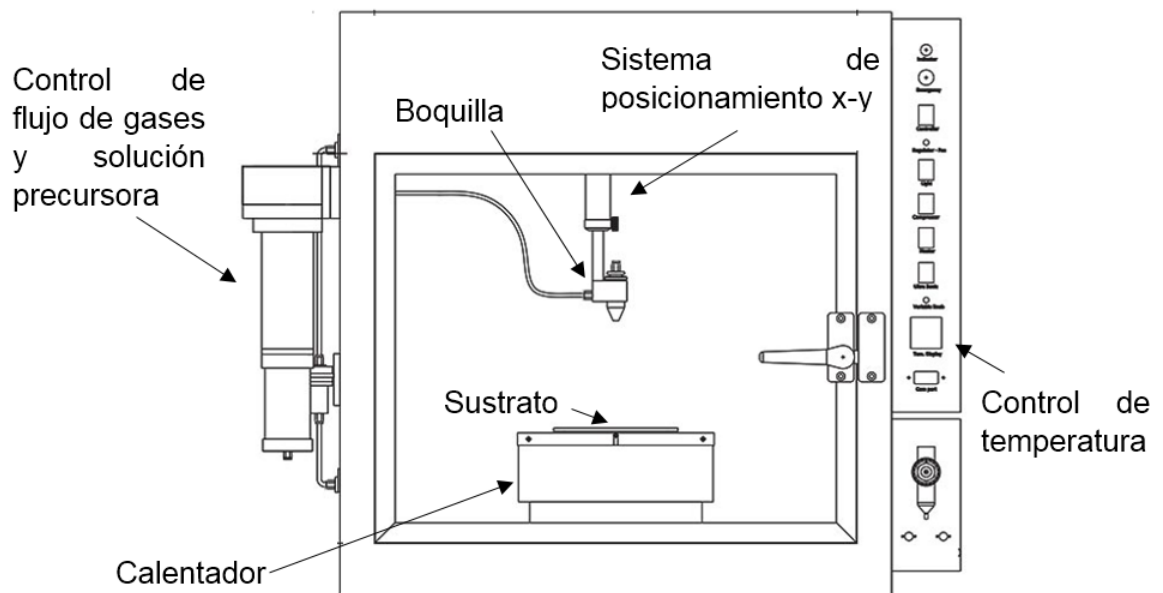


Figura 16. Componentes principales de equipo SPU. Adaptado de Holmarc [94].

## 1.6. Técnicas de caracterización.

### 1.6.1. Microscopía electrónica de barrido SEM.

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para observación de características morfológicas o químicas con una resolución, en algunos casos, próxima a algunos cientos de angstroms permitiendo así obtener imágenes del tamaño de grano, estructura microscópica o diferenciaciones de fases presentes

sobre la superficie de algunos materiales. El principio de funcionamiento consiste en el escaneo de una superficie a través de la convergencia de un grupo de electrones emitidos por un filamento de tungsteno. Se debe manejar una presión de vacío del orden de  $10^{-4}$  Pa para permitir el libre tránsito de los electrones y disminuir su interacción con algunas moléculas de gas. La figura 17 muestra un esquema básico de un microscopio electrónico de barrido, estos sistemas están compuestos por dos partes principales: la columna, que contiene una pistola de electrones, unos lentes condensadores, dos pares de bobinas para desviar el haz de electrones producido en los ejes  $x$  e  $y$ , y lentes objetivo. En la base de la columna se encuentran elementos para la fijación del espécimen y detectores para las diferentes señales generadas por las partículas eyectadas. El segundo componente principal es el sistema de control del equipo que cuenta con los suministros de energía, amplificadores de señal, monitores, y demás periféricos homólogos a un computador de escritorio para hacer más amable el uso y la interfaz de trabajo al usuario [95].

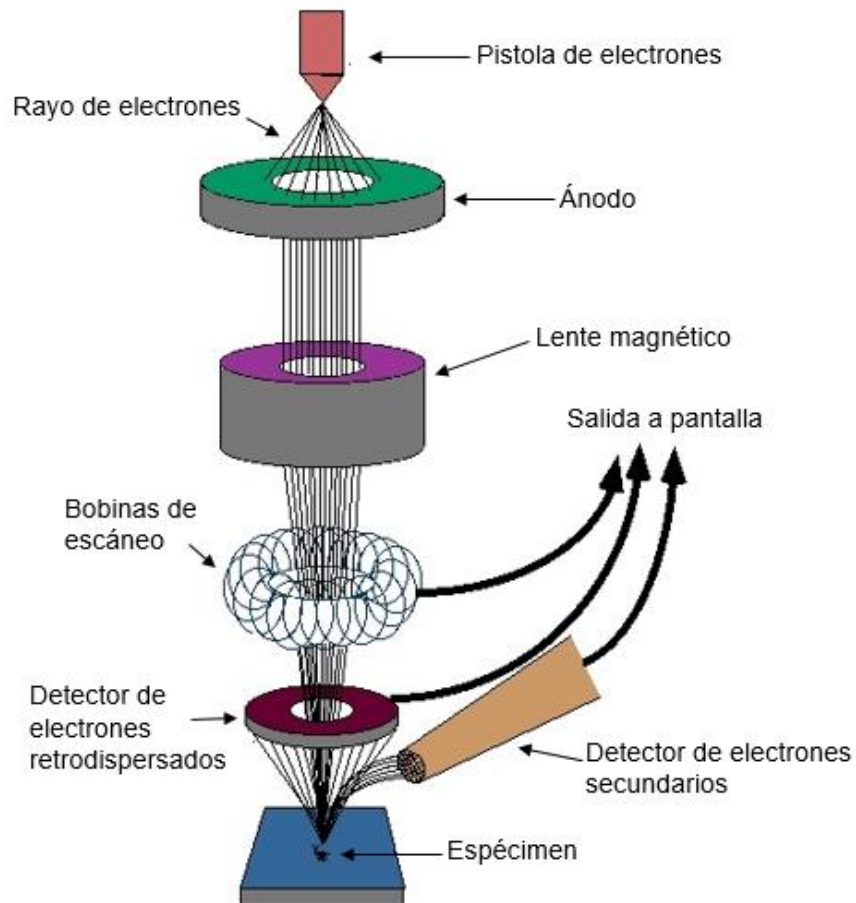


Figura 17. Componentes de SEM. Adaptado de Schweitzer [96].



La interacción entre el espécimen y el rayo de electrones es la que genera la imagen, aquí se hacen presentes las interacciones elásticas e inelásticas. La primera, surge de la desviación de los electrones incidentes por parte de los núcleos atómicos de la superficie examinada, estas partículas son dispersadas a ángulos mayores de  $90^\circ$  y son conocidas como electrones retrodispersados que sirven para producir una imagen de la muestra. Por otro lado, la dispersión inelástica resulta en la transferencia de energía desde el haz producido hacia los átomos del espécimen; a través de esta ionización, la excitación de los electrones de la muestra conduce a la generación de electrones secundarios que sirven también para la formación de la imagen. Por último, existen otros tipos de señales producidas por la interacción electrón-espécimen como rayos x característicos y electrones Auger, útiles para obtener información química cerca de la superficie analizada [97].

### **1.6.2. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva EDS.**

De las señales anteriormente mencionadas, la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy-EDS*) usa las partículas de rayos X característicos emitidos en el análisis por SEM para conocer la composición química de una muestra. Para un átomo de la superficie a caracterizar, el rayo de electrones incidente genera la expulsión de un electrón de una órbita interna de la partícula, después, un electrón de un orbital exterior tiende a ocupar la vacancia creada emitiendo rayos X cuya energía es característica del elemento y se relaciona directamente con la diferencia de energías de los dos orbitales involucrados.

Sin embargo, no todas las transiciones son permitidas dentro del átomo. Cada orbital cuenta con una serie de suborbitales, a partir de esto, cada transición es característica en función de la distancia entre los electrones que van a ser expulsados y los que van a ocupar su posición. La figura 18 muestra el esquema simplificado de un átomo con detalle en sus orbitales principales, el rayo incidente genera la emisión de los rayos x característicos. Dentro de la nomenclatura utilizada, para un salto desde un nivel superior a cualquier capa de electrones de tipo K, L o M, la radiación se denotará con las iniciales del lugar donde fue reemplazado el electrón removido. Debido a la existencia de los suborbitales mencionados anteriormente, se hace uso del alfabeto griego para asociar grupos con longitudes de onda similares y seriarlos en función de su intensidad. Así

mismo, el uso de subíndices numéricos permite distinguir las señales en cada uno de dichos grupos. Un salto ocurrido desde el subnivel L3 hasta K se conocerá como un *fotón de rayos x*  $K_{\alpha 1}$ , mientras que una emisión a partir de una transición desde M3 a K será *fotón de rayos x*  $K_{\beta 1}$ . Entre estas dos señales, la última tendrá una energía superior, pero la de tipo *alpha* contendrá una mayor cantidad de intensidad.

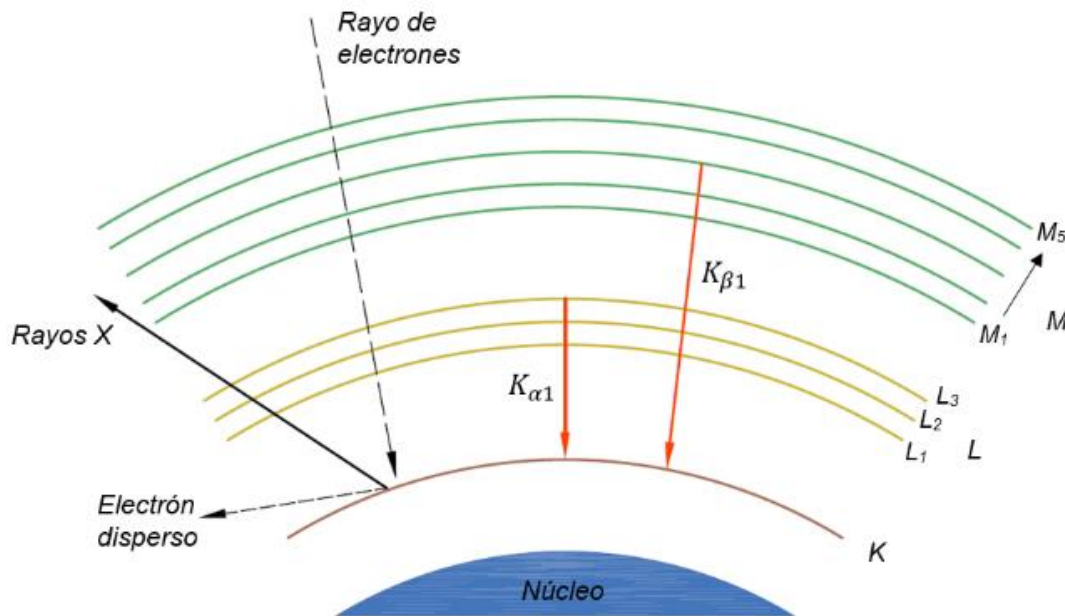


Figura 18. Incidencia de rayo de electrones y generación de rayos x característicos.

En la detección de las señales emitidas por la muestra, los electrones entran en contacto con un detector (o diodo), pero antes deben atravesar una ventana de protección, una vez los hacen, entran a interactuar con una serie de películas delgadas y materiales que filtran los rayos x para permitir el paso de algunas porciones de señal a la siguiente etapa de detección. Los Rayos x incidentes son absorbidos formando pares electrón-agujero una vez cruzan una barrera de silicio tipo-p e ingresan en una zona de transición hecha de silicio y litio. La generación térmica de los pares involucra la presencia de mucho ruido en el espectro que se verá en pantalla, por esto, el diodo es enfriado para estabilizar el litio dentro del sistema. Para hacer una medición de los pulsos de corriente requeridos en la caracterización de la muestra, es necesario separar los pares generados por medio de un campo eléctrico inducido en dos contactos de oro (20 nm) existentes en el exterior del cristal detector. Dichos pulsos son alimentados dentro de un transistor de efecto de campo (FET), que en base a la energía del fotón entrante genera ondas en forma de escalera, así entonces, continúan hacia un circuito de

amplificadores, primero a un conversor análogo-digital (ADC) que produce señales más constantes en su altura con respecto a las anteriores. Después, un analizador multicanal (MCA) cuenta el número de pulsos en cada salida del ADC y los almacena en una memoria que a intervalos frecuentes de tiempo muestra un espectro en dos ejes perpendiculares donde el horizontal representa la energía del fotón y el vertical el número de fotones contados a dicha energía [97, 98]. Los resultados mostrados en pantalla aparecen en forma de espectro, donde los rayos X generados en orbitales más externos no representan ningún pico característico debido a la baja intensidad y energía producida por los saltos de electrones en esas instancias.

### **1.6.3. Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier FTIR.**

La espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier es una técnica de análisis de materiales no destructiva que guarda sus orígenes en el siglo XIX con el descubrimiento de la radiación infrarroja. A partir de allí, la invención del interferómetro permitió a su creador Albert Michelson hacer mediciones acerca de la longitud de onda de la luz, sin embargo, el físico John Strutt fue quien estableció la técnica en su totalidad al reconocer que mediante el cálculo de la transformada de Fourier de los patrones de interferencia era posible obtener un espectro.

Por lo anterior, es claro que el sistema base en el FTIR es el interferómetro que es un dispositivo óptico que permite la generación de interferogramas, la figura 19 muestra un esquema de la construcción de un interferómetro, este consta de una fuente que emite luz en la región del infrarrojo que se dirige hacia un divisor que separa el rayo incidente en dos y lo refleja sobre dos espejos, uno fijo y el otro móvil; una vez lo hacen, las ondas se redirigen de forma tal que se reflejan de nuevo al divisor donde a manera de un rayo combinado pasa a través de la muestra y posteriormente es reconocida por el detector. La técnica FTIR es un método no dispersivo debido a que mide simultáneamente todas las frecuencias infrarrojas manifestadas en la operación a diferencia de otros métodos denominados dispersivos por el uso de un prisma o rejilla que separa en frecuencias individuales el rayo proveniente de la fuente [99].

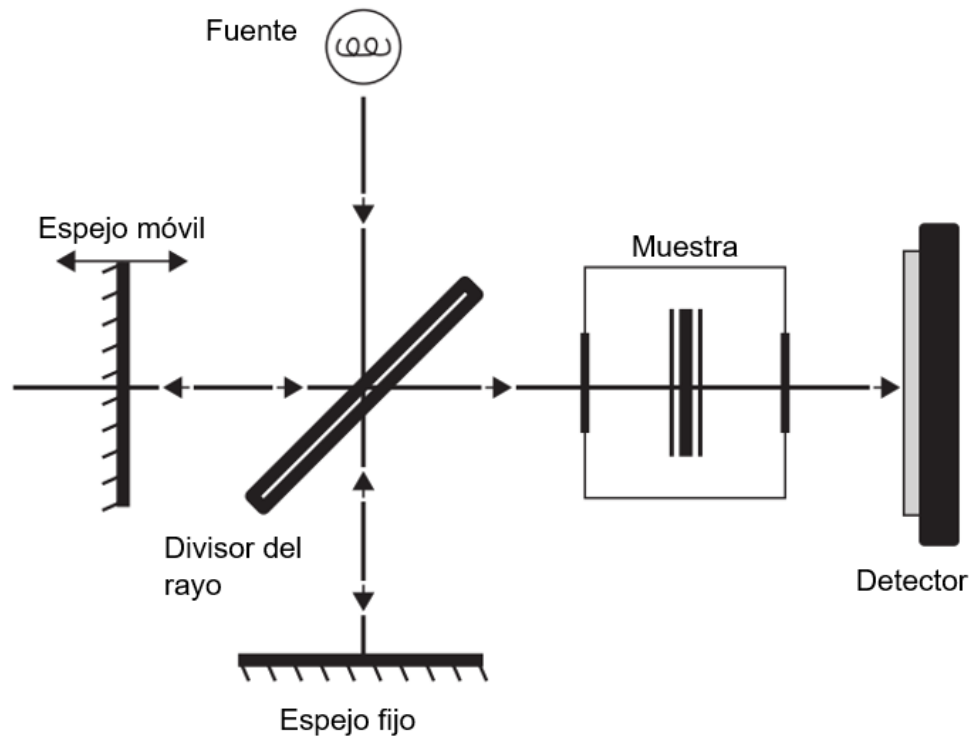


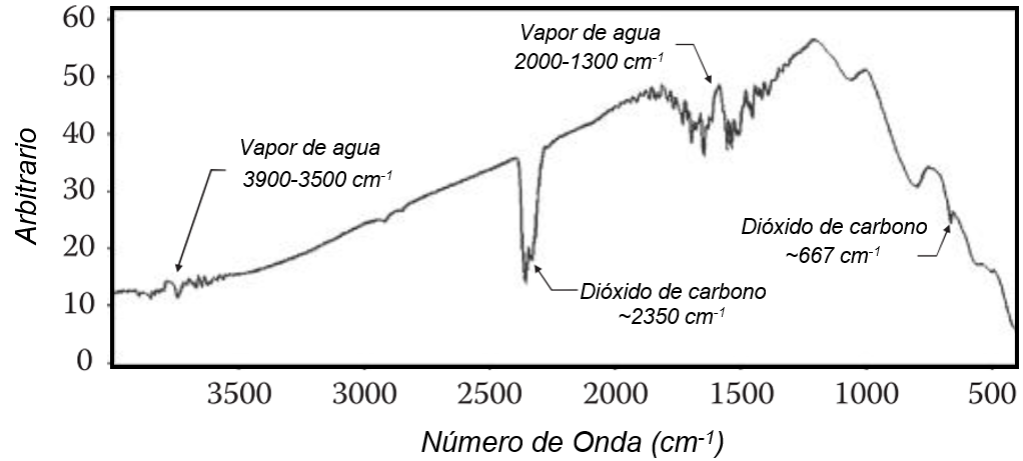
Figura 19. Interferómetro de Michelson usado en FTIR. Adaptado de Sun [100].

