

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**Facultad de Ciencias Químicas de Ingeniería  
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS METÁLICOS DE  
ALUMINIO 6061 T6 Y DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS CERÁMICAS  
NANOESTRUCTURADAS**

Tesis

**Que para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. BENJAMIN GONZALEZ VIZCARRA**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. GERARDO CESAR DÍAZ TRUJILLO**

**Co-DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS**

**Tijuana, B.C.**

**Junio de 2022**

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

Folio No.329  
Tijuana, B.C., a 02 de junio del 2022

C. Benjamín González Vizcarra  
Pasante de: Doctorado en Ciencias  
Presente

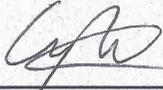
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la  
Opción TESIS.

Es propuesto, por las C. Dr. Gerardo César Díaz Trujillo y  
Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas.

Quienes serán las responsables de la calidad del trabajo que usted presente,  
referido al tema “Síntesis y Caracterización de sustratos metálicos de aluminio  
6061 T6 y deposición de películas cerámicas nanoestructuradas”.

El cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

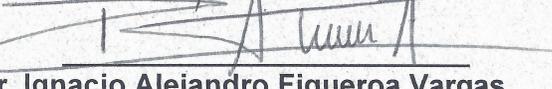
- I. INTRODUCCIÓN
- II. ANTECEDENTES
- III. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN
- IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL
- IV. RESULTADOS
- V. ANÁLISIS DE RESULTADOS
- VI. CONCLUSIONES
- VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

  
Dra. Ana Alejandra Ramírez Rodríguez  
Sub-Directora

  
M.C. Roberto Alejandro Reyes Martínez  
Director Provisional



  
Dr. Gerardo César Díaz Trujillo  
Director de Tesis

  
Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas  
Co- Directora de Tesis

## Dedicatoria

*A Rodolfo, Ana Laura quienes me incentivaron y acompañaron a empezar una nueva aventura.*

*Quiero dedicar esta tesis a:*

*A mi esposa Nubia*

*A mis padres Rodolfo y Feliciano.*

*A mis hermanos Mercedes, Francisco, Elizabeth y Rodolfo,*

*A mis tíos.*

*Que me apoyaron y motivaron incondicionalmente en todo momento para cumplir con las metas planteadas.*

*“Ser congruente con lo que piensas, dices y haces es difícil; sin embargo, cuando lo logras, esto resulta ser muy satisfactorio, aunque en la mayoría de las veces te tilden de ignorante, loco, necio, testarudo, etc., etc.... Chango viejo, si aprende maroma nueva”.*

*“Todos debemos estar juntos o seguramente todos terminaremos colgados por separados”.*

*Benjamín Franklin*

## **Agradecimientos institucionales**

A la UABC por haberme brindado la oportunidad de estudiar el doctorado.

A los Drs. Gerardo Cesar Díaz Trujillo e Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, por compartir sus conocimientos y experiencias para el desarrollo de este proyecto.

A las Dras. Rosalba Castañeda, María Cristina Castañón Bautista y Miriam Siqueiros Hernández, por su colaboración y comentarios al revisar esta tesis y publicaciones.

A mis compañeros del Cuerpo Académico que me ayudaron durante el desarrollo de este proyecto, muchas gracias M. Ed. Miguel A. Ávila Puc, Dr. Alberto Delgado Hernández y M. C. José Navarro Torres.

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT “IN102422” por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto. También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, O. Novelo, A. Tejeda, A. Pompa, C. Ramos, E. Hernández, K. Reyes, L. Bazán, R. Reyes, A. Bobadilla, F. García, y J. Romero.

Finalmente quiero agradecer a todos y cada uno de mis compañeros que convivió, compartió y ayudó con sus conocimientos, consejos y amistad, que no los nombro porque son muchos, pero a la vez son pocos.

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>2</b>
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>5</b>
<b>IMPACTOS</b> .....	<b>6</b>
IMPACTO CIENTÍFICO.....	6
TECNOLÓGICO.....	6
AMBIENTAL.....	6
SOCIAL.....	6
ECONÓMICO.....	7
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>8</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>9</b>
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	9
<b>METAS</b> .....	<b>10</b>
<b>1 ANTECEDENTES</b> .....	<b>12</b>
1.1 ALUMINIO .....	15
1.1.1 Series de aluminio para fundición.....	16
1.1.2 Series de aluminio para forja .....	17
1.1.3 Aleaciones de forja tratadas térmicamente .....	20
1.2 MATERIALES CERÁMICOS .....	22
1.2.1 Definición de Cerámico avanzado .....	22
1.2.2 Características de los Cerámicos avanzados .....	23
1.2.3 Materias primas para la fabricación de cerámicas avanzadas .....	24
1.3 OTROS TRABAJOS SIMILARES .....	25
1.3.1 Materiales Superduros.....	28
1.3.2 Nitruros.....	30
1.3.3 