La señal que genera el interferómetro se ve influenciada por el tipo de interferencia ocurrida por los rayos que retornan al divisor y depende de las distancias entre los dos espejos con este. El espejo fijo mantendrá una distancia constante, mientras que el móvil tendrá una variación debida a su movimiento de izquierda a derecha. La diferencia de recorrido de los rayos por la anterior condición es conocida como diferencia de trayectoria óptica (*Optical path difference - OPD*). En el instante en el que los dos espejos se encuentren a la misma distancia la OPD será conocida como diferencia de trayectoria cero (*Zero path difference - ZPD*). En la ZPD los rayos reflejados se recombinan y estarán en fase, así entonces mostrarán una interferencia de tipo constructivo (CI) que producirá un haz con una intensidad mayor que la que se podría tener por separado.

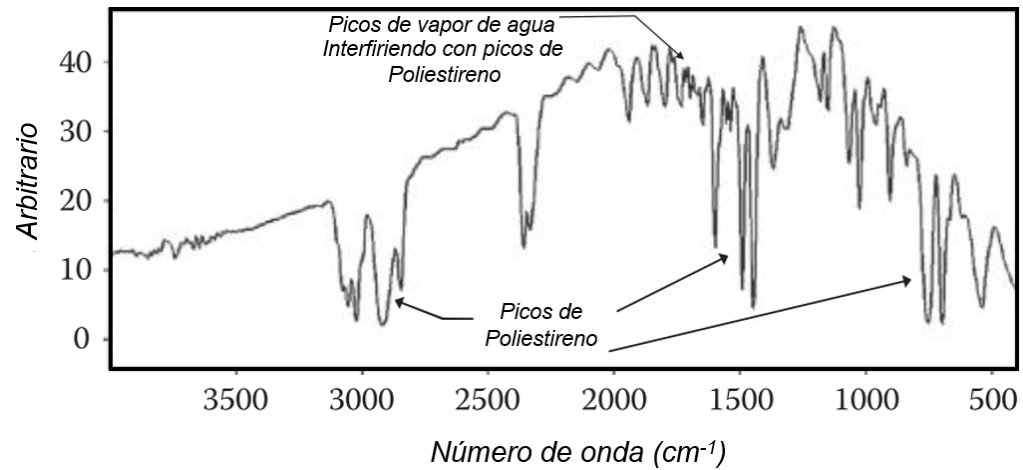
La paridad de los rayos se logra cuando sus amplitudes se suman para formar una sola onda por lo que, para un interferómetro la amplitud final ( $A_f$ ) es la suma de sus homólogas provenientes de los espejos. Si  $A_f$  es mayor que las amplitudes incidentes se tendrá una CI, de lo contrario si  $A_f$  es menor, la interferencia será de tipo destructivo.

El equipo producirá su medición fundamental bajo una imagen conocida como interferograma que es la señal eléctrica proveniente de la salida del detector. Estas imágenes son producidas una a una cada vez que el espejo móvil hace un movimiento hacia atrás y adelante, conforme esto se hace, el interferograma va a estar sometido a una transformada de Fourier para obtener una función matemática de él y convertirlo en un espectro que será el objeto de análisis posteriormente. El éxito de la técnica está en la obtención de un espectro con una buena proporción señal-ruido (PSR), la disminución de este último parámetro tiene que ver con el número de escaneos inducidos sobre el instrumento antes de realizar la prueba de caracterización, y es que al ingresar en la interface del software del equipo un número de 64 escaneos por ejemplo, se producirán 64 interferogramas que serán promediados para producir uno solo, por lo que la gráfica del espectro será más clara y consistente, en base a que la PSR es igual a la raíz cuadrada del número de escaneos realizados.

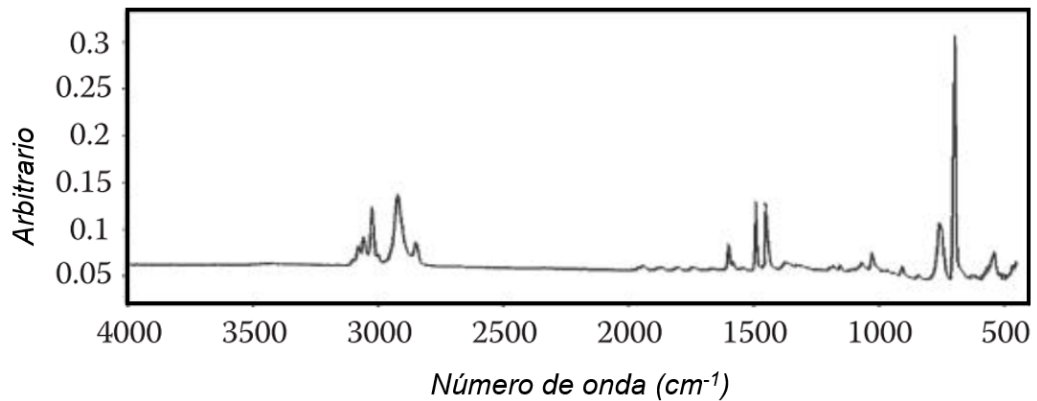
La transformada de Fourier producida sobre un interferograma entregará una gráfica conocida como “Espectro de haz único” que se deriva del uso convencional de un solo haz de infrarrojo en el equipo. En la experimentación real, es necesario hacer una medición sin muestra para obtener datos espectrales del ambiente y del equipo mismo, la figura 20-a muestra un espectro obtenido con información acerca de elementos del ambiente como vapor de agua y dióxido de carbono absorbidos por el infrarrojo, también se observa que el eje x del gráfico correspondiente al número de onda tiene un máximo de  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , esto es porque valores más allá de este número en términos de absorbancia no brindan información de mayor interés. Una vez se obtiene el espectro background (sin muestra), se ubica el objeto de estudio bajo el infrarrojo donde se obtiene un espectro conocido como “Espectro de haz único de la muestra”, que contiene las contribuciones ambientales anteriormente medidas, junto con unas dadas por el instrumento más las de la muestra (Figura 20-b). Esta imagen puede ser interpretada ya que contiene información útil, sin embargo, presenta algunas interferencias producto del cúmulo de datos inmersos en ella. Para eliminar picos que no se desean se debe cumplir la condición de que las contribuciones del ambiente y del instrumento deben ser las mismas en las dos mediciones hechas, con y sin muestra, esto se logra manteniendo los parámetros de operación, así como la misma cantidad de escaneos para que relacionando los dos espectros se cancelen los picos típicos y la gráfica final brinde una imagen más limpia con la información de utilidad [101, 102]. La figura 20-c muestra la gráfica producto de la relación de los espectros a y b.



(a)



(b)

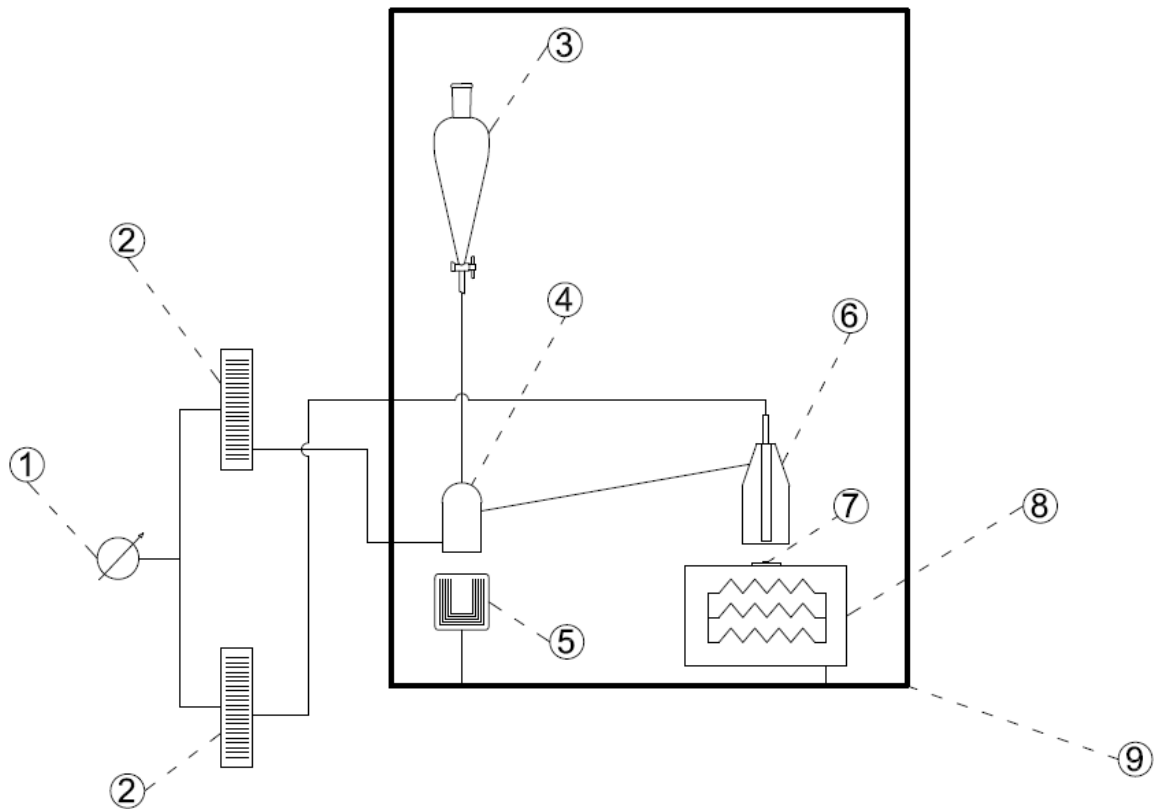


(c)

Figura 20. Distintos espectros generados para la obtención clara de información de una muestra de Poliestireno. En los dos primeros espectros el eje vertical se denota con la leyenda "arbitrario" en base a una intensidad del infrarrojo aleatoria para los interferogramas derivada de los cambios en las diferencias de trayectorias ópticas. Adaptado de Smith [102].

## 2. Desarrollo Metodológico

El trabajo llevado a cabo para depositar las películas delgadas se realizó en base a un equipo construido en la Universidad ECCI en el año 2011, este constaba de una cámara de acrílico conteniendo elementos del sistema de calefacción utilizado, transporte de flujos de gases, campana de nebulización, tobera de depósito y un embudo de separación. De los anteriores elementos, el horno fue objeto de reemplazo total por cuanto la configuración requerida para la investigación requería un control más estricto de la temperatura como parámetro determinante en la calidad de los depósitos. La figura 21 muestra un esquema del equipo SPU utilizado para los depósitos, la descripción de los equipos se presenta más adelante.



*Figura 21. Disposición de elementos del equipo de Spray Pirólisis Ultrasónico. (1) Válvula de medición y control de presión del gas utilizado en operación, (2) Flujómetros de arrastre y dirección, (3) Embudo de separación, (4) Campana de nebulización, (5) Nebulizador, (6) Tobera de depósito, (7) Sustrato, (8) Horno, (9) caja acrílica.*

## **2.1. Revisión y ajuste de condiciones de funcionamiento de equipo SPU.**

Una revisión inicial de los elementos necesarios para asegurar los depósitos fue realizada, y a partir de este se trabajó en el rediseño del sistema de calefacción, en la limpieza de los demás elementos y la renovación de las mangueras que sirven para el transporte de flujos. El horno es de tipo eléctrico, con resistencias de Kanthal de 3 kW de potencia, en el centro cuenta con un cilindro cerámico de alúmina que mejora la tasa de transferencia de calor hacia el sustrato. Inicialmente se realizaron pruebas piloto para conocer la manera en que el controlador On/Off instalado se comportaba frente a la temperatura solicitada. Con sustratos de vidrio se ubicó una termocupla como entrada para el control por debajo de la superficie de la muestra, en base a esta configuración, se notó la presencia latente del fenómeno de inercia térmica en el sistema. Dicha manifestación se hizo notoria en el hecho de que una vez el horno llega a la temperatura esperada, el controlador se apaga para cortar el suministro de energía a las resistencias, sin embargo, existe una cantidad de energía dentro del sistema que aún no es medida por el control y hace que así este se encuentre apagado haya un aumento en la temperatura del sustrato. Es decir, el tiempo que transcurre entre la identificación de la temperatura lograda y el corte de suministro supone una energía extra que sigue dirigiéndose al horno y por lo tanto aumenta la temperatura más de lo debido. Para contrarrestar este fenómeno se reemplazó el controlador On/Off por uno de tipo PID que mide el error existente entre el parámetro que ingresa el usuario y la medición que se hace del sistema por lo que a partir de ahí regula la señal que se transmite a las resistencias minimizando en un gran porcentaje los efectos de la inercia térmica.

La figura 22 muestra un esquema del sistema de calefacción donde el sustrato a recubrir se ubica sobre un disco de alúmina en la parte superior del cilindro del mismo material que a su vez está relleno de trozos cerámicos para mejorar la tasa de transferencia de calor por conducción, hacia el exterior se ubicó un cilindro de hierro para aislar la posible entrada de compuestos químicos que al tener contacto con las resistencias puedan generar una combustión indeseada. El sistema entero se encuentra dentro de una caja metálica con una tapa de acero inoxidable que también aísla a los componentes que se operan a alta temperatura de la reacción con compuestos de la solución precursora depositante, en especial su disolvente: Metanol.



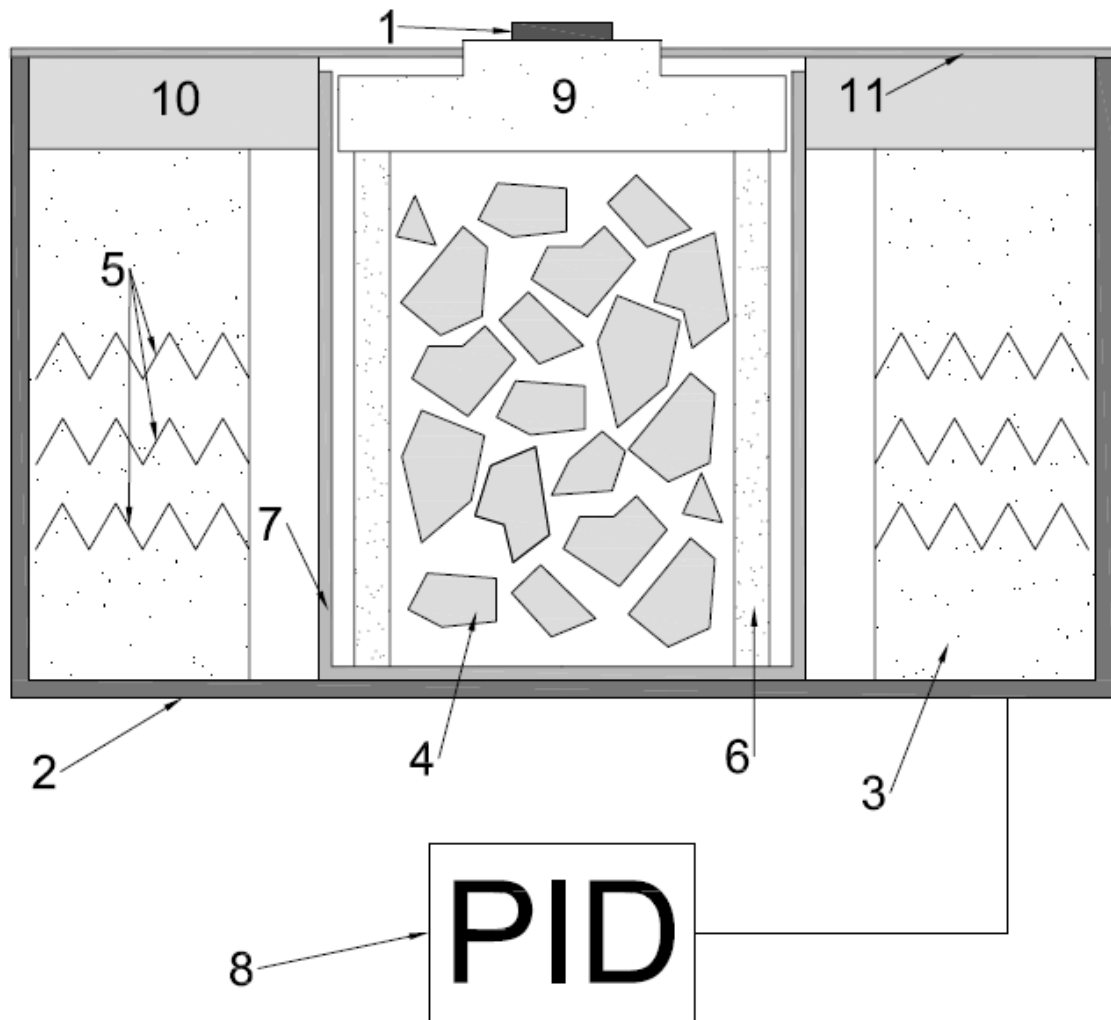


Figura 22. Configuración del horno para depósito en SPU. (1) Sustrato, (2) Caja metálica externa, (3) Pared cerámica, (4) Trozos cerámicos de alúmina, (5) Resistencias eléctricas, (6) Cilindro cerámico, (7) Cilindro de hierro, (8) Controlador Proporcional-Integral-Diferencial, (9) Disco de alúmina, (10) Manto cerámico, (11) Tapa superior de acero inoxidable.

## 2.2. Elección y comprobación de naturaleza del sustrato.

El sustrato utilizado fue acero inoxidable SAE AISI 316L, se ha demostrado que este material tiene un buen comportamiento frente a la corrosión y resistencia al trabajo a altas temperaturas, también tiene propiedades sobresalientes para el formado en frío y la maquinabilidad. Este es un metal en aleación con contenido de Cromo (16%), Níquel (10%), Manganeso (2%) y demás elementos aleantes

similares al grado 316, la única diferencia, y la que se predispone para mejorar la respuesta al fenómeno de la corrosión intergranular causada por la precipitación de carburos, radica en el porcentaje mucho menor de carbono presente en el 316L con 0.03%.

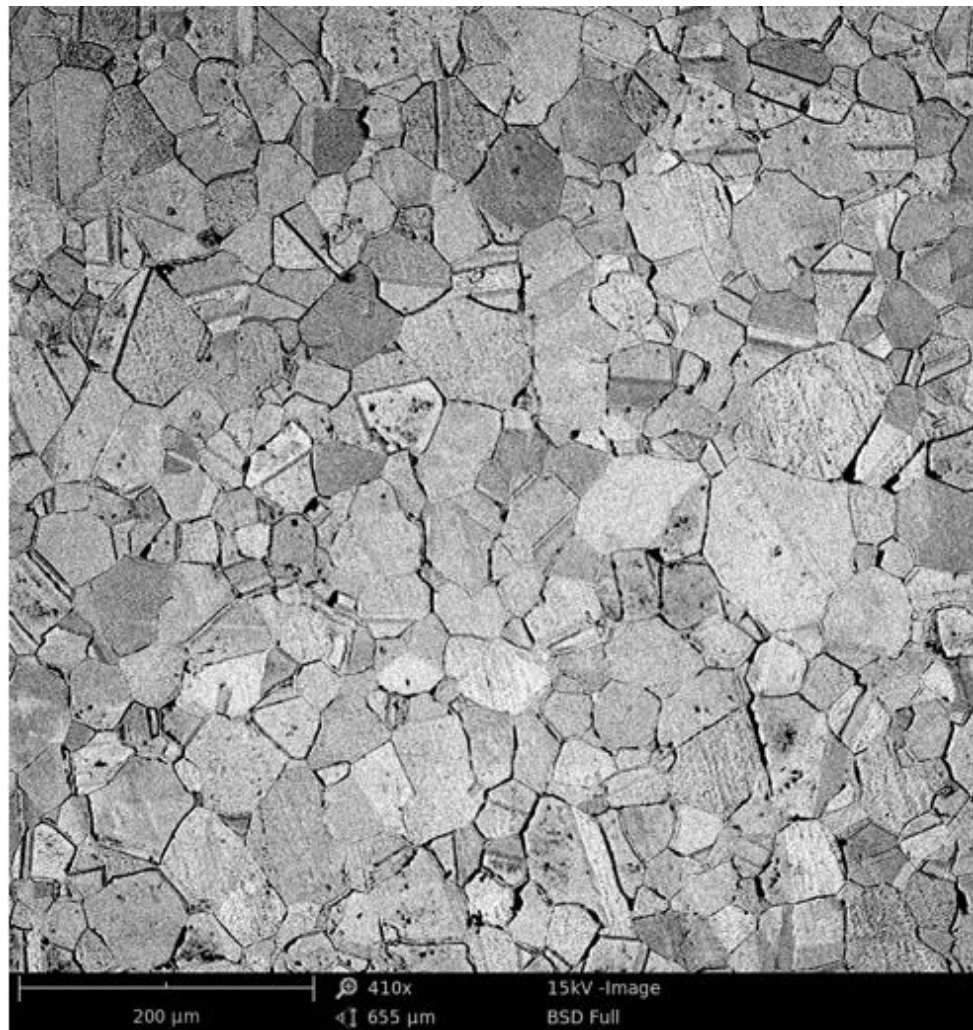
La elección de este tipo de acero se basa en primera medida, a sus aplicaciones en prótesis de cadera o de uso temporal como placas de osteosíntesis, tornillos, clavos o fijadores para el tratamiento de fracturas, por ejemplo [103]. En este tipo de ambientes, el material inducido al cuerpo sufre de condiciones hostiles por parte de los fluidos orgánicos que puede desencadenar en efectos indeseados sobre el implante y en órganos cercanos a él que representan una amenaza para el paciente. Una de las reacciones comunes que se presentan en estos entornos es la corrosión, la naturaleza del acero AISI 316L frente a este fenómeno es similar a la del Aluminio, donde se crea una fina capa protectora que evita las reacciones del metal base, sin embargo, dichas capas tienen una eficacia que depende la capacidad del componente de desarrollar esta película y de su resistencia a los agentes externos. Por lo anterior, el desarrollo de una mejora al acero 316L presenta un gran panorama de cara a buscar su uso no solo en implantes temporales sino permanentes, donde los materiales usados son de alto costo [104].

La formación de la película protectora por parte del material conocida como pasivación se ve afectada cuando en el metal se presenta la mencionada precipitación de carburos de cromo en los límites de grano que produce una disminución de este elemento, lo cual promueve la sensibilización del material frente a los agentes corrosivos que atacan su superficie.

Las investigaciones que sirvieron de base para este trabajo no solo para la elección del sustrato, sino para el uso de precursores, gases de arrastre y dirección y demás parámetros de operación del equipo SPU radican en el trabajo adelantado por Gloria Cubillos en [105] y Daniel Villalobos.

Se adquirió una lámina de acero inoxidable AISI 316L laminada en caliente cuyo certificado de inspección rectifica un espesor de 3 mm y los componentes típicos para este tipo de material, con contenido bajo de carbono (0,014%), níquel (10,16%), cromo (16,5%), molibdeno (2%) y manganeso (0,87%). Se cortaron muestras con una superficie de 10mmx10mm. Para realizar una observación de microestructura de verificación del material se usó una probeta pulida a brillo espejo y sometida a tratamiento térmico a 500 °C. La figura 23 muestra la imagen obtenida por un microscopio electrónico de barrido (SEM) Phenom-MVE018146951, la señal que se hace más evidente es la naturaleza austenítica

de la muestra con granos de forma equiaxial de límites rectilíneos, de la preparación metalográfica se conservan algunas rayas. Por la alta temperatura a la que fue expuesto el espécimen, se empezaron a evidenciar sutilmente algunas precipitaciones de carburos en los límites de grano, así mismo hay formaciones alargadas que dividen los granos conocidas como maclas.



*Figura 23. Microestructura de muestra de acero AISI 316L sometida a tratamiento térmico a 500°C.*

### **2.3. Preparación metalográfica de sustratos acero inoxidable AISI 316L.**

Se prepararon cuatro probetas con las mismas dimensiones mencionadas en el apartado anterior; existen dos razones por las cuales se seleccionaron estas medidas para las probetas y tienen que ver con el espacio permisible tanto para el SEM como en el disco de alúmina que soporta la muestra en el equipo SPU. Para desbastar la superficie a recubrir se utilizaron sobre una mesa de preparación metalográfica marca LECO hojas de lija de carburo de silicio (SiC) con números 80, 120, 240, 320, 400, 600, 800 y 1000 pasando de la más áspera a la más fina y con una variación de 90° entre cambios de lija en la dirección de rayado. Para lograr el brillo espejo se montó un paño (tipo mesa de billar) sobre el disco giratorio de una pulidora Metaserv-250 de la marca BUEHLER, allí polvo de alúmina con partículas de 3 micras de tamaño fue levigada, es decir, disuelta en agua, se enfrentaron cada una de las muestras por cinco minutos aumentando las revoluciones por minuto manualmente hasta un máximo de 500 rpm. En esta práctica es necesario añadir en el proceso una corriente de agua para evitar que la solución de alúmina se seque sobre el paño y provoque un grado de abrasión mayor al necesario. Sin embargo, la cantidad de líquido debe ser mínima si se decide que sea constante, de lo contrario un alto flujo de agua va a retirar toda la alúmina del paño. Todo el proceso de pulido de las probetas puede incurrir en altas inversiones de tiempo en función de la calidad de la muestra, es importante resaltar que a partir de esta investigación se evidenció que el punto crítico en el desbaste es el paso por la lija número 80, si en este punto se logra eliminar la presencia de diferentes planos superficiales alcanzando una planitud sobresaliente, el trabajo posterior se facilita en un alto porcentaje.

Antes de realizar los depósitos, se realizó una limpieza de las muestras mediante un nebulizador marca Nebucor E-303 durante 3 minutos con tres disolventes: Dicloroetano, Acetona e Isopropanol sumergiendo la probeta en un vaso de precipitado para eliminar remanentes de compuestos orgánicos.

### **2.4. Obtención de recubrimientos.**

Para el depósito de los recubrimientos se hizo una limpieza con ácido nítrico de la campana de nebulización, tobera y embudo de separación para eliminar impurezas producto de uso anteriores, para las mangueras que transportan la

solución precursora se usó agua destilada y jabón. Se estableció el mismo método de limpieza para cada nuevo depósito. La distancia entre la tobera y la superficie de la probeta se mantuvo en 2 cm para favorecer la descomposición del solvente del precursor sobre la probeta evitando que suceda antes. La técnica de spray pirólisis ultrasónico es bastante sencilla y no implica grandes costos, sin embargo, el control de los parámetros es bastante crítico. Un buen manejo de los rangos de temperatura, solución precursora, flujos de gases y tiempo de depósito aseguran recubrimientos de buena calidad. En este trabajo se realizó una variación en el tiempo de depósito manteniendo los otros parámetros constantes.

### 2.4.1. Solución precursora

Como se mencionó anteriormente, un problema recurrente en los aceros inoxidables grado 316L es la sensibilización y posterior corrosión intergranular. Varios estudios se han adelantado para mejorar el comportamiento del material frente a este fenómeno por medio de recubrimientos cerámicos en la superficie expuesta. Algunos compuestos han sido usados como películas protectoras, F. Perdomo *et al.* mostraron una protección efectiva frente a la corrosión en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaCl con depósitos de SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> sobre acero 316L [106].

La zirconia es un cerámico de ingeniería con excelentes propiedades mecánicas como mayor resistencia mecánica y tenacidad. Tiene una respuesta gradual a las altas temperaturas a comparación de los metales que pierden sus propiedades mecánicas súbitamente en dichos ambientes. Este cerámico tiene una excelente resistencia al desgaste, a la corrosión y posee un coeficiente de expansión térmica similar a la de muchos metales [107]. El óxido de zirconia (ZrO<sub>2</sub>) tiene un amplio uso por sus propiedades eléctricas y de resistencia térmica, por esta última razón, y debido a que su punto de fusión es muy alto (2764 °C) puede ser utilizada en aplicaciones estructurales a más altas temperaturas que otros cerámicos típicos como la alúmina. El ZrO<sub>2</sub> tiene tres formas polimórficas, desde su punto de fusión a 2380°C en fase cúbica, a partir de ahí hasta 1240°C sufre una transformación a fase tetragonal y a temperaturas menores hasta la temperatura ambiente, se estabiliza en fase monoclinica. Las primeras dos fases mencionadas pueden ser también estabilizadas a temperatura ambiente por medio de la adición de óxidos que suprimen la transformación de fase, estos son: CaO, MgO, CeO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [61]. El óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) junto con el ZrO<sub>2</sub> son un conjunto simplificado como YSZ (yttria-stabilized zirconia – zirconia estabilizada con itrio) con un alto rango para productos domésticos e industriales, capacitores, telecomunicaciones por

microondas, piezoeléctricos, piezas de desgaste cerámicas, filtros, férulas de fibra óptica, sensores de oxígeno y por sus buenas propiedades mecánicas puede ser aplicado a la manufactura de dispositivos médicos. El YSZ contiene las mejores propiedades mecánicas en comparación con las otras fases o combinaciones de óxidos [2]. En este trabajo se utilizó zirconia estabilizada con itrio en base a las características mencionadas, a su inercia química que la blinda de procesos de desgaste y a que su combinación con el acero grado 316L sirve activamente en el área de la medicina a través del reemplazo de prótesis y también en la industria como barrera térmica o protector frente a la corrosión debido a sus propiedades superficiales de resistencia frente a alcalinos o ácidos.

La solución utilizada para los depósitos se preparó a partir de Circonio (IV) acetilacetato ( $C_{20}H_{28}O_8Zr$ ) de Merck e Yttrium(III) 2,4-pentanedionate hydrate ( $C_{15}H_{21}O_6Y-xH_2O$ ) de AlfaAesar disueltos en Metanol de 99% de pureza. Las concentraciones se eligieron en base a la investigación de García *et al.* [108] para la zirconia, establecida en 0,025M y de Cubillos en [105] quien realizó soluciones a distintas cantidades del elemento dopante y también incluyó ácido acético en el disolvente, sin embargo, se descartaron dichas soluciones aciduladas por promover la oxidación del acero, con el metanol se evidenció el mejor arrastre una vez nebulizado. Se demostró que las películas con mejores características superficiales y de adherencia fueron las sintetizadas a partir de 0,025M de zirconia –  $7 \times 10^{-4}M$  de itrio. Los cálculos de preparación para 200ml de solución con los datos de masa molar dado por el fabricante para los dos compuestos ( $C_{20}H_{28}O_8Zr=487,66$  g/mol;  $C_{15}H_{21}O_6Y-xH_2O=386,24$  g/mol) fueron:

$$Molaridad = \frac{moles}{volumen} \quad Moles = \frac{gramos}{peso molecular}$$

$$Gramos = Molaridad \times volumen \times peso molecular \quad (10)$$

*Cantidad de Zirconia:*

$$Gramos = 0,025M \times 0,2 L \times 487,66 \frac{g}{mol} = 2,4383 g$$

*Cantidad de Itrio:*

$$\text{Gramos} = 7 \times 10^{-4} \text{ M} \times 0,2 \text{ L} \times 386,24 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,0541 \text{ g}$$

El nivel de dopaje de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la solución es:

$$\% \text{ Dopaje} = \frac{0,0541 \text{ g}}{2,4383 \text{ g}} \times 100 \approx 2,22\%$$

#### **2.4.1.1. Temperatura.**

Con las condiciones del sistema de calefacción mejoradas para tener un control más exacto de la temperatura y la inercia térmica del horno, se realizaron los depósitos a una constante de 450°C, lo anterior en base a que mediante un análisis termogravimétrico reportado en [105] se encontró que la descomposición del acetilacetonato de zirconia comienza a los 205°C, por lo que no es posible realizar depósitos a temperaturas más bajas. También se evidenció que a partir de los 425°C las películas presentan buena homogeneidad y estructura cristalina. A menores temperaturas (300-350°C), se depositan películas amorfas y de poca adherencia debido a la insuficiente descomposición de la solución precursora. A mayores temperaturas no resulta conveniente depositar películas porque en primera medida, se incurriría en la formación de polvos ya que la solución empezaría a sintetizarse a una distancia muy lejana a la superficie del sustrato, por lo que también es importante evitar la propagación del calor emitido por el horno al ambiente, incluso al más cercano. Otro motivo es que someter a la probeta de acero a una temperatura alta puede promover el fenómeno de sensibilización.

#### **2.4.1.2. Flujos de arrastre y dirección**

El gas utilizado para transportar la solución una vez es nebulizada fue una combinación de oxígeno y nitrógeno en proporciones de 15-85% respectivamente. Ya se ha mencionado que existen dos grandes clasificaciones de la técnica de spray pirólisis, en la de tipo neumático se hace uso de un solo flujo de arrastre que

es suficiente para generar el cono de precursor nebulizado, por otro lado, la configuración ultrasónica puede hacer uso de dos tipos de flujos, de arrastre ( $F_a$ ) y dirección ( $F_d$ ), el primero para darle transporte a las gotas desde la campana de nebulización hasta la entrada de la tobera, el segundo tiene como función incrementar la velocidad de las gotas que llegan al sustrato evitando la necesidad de aumentar la tasa de flujo en el sistema. Se conoce que la gota en la cercanía a la superficie caliente es sometida a cuatro tipos de fuerza como se explicó en 1.5.2., de estas, la termoforética hace que por acción de la alta temperatura la gota tienda a perder velocidad, por lo que la inducción de la corriente de dirección es bastante útil para evitar que el aerosol no llegue a la superficie a recubrir. Para esta investigación, se utilizaron los dos flujos con control independiente, por medio de dos flujómetros marca DWYER en escalas de l/min para arrastre y cc/min para dirección. Los valores de utilizados fueron  $F_a = 3 \text{ l/min}$  y  $F_d = 30 \text{ cc/min}$ . Teniendo un control de  $F_a$  y  $F_d$  por separado, se puede mejorar la reproducibilidad de los depósitos.

#### **2.4.1.3. Operación de equipo de Spray Pirólisis Ultrasónico.**

La operación del equipo SPU resulta del control de los parámetros descritos anteriormente, para realizar un depósito, se realiza la limpieza de la probeta a recubrir y se ubica dentro del horno, este se programa a la temperatura de trabajo con un aumento del 1%, en este caso  $450^\circ\text{C} + 4.5^\circ\text{C} \approx 455^\circ\text{C}$ . El controlador PID tiene una fluctuación de  $\pm 2^\circ\text{C}$  una vez alcanza la temperatura programada, a partir de ahí no permite un exceso superior o inferior. Se evidenció que se puede acelerar manualmente el aumento de la temperatura por minuto, programando el horno a una temperatura mucho más alta de la utilizada, una vez se tenga una diferencia de por lo menos  $100^\circ\text{C}$  se apaga y se vuelve a encender ingresando la temperatura que se requiere. Lo anterior permite una ganancia en tiempo evitando que el controlador tenga altas fluctuaciones. Sin embargo, si se cuenta con una configuración adecuada y una ubicación óptima del termopar en el horno, no se hace necesario este tipo de manejo. Una vez se alcanza la temperatura, se da paso desde el tanque al gas de transporte, la presión de trabajo es de 2 bar (30 psi), este llega a una flauta que divide el flujo en las dos direcciones de trabajo, de allí sale a los dos flujómetros que se calibran a los valores establecidos. Antes de que el sistema de flujos entre en funcionamiento, se alimenta la campana de nebulización con la solución precursora y se enciende el nebulizador, una vez se alcanza una nube densa que cubre todo el volumen del recipiente, se hace interactuar con el flujo de arrastre. Los tiempos de depósito variaron entre 15 y 60 minutos.



La tobera de depósito usada es de configuración similar a la que se ilustra en la sección 1.5.1., se notó en la práctica que existe turbulencia del aerosol en la sección donde entra en contacto con el flujo de arrastre, esto se debe a un cambio de dirección perpendicular para ser dirigido al sustrato caliente. Por la distancia que existe desde este punto hasta la salida de la tobera, se permite desarrollar un flujo constante que asegura que el aerosol llega de forma homogénea a interactuar con la superficie de la probeta.

### **3. Resultados**

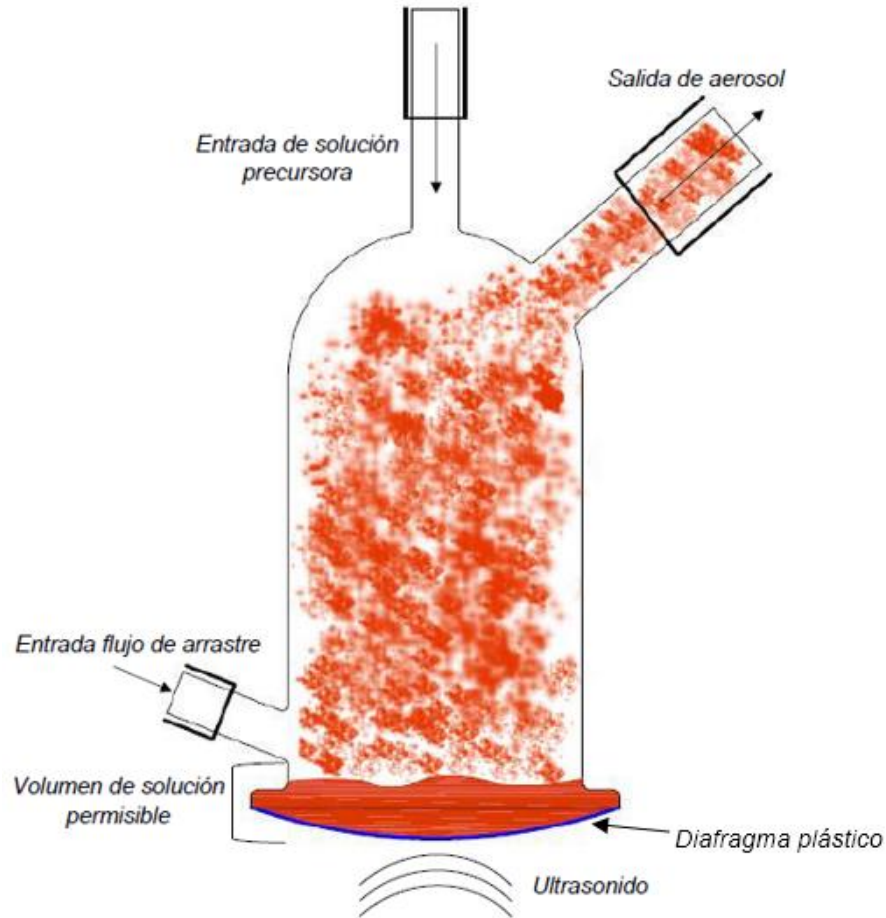
#### **3.1. Obtención de películas delgadas.**

Se depositaron probetas de acero inoxidable grado 316L con una solución precursora compuesta de acetilacetato de zirconia dopada con itrio disueltos en metanol. Los parámetros de depósito se estandarizaron en base a los datos experimentales obtenidos por G. Cubillos [105], en especial para el flujo de arrastre del gas. Los demás valores partieron de la experimentación y de la temperatura de descomposición de la zirconia. Lo anterior, con el objetivo de permitir la reproducibilidad de los recubrimientos, dado que el manejo de los parámetros críticos del proceso influye en la calidad y naturaleza de la película.

##### **3.1.1. Gas de transporte.**

Diversos estudios han demostrado la influencia de la tasa de flujo de gas en la microestructura de la película depositada en conjunto con el volumen de aerosol transportado y el tamaño de la gota. La relación de estos tres parámetros se estudia en [109], donde el alto flujo del gas de arrastre permite el transporte de gotas de mayor diámetro, esto representa un aerosol con mayor diversidad de tamaños. Lo anterior no es conveniente, ya que siempre se espera uniformidad en los diámetros de gota donde todos guarden dimensiones similares. El uso de los bajos flujos de gas, se debe también a que de esta manera solo se permitirá el transporte de gotas pequeñas, que en consecuencia aumentarán la tasa de depósito y crecimiento de las películas; de igual forma, para lograr dichas mejores en el recubrimiento, un gas con bajo peso molecular debe ser usado, como lo reporta Ruíz *et al.* [110]. El  $Fd$  se fijó en base a la operación del equipo, mediante inspección visual asegurando que el aerosol nebulizado viajara directamente al sustrato. Toda la influencia de los flujos del gas está ligada a la producción de una

nube homogénea por parte del nebulizador. En la práctica se encontró que por la configuración de la campana (Figura 24), cuya entrada de gas se encuentra en la parte inferior, se debe mantener un nivel de solución precursora que no impida el libre tránsito del  $Fa$ , pues de lo contrario, este será forzado a tratar de transportar la solución en fase líquida, lo que supone un esfuerzo mayor e infructuoso.



*Figura 24. Esquema de campana de nebulización de equipo SPU utilizada. El volumen de solución no debe sobrepasar el límite que predispone el diámetro de entrada del  $Fa$ . El diafragma de plástico sirve como medio para la propagación de las ondas ultrasónicas sobre la base de la campana.*

### **3.1.2. Temperatura de depósito.**

La figura 25 muestra una probeta depositada con el parámetro de temperatura constante donde a simple vista se aprecia una película que cubre toda la superficie del sustrato, durante la operación del equipo se evidenció que por el tamaño de la probeta existe depósito en sus caras laterales. Para lograr una primera aproximación acerca de la presencia de las películas sobre la superficie

metálica que fuera más allá de la inspección visual, se obtuvieron los espectros infrarrojos por medio de FTIR.



*Figura 25. Sustrato de acero inoxidable 316L depositado por 15 min a 450°C.*

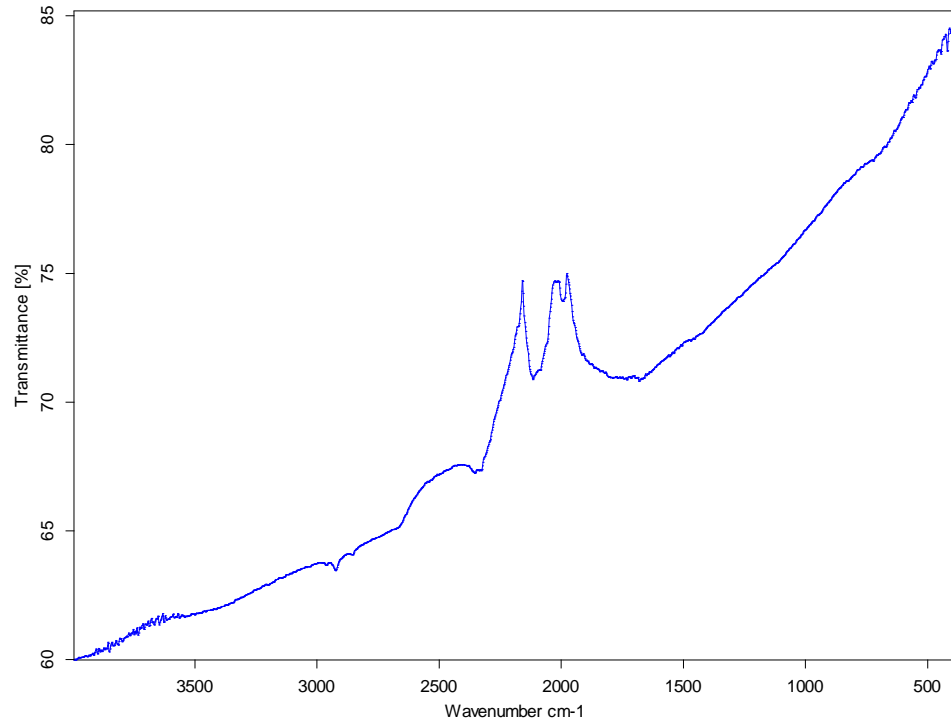
La técnica de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier, es un método de análisis empleado en su mayoría para la identificación de grupos funcionales de sustancias, una ventaja que representa, es la posibilidad de evaluar muestras en diferentes estados (sólido, polvo, líquido). Es apto para identificación de vibraciones en las moléculas en el infrarrojo medio (MIR), con longitudes de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, también se han reportado estudios en otros niveles del espectro donde se estudian las vibraciones moleculares en el infrarrojo cercano (NIR) (14000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo lejano (FIR) (400-4  $\text{cm}^{-1}$ ), una diferencia en el uso de distintos rangos en las bandas de absorción radica en el tipo de enlace que es capaz de medir un instrumento convencional de laboratorio, por lo que los enlaces covalentes dentro del rango del MIR son los más típicos, enlaces de tipo metálico o iónico que se manifiestan en longitudes cercanas al FIR requieren de equipos más elaborados como espectrofotómetros de haz doble. N. McDevitt y W. Baun hicieron uso de un instrumento de estos para obtener información de algunos óxidos de tierras raras en la región entre 800-240  $\text{cm}^{-1}$  [111]. Dentro de las pruebas a las que fueron sometidas las películas depositadas, se hizo uso de un espectrómetro Alpha Platinum de la marca Bruker, este FTIR sirvió para conocer la presencia de algunos grupos formados con Zirconia. La figura 26 muestra el espectro tomado de una probeta de acero sin

recubrimiento con el fin de diferenciar las bandas propias de las películas y las de la superficie del sustrato.

La naturaleza metálica del sustrato no permitió la presencia de alguna señal característica del acero inoxidable, a parte de las bandas ya mencionadas, aparecen algunas cercanas a los 2000  $\text{cm}^{-1}$ , podrían asociarse a grupos carbonilos [112]. Incluso la presencia de picos donde la molécula CO sirve como ligando uniéndose a átomos de metales de transición que son elementos constituyentes del acero inoxidable, se podría sugerir que el pico a 2097  $\text{cm}^{-1}$  se debe a enlaces triples CO acoplados a níquel para formar tetracarbonilo de níquel, a 2000  $\text{cm}^{-1}$  se tendría ya sea pentacarbonilo de hierro  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  o hexacarbonilo de cromo  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  [113]. Lo anterior no se sustenta por cuanto la superficie metálica no ha sido sometida a algún tipo de tratamiento que promueva la formación de este tipo de compuestos. Se estableció que dichas señales pertenecen al cristal ATR del que está provisto el equipo. Según el funcionamiento de esta configuración en el FTIR, la muestra debe estar en estrecho contacto con el cristal (de diamante para el equipo usado) y de esta manera el haz viajará a un ángulo constante entre el cristal y el sustrato, a modo de zig-zag hasta salir y ser detectado. La luz incidente no se refleja a partir de la superficie con la que interactúa, por lo contrario, lo hace en una película virtual al interior del sustrato, la profundidad de penetración (en su mayoría 0.5 - 3  $\mu\text{m}$ ), depende de la longitud de onda, y como se mencionó anteriormente, para el MIR los enlaces metálicos no van a comportarse de igual manera que otros materiales, así que la señal recibida no mostrará picos característicos [114]. Mediante la generación de un espectro del cristal de diamante a través del software OPUS se corroboró la presencia de dichos picos, en la literatura también se encuentran estas bandas en estudios de caracterización de diamante, principalmente para su diferenciación con imitaciones [115].

Los espectros tomados para los depósitos muestran la permanencia de los picos del sustrato sin recubrir, además, entre los números de onda 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , se aprecia la aparición de nuevos picos, algunos estudios enfatizan esta región, conocida como "huella dactilar" por presentar características propias de la muestra analizada [112]. La figura 27-a muestra los espectros de películas depositadas en un intervalo de 15 a 30 min. A pesar de que el  $\text{ZrO}_2$  absorbe en su mayoría en el rango de 300 a 900  $\text{cm}^{-1}$  [116, 117]. Para una estructura cristalina estable, las vibraciones que se encuentran por debajo de 450  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a movimientos de las moléculas  $\text{ZrO}_2$  actuando como unidades completas, sin embargo, por encima de los 450  $\text{cm}^{-1}$ , se generan vibraciones internas relativas entre las moléculas de zirconia y oxígeno, lo anterior se ha verificado en fases monoclinicas

del óxido de zirconia. Sin embargo, las películas delgadas de  $ZrO_2$  sintetizadas por varios métodos son en su mayoría amorfas, a menos de que su preparación haya sido a altas temperaturas o hayan sido sometidas a tratamientos térmicos posteriores [118].



*Figura 26. Espectro FTIR para probeta de acero 316L con acabado especular y sin recubrimiento.*

Se espera que los recubrimientos evaluados en este trabajo no presenten algún tipo de fase definida en base a lo anterior, y a que no hay presencia de bandas características de estructuras cúbica, monoclinica o tetragonal [119, 120]. Los espectros tomados mostraron un pico en las proximidades a  $\sim 690$   $cm^{-1}$ , este es atribuido a estiramientos entre enlaces Zr-O-Zr y O-Zr-O [121], bandas similares han sido observadas en estudios de caracterización de zirconia [122]. Las vibraciones de estos tipos de enlaces confirman la formación de estructuras de  $ZrO_2$  [123]. La banda que aparece a  $\sim 1558$   $cm^{-1}$  está asociada a vibraciones de enlaces Zr-O-C, al igual que un hombro a  $1456$   $cm^{-1}$  [124].

En los espectros correspondientes a depósito de 35 a 60 min de la figura 27-b se ven los picos anteriormente descritos, pero más pronunciados, aquí destaca la presencia de una banda ancha centrada aproximadamente a  $3350$   $cm^{-1}$ , que está

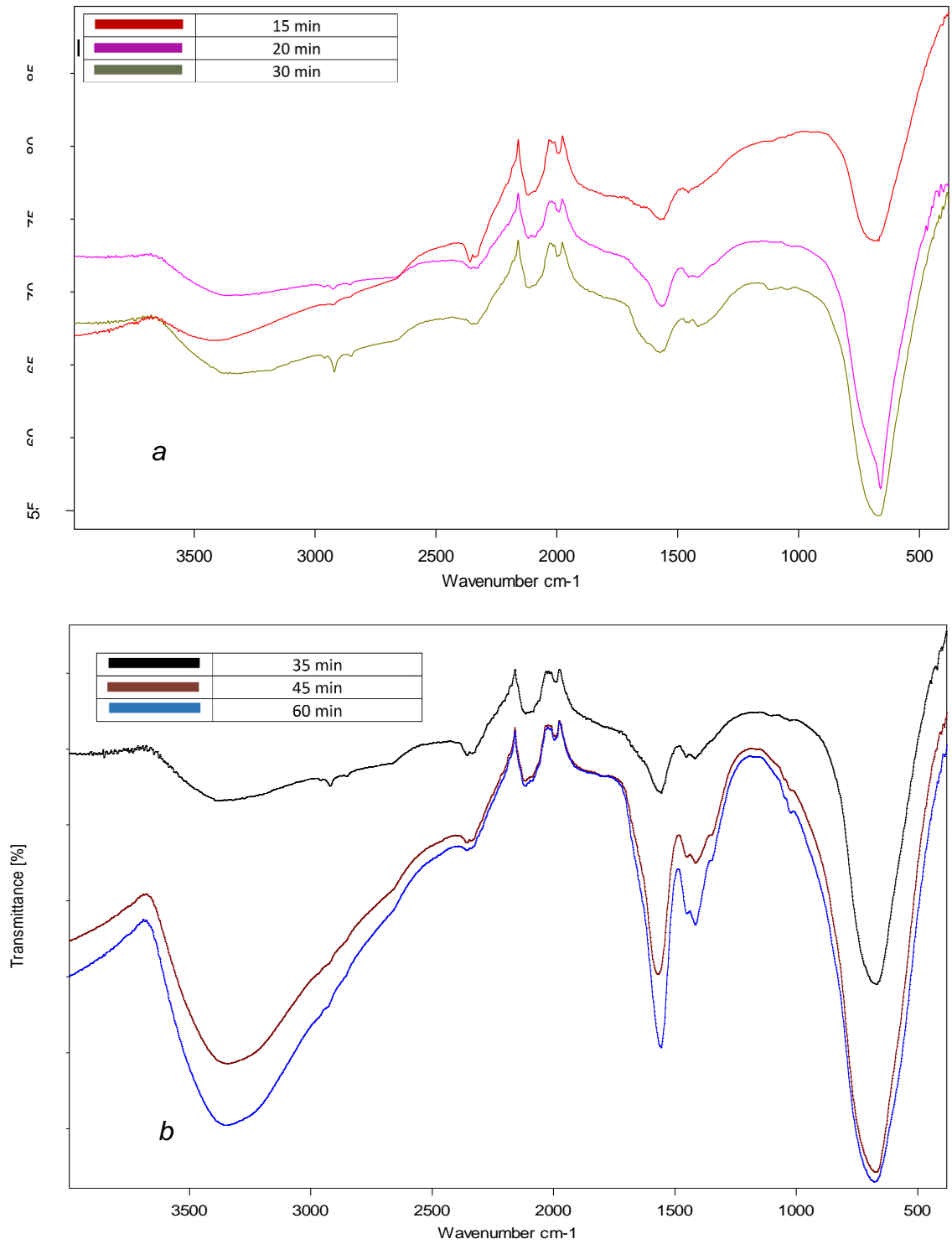


Figura 27. Espectro FTIR para recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$  depositados sobre acero 316L. (a) 15-30 min, (b) 35-60 min.

ligada a vibraciones O-H creadas en la superficie de  $ZrO_2$  debido a la formación de enlaces Zr-OH durante el proceso de depósito y calentamiento, esto concuerda con los resultados de Reyna-García *et al.* para muestras depositadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por la técnica de SPU [116]. A partir de tiempos mayores a 35 min, aparece una banda de vibración a  $1022\text{ cm}^{-1}$  que puede ser atribuida a estiramientos de enlaces Zr-OC [125].

En la figura 28 se presentan los espectros correspondientes a todas las muestras en la región de huella dactilar en términos de absorbancia (abs), esto permite realizar un análisis acerca de la evolución de los compuestos presentes en la película en función del tiempo de depósito. La absorbancia permite obtener información acerca de la concentración de una muestra analizada, en base a la ley de Beer-Lambert que establece una relación entre la radiación que capta una determinada muestra con la absorción molar, la longitud de trayectoria recorrida por el haz incidente y la concentración de las especies absorbentes; en general las dos primeras permanecen constantes en mediciones de espectroscopia, por lo que se puede asumir que la absorbancia varía en función de la composición de analizada [126, 127].

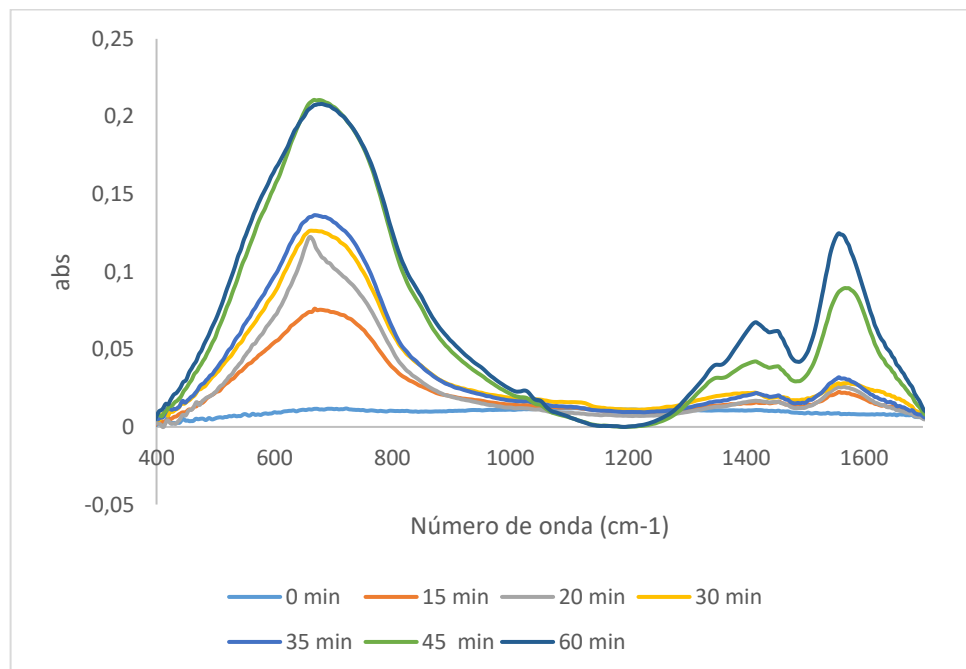
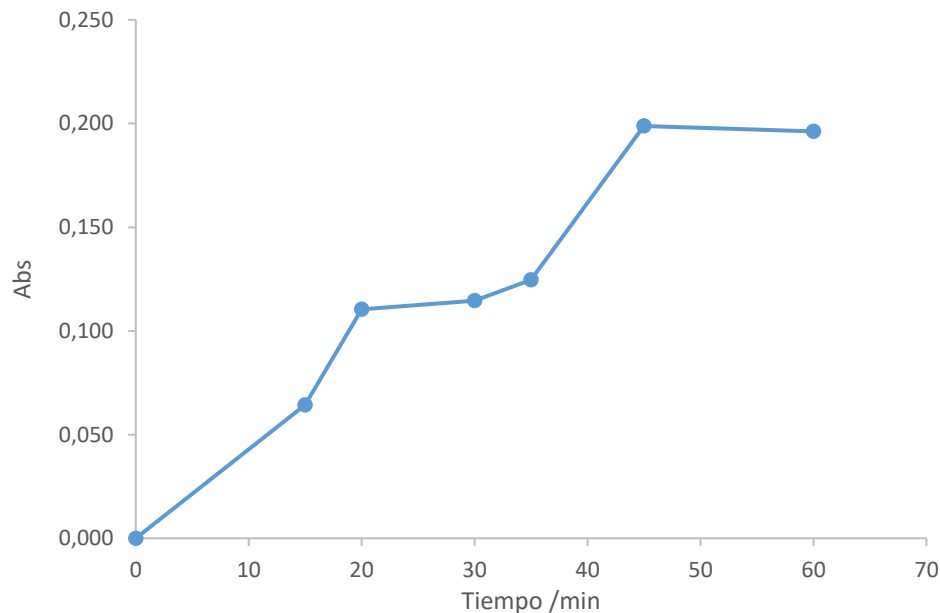


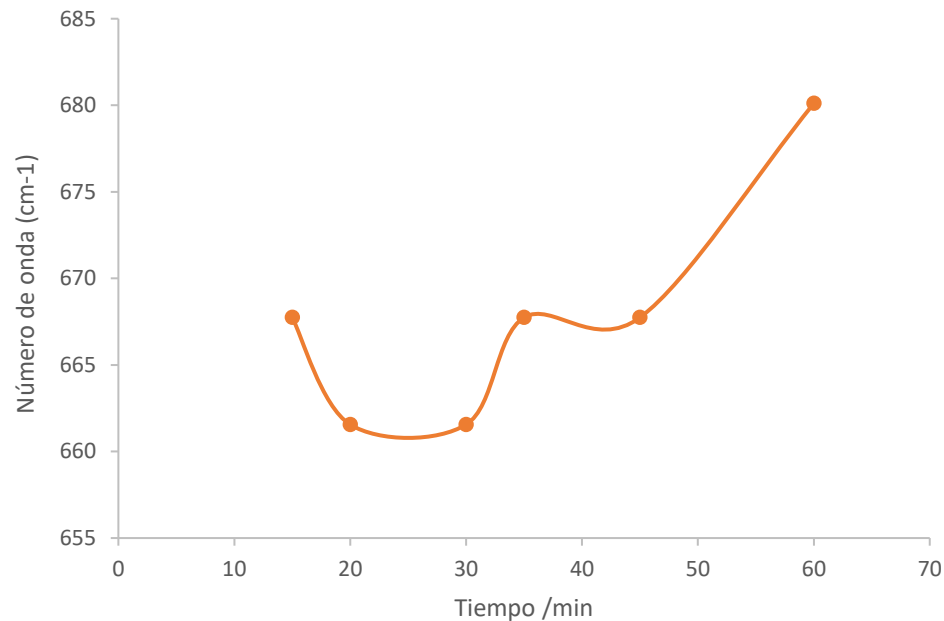
Figura 28. Zona de huella dactilar para depósitos de  $ZrO_2$  en absorbancia.

En base a lo anterior, mediante la obtención de los picos máximos de la región perteneciente a los estiramientos Zr-O-Zr ( $400-800\text{ cm}^{-1}$ ) descrita anteriormente, se evaluó el nivel de absorbancia en función de los tiempos de depósito, se tabularon dichos valores restando un pequeño porcentaje de absorbancia perteneciente al blanco (sustrato sin depositar), la gráfica de la figura 29 muestra que, si bien los valores de abs aumentan en función del tiempo, no siguen una cinética lineal. Para 20 y 30 minutos de depósito la absorbancia se mantuvo casi constante, a partir de allí hasta 45 minutos hubo un incremento, sin embargo, la transición 45-60 min mostró una caída en sus niveles, eso se relaciona con la presencia de radicales OH en la superficie formados por la presencia de humedad y oxígeno en el ambiente, este último también presente en el gas de arrastre y dirección, al formarse una capa de estos hidroxilos, los nuevos átomos de Zr que esperan depositarse sobre la película necesitan tener la suficiente energía para romper el enlace O-H y unirse al oxígeno para continuar con el depósito. Lo que hace que aumente el nivel de zirconia depositada en forma de polvo, como se reporta en [105].



*Figura 29. Niveles de absorbancia para enlaces característicos de  $ZrO_2$  en la región de los  $600\text{ cm}^{-1}$ .*



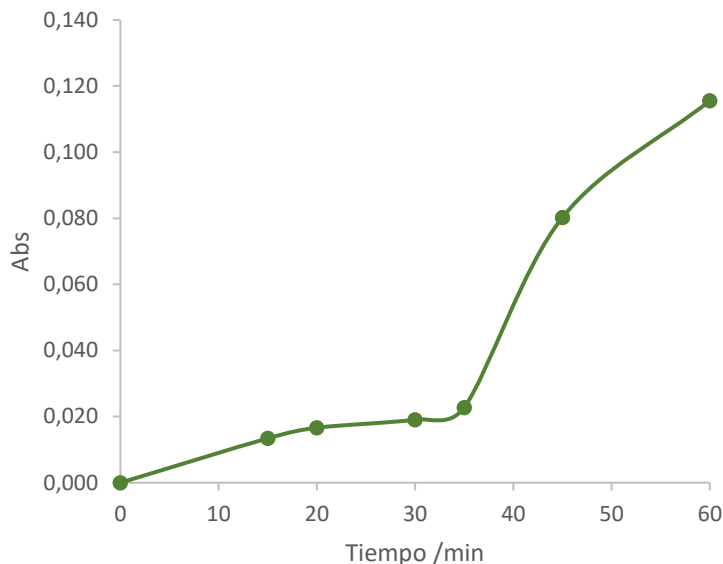


*Figura 30. Corrimiento en números de onda en los máximos picos de las bandas de enlaces  $ZrO_2$ .*

La figura 30 grafica los distintos números de onda donde se encuentran los máximos de los picos de los enlaces de  $ZrO_2$ , esto se relaciona con el ancho de banda presente en el espectro, entre más ancha sea, estará compuesta de mayor variedad de curvas, cada una representando una configuración específica del enlace O-Zr-O o Zr-O-Zr, lo que traduce en una superficie sin una cristalinidad específica, es decir amorfa. Si la banda se hubiera presentado más definida, con un ancho menor, se tendría la presencia de una fase definida. De acuerdo a Xiaming *et al.*, en los procesos de spray pirólisis, es común encontrar de manera amorfa depósitos que involucran moléculas de  $ZrO_2$  debido a las altas temperaturas de reacción, lo anterior se basa en que las fases estables a altas temperaturas presentan mayor entropía y estarán más cercanas a la mencionada fase amorfa [128]. Sin embargo, a temperatura ambiente, la microestructura de este material, una vez es estabilizado con óxidos, promueve la generación de multifases, consistiendo en su mayoría de zirconia cúbica con precipitaciones de las fases monoclinica y tetragonal, lo que explica la ausencia de un pico definido a una fase única [3].

Por lo anterior, la gráfica muestra que no hay una estructura constante a través de los tiempos de depósito, por el contrario, los números de onda varían de forma

drástica hasta los 35 minutos, a partir de ahí, permanece constante para una vez alcanzados los 60 minutos, elevarse hasta los 680  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que los máximos no siguen una tendencia clara en función del tiempo.

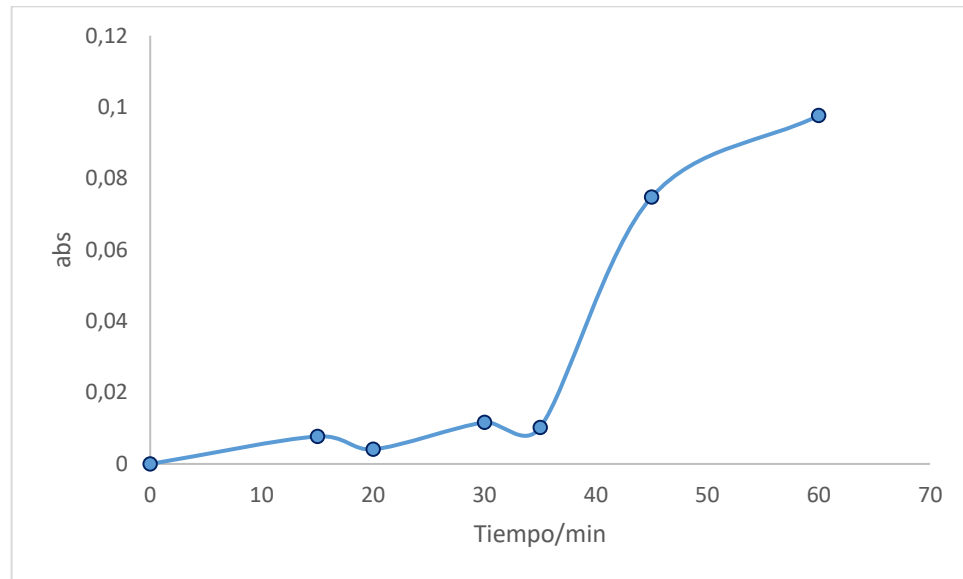


*Figura 31. Niveles de absorbancia para enlaces Zr-O-C.*

Los niveles de absorbancia para la región de los enlaces Zr-O-C mostraron valores inferiores a 0.02 hasta los 30 minutos, de ahí en adelante los niveles aumentan siguiendo una cinética similar a la de los enlaces O-H. Esto sugiere que a partir de dicho tiempo la formación de la película es más homogénea, aumentando la presencia de este tipo de enlaces, esto concuerda con los resultados presentados en la referencia [105], donde el tiempo mínimo de depósito fue de 30 minutos. La presencia de carbono proviene de los compuestos orgánicos del precursor, en la técnica de SPU es necesario que la temperatura del sustrato sea la suficiente para asegurar la combustión de estos componentes, sin embargo, para este estudio no se utilizaron mayores temperaturas para evitar que la tasa de depósito disminuyera por la evaporación del aerosol mucho antes llegar a la superficie a recubrir [129]. La figura 31 muestra los valores máximos de las bandas en la región cercana a los 1560  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros para cada tiempo de depósito, la presencia de carbono como se mencionó es baja en contraste con los enlaces característicos de  $\text{ZrO}_2$  de bandas de menor número de onda.

Los radicales OH formados sobre la superficie mantuvieron también niveles de absorbancia cercanos a los correspondientes a los enlaces Zr-O-C. Este tipo de

uniones se producen a partir de la absorción de moléculas propias de humedad al momento del depósito. Algunos estudios han demostrado que los radicales hidroxilos actúan como poderosos agentes oxidantes capaces de degradar compuestos orgánicos, por lo cual, su presencia, junto con el  $ZrO_2$  que también puede actuar como semiconductor de óxido metálico pueden contribuir por sus características a aplicaciones en fotocatalisis o procesos de oxidación avanzada [130].

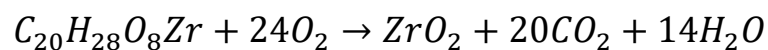


*Figura 32. Niveles de absorbancia para grupos OH.*

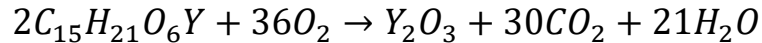
Todos los gráficos que relacionaron los máximos en las diferentes áreas descritas, presentan niveles estables hasta los 35 minutos de depósito, de ahí en adelante siguen una tendencia incremental. La figura 32 muestra que después de este tiempo el nivel de enlaces OH no impide la formación de grupos  $ZrO_2$ , sin embargo, de 45 a 60 minutos aumentan de forma tal que dificultan levemente la adherencia de los átomos de Zr.

Por otra parte, la temperatura manejada, como se mencionó en la sección **2.4**, permite la transformación de la solución precursora a partir de la siguiente reacción tanto para zirconia como itrio, en presencia de oxígeno, proveniente tanto del ambiente, como de los flujos de arrastre y dirección:

*Para zirconia:*



Para itrio:



Donde, los primeros elementos del resultado de la reacción son los que se depositan en forma sólida en el sustrato, y los demás se liberan al ambiente en forma de gas. Esto demuestra que, en efecto, algunos productos del precursor pueden permanecer en la película después del recubrimiento, como se evidenció en los espectros infrarrojos.

### 3.1.3. Tiempo de depósito.

Como se mencionó anteriormente, dados los parámetros de investigaciones anteriores, el tiempo de depósito fue uno de los que no permaneció contante a través de las pruebas, este varió en el rango de 0 a 60 min. Se evidenció que la tasa de gasto de la solución precursora está en el rango de 80 mL/h, valor que concuerda con lo reportado por *Monroy* [131] para concentraciones de solución cercanas. Se notó también que, a pesar de su configuración, las resistencias eléctricas no están exentas de entrar en contacto con la solución nebulizada, por lo que existió un aumento drástico de temperatura y posterior combustión al inicio de los depósitos al interior del horno.

Para identificar la influencia del tiempo de depósito sobre la composición química de las películas, estas se sometieron a caracterización por SEM y EDS, se tomaron cuatro muestras representativas con intervalos de 15 minutos. En la figura 33 se observa la micrografía correspondiente a la superficie de la probeta sin recubrir, pero con brillo especular y con el mismo método de limpieza descrito en la sección **2.3**; se pueden ver algunas rayas derivadas de la preparación metalográfica previa. A través de la medición con EDS sobre toda la región mostrada, se cuantificaron los elementos característicos para un acero de esta naturaleza, de esta forma, la presencia de hierro, cromo y níquel como componentes mayoritarios se asemejan a los datos que pueden ser obtenidos en cualquier base de datos de materiales. El espectro de la figura 34 grafica en el eje horizontal el nivel de energía de los niveles atómicos de los electrones presentes en la muestra, y en el eje de las ordenadas están el número de rayos x recibidos y procesados por el detector (conteos) a pesar de que gráficamente no es visible en este caso [132]. La presencia de oxígeno se debe a contaminación de la superficie de la muestra durante su preparación para ser observada en el equipo. En la caracterización de los recubrimientos se evidenció un aumento en los porcentajes de zirconia conforme el tiempo de depósito fue mayor.

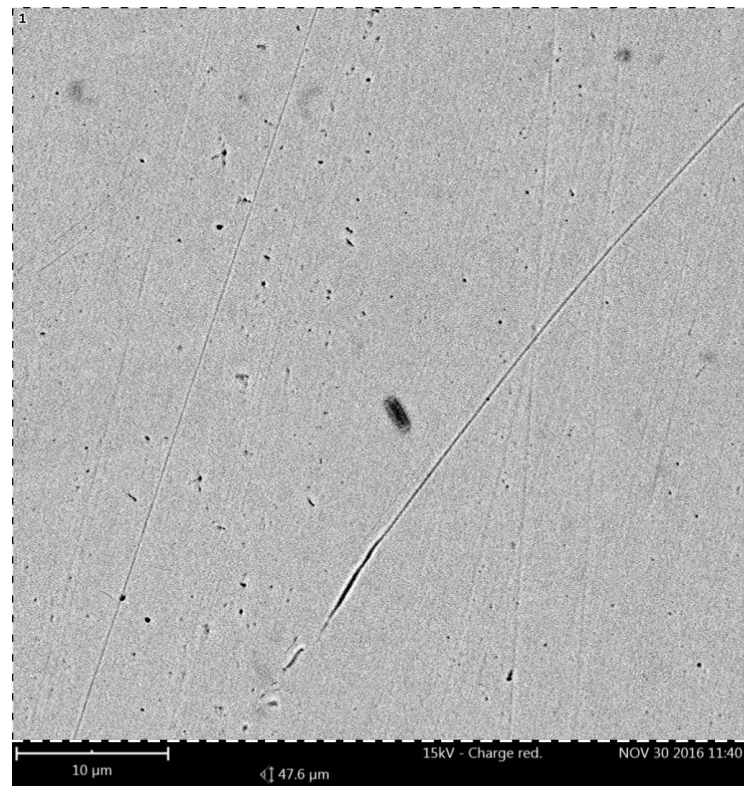


Figura 33. Acero inoxidable 316L pulido a brillo espejo visto a través del SEM.

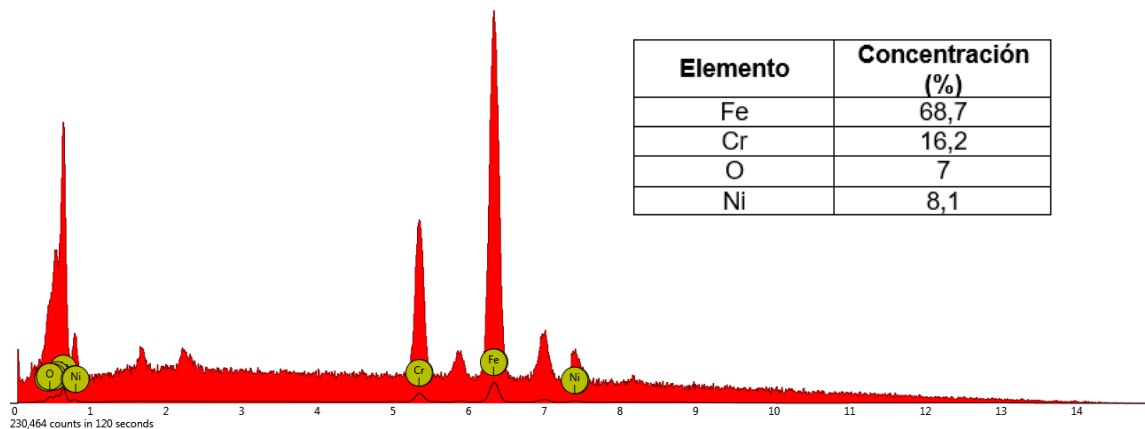
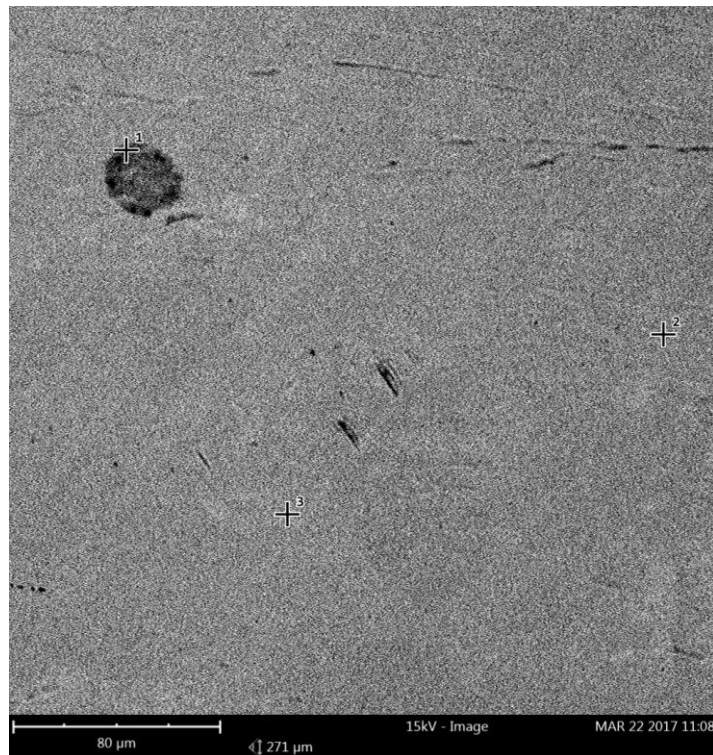


Figura 34. Espectro tomado por EDS para superficie de acero 316L.

Para la muestra de acero con recubrimiento de 15 minutos, la caracterización por EDS muestra la presencia de zirconia en porcentajes aproximados a 3%, además de los elementos constituyentes del sustrato metálico. La gráfica de la figura 36 muestra la cantidad porcentual de dichos compuestos en función de tres puntos de

análisis tomados sobre la superficie que se pueden observar en la micrografía de la figura 35, el recuadro a muestra la variación de hierro en el análisis elemental. El punto 1 se asocia a una aglomeración de partículas de solución precursora que no pudieron desintegrarse a tiempo, esto debido a que en el proceso de nebulizado se forman gotas de grandes tamaños que, al llegar al sustrato, en función del poco tiempo de depósito no logran completar la reacción pirolítica, es por esta razón que aparece carbono en el análisis solo para este punto, este elemento proviene de los reactivos utilizados para la solución precursora. La aglomeración es un fenómeno recurrente en estos procesos de producción de películas delgadas, de ahí el alto porcentaje de zirconia con respecto al resto de zonas analizadas [88]. La homogeneidad de la película se ve mermada por la presencia de rayas propias de la manipulación de la probeta desde el depósito hasta la toma de las pruebas, se evidencian también algunas líneas que son atribuidas al metal base, se ha reportado que las películas delgadas pueden reproducir algunos rasgos superficiales del sustrato donde han crecido [133]. Para este tiempo de depósito, se evidencia que la película no es lo suficientemente gruesa para cubrir la superficie del sustrato, por lo que se pueden ver algunas características propias de la superficie metálica.



*Figura 35. Micrografía de recubrimiento de  $ZrO_2$  depositado durante 15 minutos.*

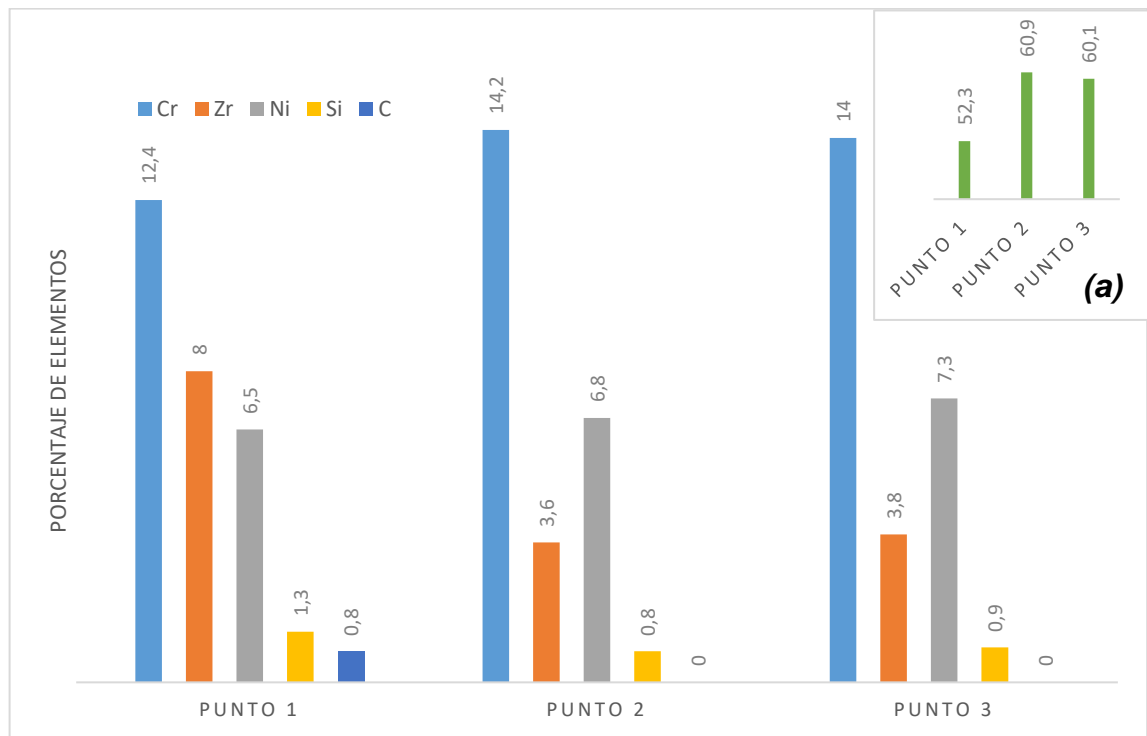
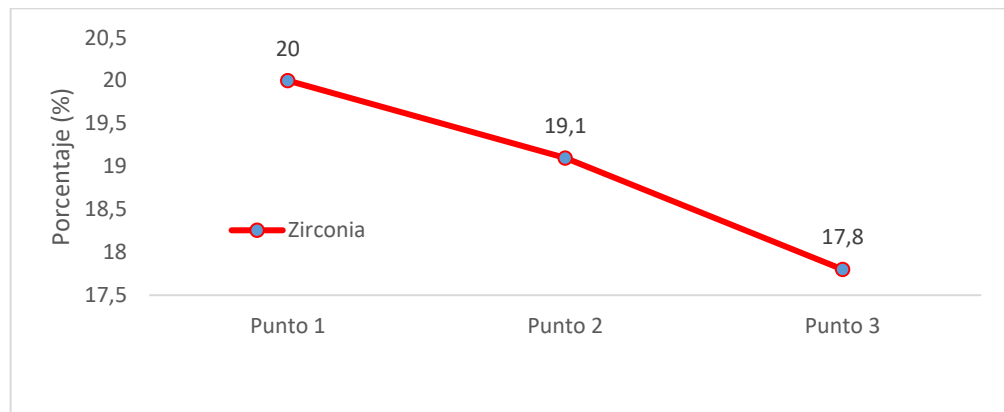
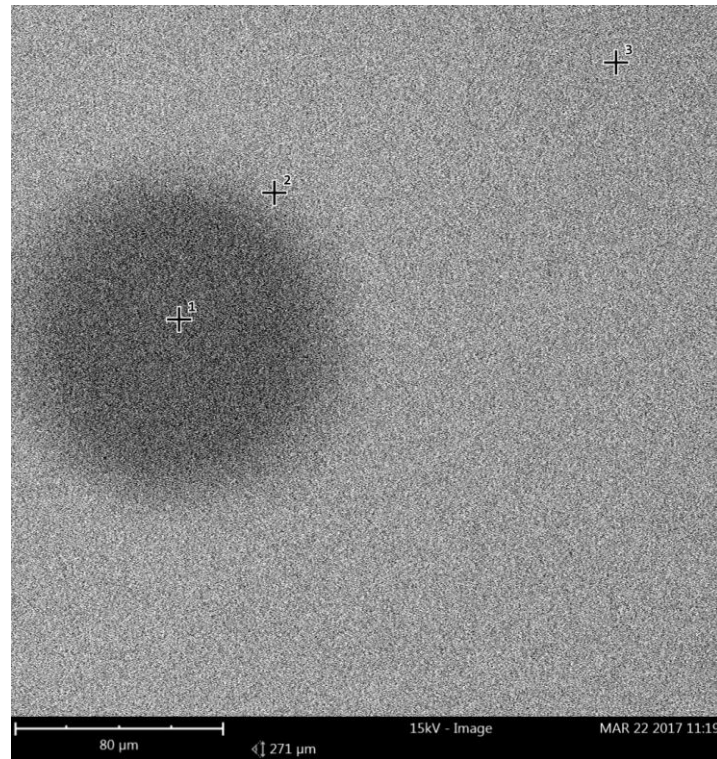


Figura 36. Variación de elementos presentes en depósitos a 15 minutos.  
(a) Variación de hierro en los tres puntos analizados.

Para una micrografía con la misma magnificación que la tomada para 15 minutos de depósito, pero esta vez para 30 minutos, como se muestra en la figura 37 se identificó una zona donde la transformación de la solución precursora no fue completada, en este punto hay presencia de carbono y su porcentaje de zirconia a diferencia del recubrimiento anterior, no guarda grandes diferencias con el resto de área analizada, lo que sugiere que, con este parámetro de tiempo, ya empieza a evidenciarse la transformación del aerosol nebulizado. Para los puntos 1 y 2 el análisis arrojó la presencia de carbono, para el resto de área analizada, este elemento no está presente.

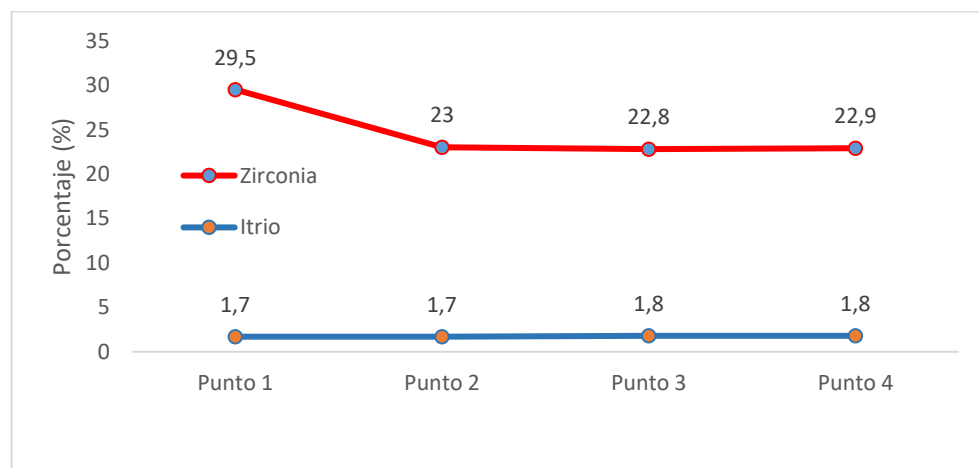
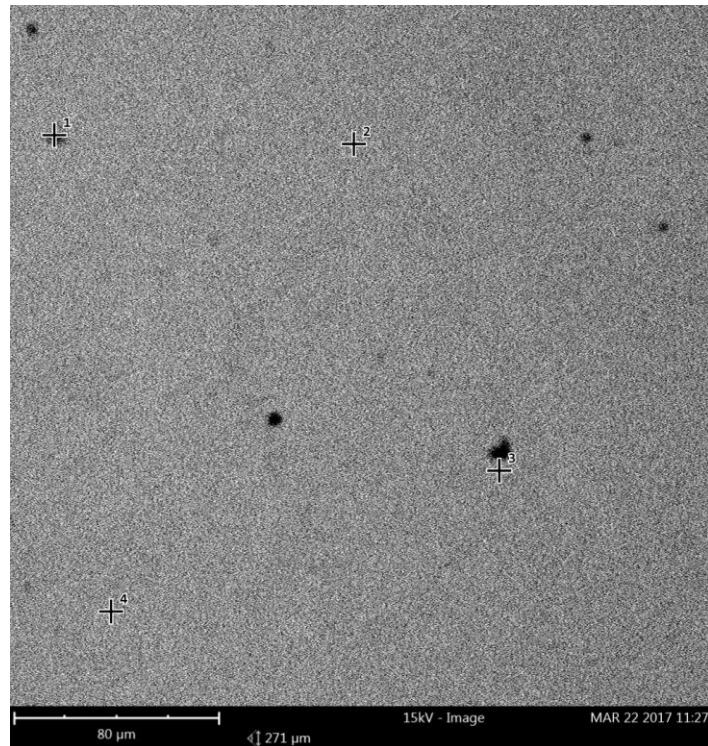


*Figura 37. Zona de transformación incompleta de solución precursora para película con 30 minutos de depósito.*

El depósito a 45 minutos muestra la presencia de puntos negros (figura 38), sin embargo, su tamaño es bastante menor con respecto a los presentados en los anteriores recubrimientos, así como también se encuentran más dispersos a lo largo de la superficie, esto indica que con este tiempo de depósito la transformación de las partículas se desarrolla de mejor manera. García-Sánchez *et al.* reportaron resultados similares para recubrimientos de YSZ a 400°C, la presencia de zonas negras fue más evidente en depósitos a tiempo bajos, esto



concuerta con el fenómeno de descomposición sobre el sustrato a alta temperatura mencionado en el presente trabajo. Así que, como lo indican los autores, también se forma una delgada capa sobre la superficie debida a la unión de algunas partículas del precursor, entonces, una vez comienza la transformación, transcurrido poco tiempo, es posible ver una superficie con puntos negros distribidos a lo largo de su extensión quienes en función del tiempo irán desapareciendo [108].



*Figura 38. Micrografía de recubrimiento a 45 minutos con poca presencia de puntos negros.*

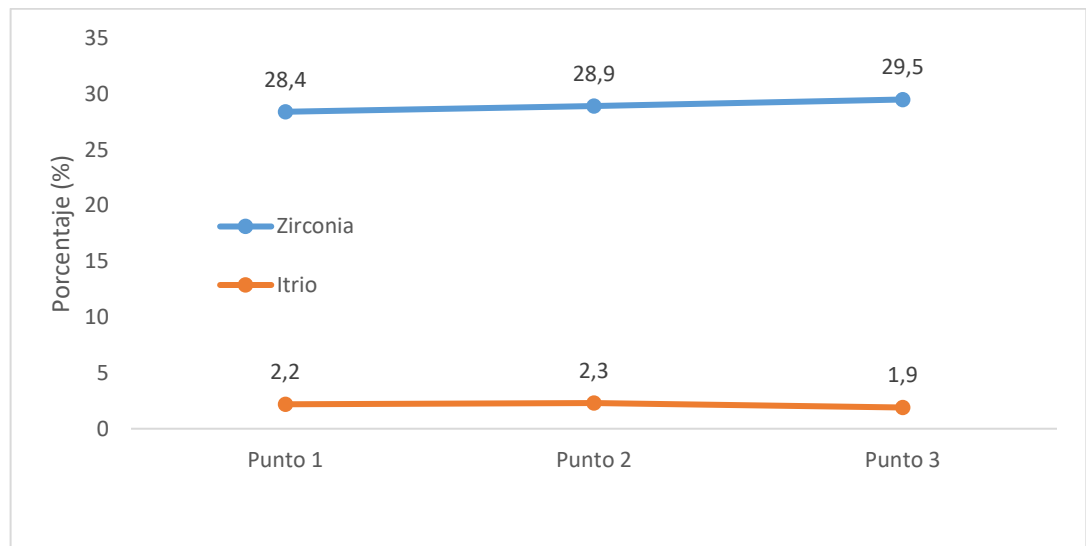
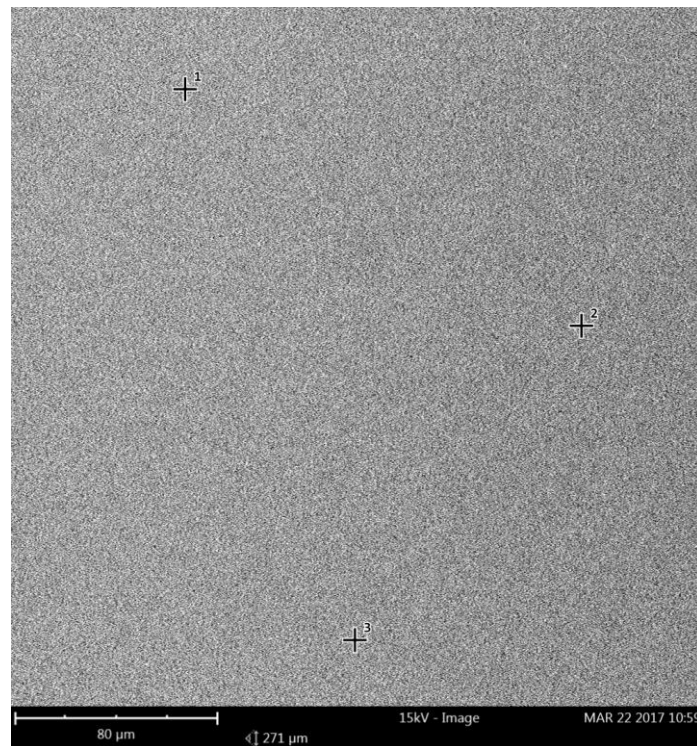


Figura 39. Micrografía de recubrimiento a 60 minutos.

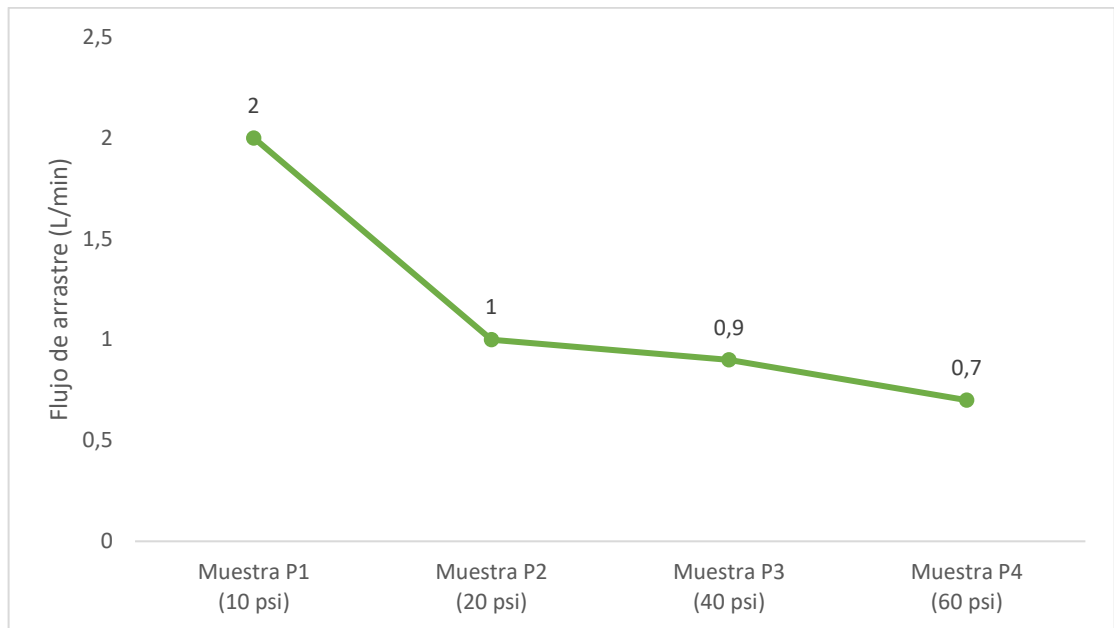
Para el tiempo máximo de recubrimiento, el análisis por EDS muestra, al igual que el depósito anterior, porcentajes de itrio, elemento dopante para la zirconia que permanece constante incluso en los puntos negros para 45 minutos. En la figura 39 se detallan los porcentajes de zirconia e itrio, los resultados muestran la relación entre el tiempo de recubrimiento y la cantidad de estos elementos

depositados en forma de película, lo que se puede relacionar con un mayor espesor. En los depósitos de 15 minutos se perciben algunas características superficiales del sustrato, estas se hacen imperceptibles en función del tiempo, lo que supone ganancias en espesor por parte de las películas, concordando con los resultados de los espectros FTIR que si bien no mostraron cinéticas lineales si revelaron un aumento en la cantidad de zirconia sobre el área recubierta. A pesar de que se ha demostrado que mediante la técnica de Spray Pirólisis, el crecimiento de la película guarda una cinética de primer orden con respecto al tiempo, dependiendo de las condiciones del depósito, bajo la relación lineal:  $d=Rt$  (donde d: espesor, R: tasa de crecimiento y t: tiempo), esta condición está estrechamente ligada a unas condiciones estables durante todos los depósitos [105, 83]. La homogeneidad permite asegurar que toda el área desarrolló la reacción de descomposición del precursor, sin embargo, para los recubrimientos a 45 minutos, la presencia de los puntos negros puede no afectar la funcionalidad del recubrimiento, siempre que la adherencia en estas zonas sea la suficiente para evitar la formación de lugares que promuevan reacciones con agentes externos que puedan afectar el material, como en aplicaciones de protección frente a la corrosión, donde la nucleación de partículas de oxígeno pueden formar capas de óxido [14].

### **3.1.4. Presión de depósito**

Como se mencionó en la sección **2.4.1.3**, la presión de salida de gas en los tanques fue establecida en 30 psi (2 bar), sin embargo, con el fin de evaluar la influencia de este parámetro sobre las películas se decidieron hacer depósitos al tiempo mínimo establecido de 30 minutos y que permite un recubrimiento con buena homogeneidad, variando la presión en niveles de 10, 20, 40 y 60 psi, para cuatro muestras de acero inoxidable.

La figura 40 muestra la variación de flujo de arrastre en función de la presión utilizada, notándose así la influencia de este parámetro en la cantidad de gas saliendo del tanque, esto repercute directamente en la capacidad de transportar el volumen necesario de aerosol producido en el nebulizador que, a su vez, se verá reflejado en la cantidad de gotas llegando a la superficie del sustrato para depositarse.



*Figura 40. Variación de flujo de arrastre en función de la presión de salida.*

## 4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de  $ZrO_2$  dopada con Itrio sobre sustratos de acero inoxidable 316L por medio de Spray Pirólisis Ultrasónico haciendo énfasis en el control de los parámetros de depósito y su influencia en las características del depósito formado. Las técnicas de caracterización empleadas mostraron la presencia de zirconia sobre las muestras incluso después de ser almacenadas y limpiadas ultrasónicamente.

Se evidenció que, mediante el manejo de bajos flujos de arrastre y dirección, se optimiza el gasto de los gases involucrados en los depósitos, repercutiendo a nivel de los recursos económicos necesarios para dar uso del equipo SPU. Lo anterior se relaciona con la naturaleza de la solución precursora y el sistema de nebulizado, donde manejando tamaños de uniformes, se facilita su transporte hasta el sustrato. Así mismo, se notó que la configuración de entrada del flujo de arrastre dentro de la campana de nebulización debe evitar el contacto con la solución en estado líquido (antes de ser nebulizada), para que toda la entrada de flujo de gas se enfoque únicamente al transporte de las gotas. Por su parte, el flujo de dirección puede ser suprimido siempre que se asegure una mejor configuración en la entrada del aerosol en la tobera eliminando su cambio de dirección de  $90^\circ$  antes de dirigirse al sustrato.

Los parámetros de operación críticos del proceso fueron la temperatura de calentamiento del sustrato para permitir la descomposición de los elementos del aerosol, los flujos de arrastre que permitieron asegurar el transporte de las gotas hasta la superficie a recubrir, la naturaleza de la solución precursora y el tiempo de depósito. Para este último, las caracterizaciones por EDS y FTIR mostraron un aumento en la presencia de los elementos depositados, lo que demuestra mayor espesor de la película en función del tiempo, como se ha reportado en la literatura.

Los resultados de FTIR, demostraron un incremento relativo en función del tiempo en la cantidad de enlaces de zirconia sobre las películas, sin embargo, después de 45 minutos hay una disminución debido a la formación de zirconia en forma de polvo, tal como se reporta en la literatura. La caracterización por SEM mostró mayor homogeneidad de la película en función del tiempo de depósito, pudiéndose determinar, como tiempo mínimo de depósito 30 minutos. Según los espectros infrarrojos, las películas no guardan una cristalinidad específica.

Si bien, mediante las técnicas usadas no fue posible obtener un valor exacto del espesor de las películas, por medio de los niveles de absorbancia observados y

con la ley de Beer-Lambert que relaciona las características de la muestra como absorción molar y su concentración, así como la longitud que recorre el haz en el análisis, es posible tener una estimación del espesor de la película siempre que se pueda determinar con exactitud los parámetros referentes a la naturaleza de la muestra analizada.

La operación del equipo de spray pirólisis ultrasónico permitió conocer la versatilidad de la técnica, donde es posible depositar elementos o grupos de ellos que puedan sintetizarse en una solución líquida sobre sustratos que puedan ser llevados a temperaturas altas sin perder sus propiedades.

## 5. Recomendaciones

La versatilidad del equipo promueve el estudio de distintas aplicaciones que involucren películas delgadas, por lo que se recomienda profundizar en estas áreas de estudio mediante la construcción de bancos de experimentación que permitan ir más allá del estudio y análisis de la naturaleza del recubrimiento. De esta manera, y según la aplicación que se vaya a estudiar, es recomendable evaluar una nueva adecuación del equipo que permita el depósito en áreas de mayor superficie, asegurando siempre la homogeneidad en el recubrimiento.

Se recomienda evaluar una nueva configuración de la tobera que permita evitar la turbulencia debida al cambio de dirección del aerosol minimizando así el papel del flujo de dirección en los depósitos, repercutiendo en menores gastos económicos del gas que se usa.

El nivel de solución precursora presente en la campana de nebulización es crítico a la hora de mantener una producción constante de aerosol, por lo que es necesario implementar un sistema de alimentación autónomo que asegure una cadencia regular en la caída del precursor hacia la campana.

De acuerdo con la última sección de resultados, se recomienda realizar un análisis más detallado de las películas depositadas a diferentes presiones comprobando sus espectros FTIR y morfología en SEM.

La zirconia es un tipo de cerámico de amplio interés debido a sus propiedades, los resultados de espectroscopía infrarroja evidenciaron la ausencia de una fase definida, por esto se recomienda hacer un estudio enfocado a conocer la estructura de las películas obtenidas de este material con las condiciones de depósito de la técnica SPU.

## 6. Referencias

- [1] Tauber, Dumbri y Caffrey, «Preparation and Properties of Pyrolytic Zirconium Dioxide Films,» *Journal Electrochemical Society: Solid State Science*, 1971.
- [2] P. F. Manicone, . P. Rossi Iommetti y L. Rafaelli, «An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications,» *Journal of Dentistry*, nº 35, pp. 819-826, 2007.
- [3] C. Piconi y G. Maccauro, «Zirconia as a ceramic biomaterial,» *Biomaterials*, vol. 20, pp. 1-25, 1999.
- [4] F. J. Pancorbo, Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación, Barcelona: Marcombo, 2010.
- [5] F. C. Gómez de León Hijes y D. J. Alcaraz Lorente, Manual básico de corrosión para ingenieros, EDITUM, 2004.
- [6] (Espanya), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Corrosión y protección metálicas, Volumen 1, Editorial CSIC, 1991.
- [7] J. A. González Fernández, Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Editorial CSIC, 1989.
- [8] A. International, Corrosion, vol. 13, 1987.
- [9] A. International, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, 2003.
- [10] R. Winston Revie y H. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control, New Jersey: Wiley-Interscience, 2008.
- [11] Committee on research opportunities in corrosion science and engineering, Research Opportunities in Corrosion Science and Engineering, Washington D.C.: The National Academic Press, 2011.
- [12] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith y R. G. Buchheit, Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [13] S. A. Bradford, *Fundamentals of Corrosion in Gases*.



- [14] Z. Grzesik, *Thermodynamics of Gaseous Corrosion*, Krakow, 2003.
- [15] J. Colson y J. Larpin, «High-Temperature Oxidation of Stainless Steels,» *Journal of Materials Research*, 1994.
- [16] N. Birks, G. H. Meier y . F. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, Cambridge University Press, 2006.
- [17] J. Dai, J. Zhu, . C. Chen y F. Weng, «High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review,» *Journal of Alloys and Compounds*, nº 685, pp. 784-798, 2016.
- [18] A. S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, ASM International, 2002.
- [19] A. J. Vázquez Vaamonde, J. de Damborenea y . J. Damborenea González, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, Editorial CSIC - CSIC Press, 2001.
- [20] «Physics and Astronomy,» [En línea]. Available: [http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p9826/Lecture12\\_oxidation.pdf](http://www.physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p9826/Lecture12_oxidation.pdf).
- [21] G. Lai, *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*, ASM International, 2007.
- [22] Martínez Villafañe, Chacón Nava, Gaona Tiburcio, Almeraya Calderón y González Rodríguez, «Oxidación a alta temperatura,» [En línea]. Available: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/OXIDACION-ALTATEMPERATURA.PDF>.
- [23] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Reverte, 1996.
- [24] A. International, *Corrosion Tests and Standards*.
- [25] C. V. Q. Darío Yesid Peña Ballesteros, «Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado,» pp. 359-372, 2011.
- [26] Knoll, Smigiel, N. Broll y Cornet, «Study of high temperature oxidation kinetics of steel using grazing X-ray reflectometry,» *International Centre for Diffraction Data*, 1999.

- [27] M. Kutz, Handbook of Environmental Degradation of Materials, New York: William Andrew Publishing , 2005.
- [28] J. R. Davis, ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials, ASM International, 197.
- [29] F. Fehlner y N. Mott, «Low-Temperature Oxidation,» *Oxidation of Metals*, vol. 2, nº 1, 1970.
- [30] P. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion - Mechanisms, Causes, and Preventive Methods, Taylor & Francis Group, 2013.
- [31] F. A. O. Guerrero, *Resistencia a la corrosión en recubrimientos de carburo de vanadio y carburo de niobio depositados con la técnica trd*, Bogotá D.C., 2013.
- [32] D. Shoesmith, «Kinetics of Aqueous Corrosion,» *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, vol. 13A, pp. 42-51, 2003.
- [33] C. A. Natalie, «Electrode Processes».
- [34] J. Huang, Z. Li, . H. Ge y J. Zhang, «Analytical Solution to the Impedance of Electrode/Electrolyte interface in Lithium-Ion Batteries,» *Electrochemical Interfaces in Energy Storage Systems*, vol. 13, nº 162, 2015.
- [35] J. R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 1999.
- [36] P. P. Milella, Fatigue and Corrosion in Metals, Roma: Springer, 2013.
- [37] R. F. Steigerwald, Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, Baltimore: ASTM International, 1978.
- [38] H. Khatak y B. Raj, Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring, India: Alpha Science International Ltda., 2002.
- [39] D. Garcia, U. Piratoba y Á. Mariño, «Recubrimientos De (Ti,Al)N Sobre Acero Aisi 4140 Por Sputtering Reactivo,» *Dyna - Red de revistas científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*, vol. 74, nº 152, pp. 181-185, 2007.
- [40] M. M. Torres Luque, Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas

electroquímicas, Bogotá D.C., 2010.

- [41] J. Guilemany, S. Armada y F. Climent, «Evaluación de la resistencia al choque térmico de recubrimientos de estructura gradual obtenidos mediante proyección plasma,» *Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 6, n<sup>o</sup> 40, pp. 470-473, 2001.
- [42] D. M. Devia Narvárez, *Mecanismos de desgaste en herramientas de conformado con recubrimientos de tialn por medio de sistemas PAPVD*, Medellín, 2012.
- [43] L. M. Pérez, *Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de Estaño, Circonio y Zinc*, México, 2005.
- [44] W. Nix, «Mechanical Properties of Thin Films,» *The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 20A, 1989.
- [45] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, San Diego: Academic Press, 2002.
- [46] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier, 2010.
- [47] L. Broutman y R. Krock, *Interfaces in Metal Matrix Composites: Composite Materials, Volumen 1*, New York: Academic Press, 2016.
- [48] K. L. Mittal, *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1978.
- [49] M. Pfeifer, *Materials Enabled Designs: The Materials Engineering Perspective to Product Design and Manufacturing*, Elsevier, 2009.
- [50] J. M. Albella Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, Madrid, 2003.
- [51] K. Wasa, M. Kitabatake y H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*, Springer Science & Business, 2004.
- [52] F. L. Carreras, *ACTUALIDAD INDUSTRIAL DE LAS TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTOS DE CAPAS DURAS FINAS*.

- [53] F. J. B. Osorio, *Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de al, si y de a1 modificado con si y hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12% Cr)*, Madrid, 2007.
- [54] *Comportamiento tribomecánico de sistemas sustrato - recubrimientos duros*.
- [55] P. Fauchais, J. Heberlein y M. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*, Springer Science & Business, 2014.
- [56] C. A. Stephan Siegmann, «100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop,» *Surface & Coatings Technology journal*, nº 220, pp. 3-13, 2013.
- [57] J. R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, 2004.
- [58] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, 2008.
- [59] Ltd, Synthetic Coatings, «Synthetic Coatings Ltd,» [En línea]. Available: <http://www.syntheticcoatings.ie/Page.asp?PageID=8>.
- [60] A. Joulia, G. Bolelli, E. Gualtieri, L. Lusvarghi, S. Valeri, M. Vardelle, S. Rossignol y A. Vardelle, «Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ),» *Journal of the European Ceramic Society*, nº 34, pp. 3925-3940, 2014.
- [61] A. González, E. González, A. Tamayo, E. Restrepo y F. Hernández, «Microstructure and phases analyses of zirconia- alumina (zro2-al2o3) coatings produced by Thermal Spray,» *Dyna*, nº 162, pp. 151-160, 2009.
- [62] J. C. Britson, *Pulsed Laser Deposition of Aluminum Magnesium Borate Thin Films*, ProQuest, 2008.
- [63] R. Kykyneshi, *Pulsed Laser Deposition and Thin Film Properties of P-type Barium Copper Sulfur Fluoride, Barium Copper Selenium Fluoride, Barium Copper Tellurium Fluoride and N-type Zinc Indium Oxide Wide Band-gap Semiconductors*, ProQuest, 2008.
- [64] Heiroth, Lippert, Wokaun, Döbeli, Rupp, Scherrer y Gauckler, «Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control,» *Journal of the European Ceramic Society*, nº 30, pp.

489-495, 2010.

- [65] S. Heiroth, R. Frison, J. Rupp, T. Lippert, E. Barthazy Meier, E. Müller Gubler, M. Döbeli, K. Conder, A. Wokaun y L. Gauckler, «Crystallization and grain growth characteristics of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition,» *Solid State Ionics*, nº 191, pp. 12-23, 2011.
- [66] K. Wasa, I. Kanno y H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-materials and MEMS*, William Andrew, 2012.
- [67] D. K. Hans Bach, *Thin Films on Glass*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [68] D. F. E. Robert J. Stokes, *Fundamentals of Interfacial Engineering*, John Wiley & Sons, 1997.
- [69] I. MicroMagnetics, «Magnetron Sputtering Technology».
- [70] R. Brown, *RF/Microwave Hybrids: Basics, Materials and Processes*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [71] Y. Pauleau, *Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [72] Kobe Steel, Ltd. Machinery Business, «KOBELCO PVD Technology,» [En línea]. Available: [http://www.pvd-coating-kobelco.com/technologies/method\\_of\\_deposition.html](http://www.pvd-coating-kobelco.com/technologies/method_of_deposition.html).
- [73] F. Smeacetto, M. Salvo, L. Chandru Ajitdoss, S. Perero, T. Moskalewicz, S. Boldrini, L. Doubova y M. Ferraris, «Yttria-stabilized zirconia thin film electrolyte produced by RF sputtering for solid oxide fuel cell applications,» *Materials Letters journal*, nº 64, pp. 2450-2453, 2010.
- [74] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering: Volume 2 - Applications to Nonthermal Plasma Processing*, CRC Press, 2001.
- [75] Swihart, Barreca, Adomaitis y Wörhoff, *EuroCVD 17/CVD 17: ECS Transactions: Volume 25, Número 8*, The Electrochemical Society, 2009.
- [76] R. Parkin, Palgrave y I. P., «Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition Using Nanoparticle Precursors: A Route to Nanocomposite Thin Films,» *Journal of American Chemical Society*, nº 128, pp. 1587-1597, 2006.

- [77] Y. Bouznit, Y. Beggah y F. Ynineb, «Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films,» *Applied Surface Science*, nº 258, pp. 2967-2971, 2012.
- [78] C. Siritwong, K. Wetchakun y A. Wisitsoraat, «Gas Sensing Properties of WO<sub>3</sub>-doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis,» *IEEE SENSORS*, 2009.
- [79] . J. Silvester Raju, Raveena Reddy, S. Basu y Bhattacharya, «Synthesis and characterization of indium dopen tin oxide by using flame spray pyrolysis,» *IEEE International Conference on Nanotechnology*, 2015.
- [80] Zaouk, Zaatar, Khoury, Llinares, Charles y Bechara, «Fabrication of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin film by electrostatic spray pyrolysis,» *Microelectronic Engineering*, Vols. %1 de %251-52, pp. 627-631, 2000.
- [81] D. Marinha, L. Dessemond, S. Cronin, J. Wilson, S. Barnett y E. Djurado, «Microstructural 3D Reconstruction and Performance Evaluation of LSCF Cathodes Obtained by Electrostatic Spray Deposition,» *Chemistry of Materials*, nº 23, pp. 5340-5348, 2011.
- [82] C. Panatarani, T. Aryati Demen, L. Kin Men y D. Wilham, «Improvement on Droplet Production Rate of Ultrasonic - Nebulizer in Spray Pyrolysis Process,» *Padjadjaran International Physics Symposium*, 2013.
- [83] Nakaruk, Ragazzon y Sorrell, «Anatase thin films by ultrasonic spray pyrolysis,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, nº 88, pp. 98-101, 2010.
- [84] S. Jongthammanurak, M. Witana, T. Cheawkul y C. Thanachayanont, «The effects of carrier gas and substrate temperature on ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, nº 16, pp. 625-632, 2013.
- [85] H. Amani Hamedani, Investigation of deposition parameters in Ultrasonic Spray Pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathode, 2008.
- [86] R. Rajan y A. Pandit, «Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation,» *Ultrasonics*, nº 39, pp. 235-255, 2001.
- [87] L. Filipovic, S. Selberherr, G. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert y F. Schrank, «Modeling Spray Pyrolysis Deposition,» *World Congress on Engineering*, vol. 2, 2013.

- [88] L. S. G. Villalba, Síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de gadolinio e ytrio dopados con europio obtenidos mediante el método de spray pirólisis, Leganés, 2008.
- [89] D. Perednis, Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells, Zürich, 2003.
- [90] D. Perednis y L. Gauckler, «Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis,» *Journal of Electroceramics*, nº 14, pp. 103-111, 2005.
- [91] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma y I. Yasuda, «Growth of yttria stabilized zirconia thin films by metallo-organic, ultrasonic spray pyrolysis,» *Thin Solid Films*, nº 340, pp. 72-76, 1999.
- [92] R. D. Dominguez, Diseño y construcción de un robot cartesiano de dos grados de libertad para el proceso de spray pyrolysis y síntesis de películas delgadas de cuco, México D.F., 2007.
- [93] SONOTEK, «How Ultrasonic Nozzles Work,» [En línea]. Available: <http://www.sono-tek.com/how-ultrasonic-nozzles-work/>.
- [94] Holmarc Opto-Mechatronics Ltda, «Spray Pyrolysis Equipment,» [En línea]. Available: [http://www.holmarc.com/spray\\_pyrolysis\\_equipment.php](http://www.holmarc.com/spray_pyrolysis_equipment.php).
- [95] P. Hawkes y J. Spence, Science of Microscopy - Volume I, Toulouse: Springer, 2007.
- [96] J. Schweitzer, «Scanning Electron Microscope,» Purdue University - Radiological and Environmental Management, [En línea]. Available: <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>.
- [97] W. Zhou y Z. Lin Wang, Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications, Springer, 2006.
- [98] R. Egerton, Physical Principles of Electron Microscopy - An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer, 2005.
- [99] W. L. Thomas, Use of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to determine the health-promoting index (HPI) of cow's milk, Iowa State, 2008.
- [100] D.-W. Sun, Infrared Spectroscopy for food quality analysis and control, Academic Press, 2009.

- [101] W. Perkins, Topics in Chemical Instrumentation: Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, Frank A. Settle, Jr..
- [102] B. C. Smith, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Second Edition, CRC Press, 2011.
- [103] F. Gil, M. Ginebra y J. Planell, «Metales y aleaciones para la substitución,» *Biomecánica*, vol. 7, nº 13, pp. 73-78, 1999.
- [104] D. López, A. Durán y S. Ceré, «Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada,» *Congreso CONAMET/SAM*, 2004.
- [105] . G. I. Cubillos González, Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrOxNy sobre acero inoxidable y/o silicio mediante técnicas electroquímicas, Bogotá D.C., 2012.
- [106] F. Perdomo , P. de Lima-Neto, M. Aegerter y L. Avaca, «Sol-Gel Deposition of ZrO<sub>2</sub> Films in Air and in Oxygen-Free Atmospheres for Chemical Protection of 304 Stainless Steel: A Comparative Corrosion Study,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, nº 15, pp. 87-91, 1999.
- [107] M. F.-G. José A. Rodriguez, Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [108] García-Sánchez, Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, M. Bizarro, F. Cruz-Gandarilla y J. Alonso, «Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis,» *Solid State Ionics*, nº 179, pp. 243-249, 2008.
- [109] W.-N. Wang, A. Purwanto, W. Lenggoro, K. Okuyama, H. Chang y H. Dong Jang, «Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, nº 5, pp. 1650-1659, 2009.
- [110] H. Ruiz, H. Vesteghem, A. Di Giampaolo y J. Lira, «Zirconia coatings by spray pyrolysis,» *Surface & Coatings Technology*, nº 89, pp. 77-81, 1997.
- [111] N. Mcdevlitt y W. Baun, «Infrared Absorption Spectroscopy in Zirconia Research,» *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 47, nº 12, 1964.
- [112] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, WILEY.



- [113] A. Ricks, Z. Reed y M. Duncan, «Infrared spectroscopy of mass-selected metal carbonyl cations,» *Journal of Molecular Spectroscopy*, nº 266, pp. 63-74, 2011.
- [114] Azom, «Attenuated Total Reflection (ATR) Mode: Advantages for FT-IR Spectroscopy,» 13 Febrero 2012. [En línea]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958>.
- [115] Bruker, *Diamonds-characterized by FT-IR spectroscopy*.
- [116] G. Reyna-García, M. García-Fipólito, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis y C. Falcony, «Electrical, optical and structural characterization of high-k dielectric ZrO<sub>2</sub> films deposited by the pyrosol technique,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, nº 15, pp. 439-446, 2004.
- [117] J. J. Cabrero López y J. E. Rodríguez Páez, «Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanometric using controlled precipitation,» *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*, nº 47, pp. 20-28, 2009.
- [118] W. Zhang, J. Gan, Z. Hu, W. Yu, Q. Li, J. Sun, N. Xu, Jiadawu y Z. Ying, «Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Optically Transparent Zirconia (ZrO<sub>2</sub>) Films Deposited by Plasma-Assisted Reactive Pulsed Laser Deposition,» *Applied Spectroscopy*, vol. 65, nº 5, 2011.
- [119] S. Jayakumar, P. Ananthapadmanabhan, K. Perumal, T. Thiyagarajan, S. Mishra, L. Su, A. Tok y J. Guo, *Characterization of nano-crystalline ZrO<sub>2</sub> synthesized via reactive plasma processing*.
- [120] Amaya, Caicedo, Bejarano, Cortés Escobedo, Muñoz-Saldaña, Zambrano y Prieto, «Influence of bias voltage on the crystallographic orientation and morphology of sputter deposited yttria stabilized zirconia (YSZ) thin films,» nº 11, 2007.
- [121] Geethalakshmi, Prabhakaran y Hemalatha, «Dielectric Studies on Nano Zirconium Dioxide Synthesized through Co-Precipitation Process,» *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, vol. 6, nº 4, 2012.
- [122] Naszályi Nagy, Mihály, Polyák, Debreczeni, Császár, Szigyártó, Wacha, Czégény, Jakab, Klébert, Drotár, Dabasi, Bóta, Balogh y Kiss, «Inherently fluorescent and porous zirconia colloid: preparation, characterization and drug adsorption studies,» *Journal of Materials Chemistry B*, pp. 1-10, 2015.

- [123] A. Singh y U. Nakate, «Microwave Synthesis, Characterization, and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline Zirconia,» *The Scientific World Journal*, 2014.
- [124] S. Jothi, N. Prithivikumaran y N. Jeyakumaran, «Characterization of Zirconium Oxide Thin Films Prepared by Sol - Gel Method,» *International Journal of ChemTech Research*, vol. 6, nº 3, pp. 1971-1973, 2014.
- [125] I. Azócar, E. Vargas, N. Duran, A. Arrieta, E. González, J. Pavez, M. Kogan, J. Zagal y M. Paez, «Preparation and antibacterial properties of hybrid-zirconia films with silver nanoparticles,» *Materials Chemistry and Physics*, nº 137, pp. 396-403, 2012.
- [126] B. Liptak, *Analytical Instrumentation*, Radnor, Pennsylvania, 1994.
- [127] D. Burns y E. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Taylor & Francis Group, 2008.
- [128] D. Xiaming, L. Qingfeng y T. Yuying, «Study of Phase Formation in Spray Pyrolysis of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, nº 3, pp. 760-762, 1993.
- [129] R. Todorovska, N. Petrova y D. Todorovsky, «Spray pyrolysis deposition of YSZ and YSZ-Pt composite films,» *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 1266-1275, 2005.
- [130] Y. Kristianto, A. Taufik, L. Munisa y R. Saleh, «The influence of two-type graphene material on photocatalytic activity of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light irradiation,» *American Institute of Physics*, 2017.
- [131] L. B. Monroy Jaramillo, *Producción y caracterización de recubrimientos del sistema y-ba-cu-o producidos por medio de la técnica de rocío pirolítico*, Bogotá D.C., 2009.
- [132] B. Hafner, *Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM*.
- [133] Y. L. Chipatecua Godoy, *Resistencia a la corrosión de multicapas nanométricas de Cr<sub>Nx</sub>/Cr depositadas con magnetron desbalanceado*, Bogotá D.C., 2010.

**A. Anexo: Equipo de Spray Pirólisis Ultrasónico optimizado para el proyecto de investigación.**



## **B. Anexo: Aceptación por parte de comité organizador de IX Congreso Internacional de Materiales.**

Estimados autores:

Gerson Julián Velosa, Daniel Eduardo Villalobos Correa y Leonardo Carlos Pacheco Londoño

Cordial saludo,

Para el Comité Científico del IX Congreso Internacional de Materiales CIM 2017, es grato comunicarle que el trabajo número 307, titulado **Películas delgadas de ZrO<sub>2</sub> sobre sustratos de acero inoxidable por spray pirólisis ultrasónico**, ha sido seleccionado para presentación tipo poster.

Nos complace su participación en CIM2017.

Cordialmente,

Comité Organizador CIM – 2017  
Correo: [ixcim@uninorte.edu.co](mailto:ixcim@uninorte.edu.co)  
Universidad del Norte  
Barranquilla, Atlántico - Colombia

## C. Anexo: Aceptación y presupuesto de partida para creación de semillero derivado del proyecto de grado y destinado a la mejora y consolidación de la técnica SPU en la Universidad ECCI.



Bogotá, D.C., abril 12 de 2016

Docente  
Daniel Eduardo Villalobos  
Coordinación de Ingeniería Mecánica  
Ciudad

Respetados Docentes

Reciban un cordial saludo.

Ref. VIN024

Nos permitimos comunicarles que en el marco de la Convocatoria No. 2 de semilleros de investigación (2015) para ser ejecutada en el 2016, ustedes presentaron el proyecto "Optimización de la Técnica Spray pirolisis ultrasónico para el depósito de recubrimientos de zirconia", el cual ha sido beneficiado con un rubro de cinco Millones de pesos (\$ 5.000.000.00 mcte), los cuales se deben destinar de acuerdo al cronograma de actividades que presentaron en el proyecto y ubicar su ejecución en el formato de presupuesto que recibirán por correo electrónico y que debe ser entregado en la oficina de la secretaria de la vicerrectoría.

Es de aclarar que ustedes pueden ejecutar el presupuesto de acuerdo con las necesidades propias del proyecto.

En caso de una aclaración adicional pueden dirigirse con el señor Carlos Pinilla al correo [cpinilla@ecc.edu.co](mailto:cpinilla@ecc.edu.co), para resolver las inquietudes.

Este presupuesto tendrá una vigencia de 30 meses contados a partir de la fecha de recepción de esta comunicación.

Cordialmente,

  
Msc. Emeterio Cruz Salazar  
Vicerrector de Investigación  
Universidad ECCI

  
Vicerrectoría  
de Investigación

  
Roa  
13/04/2016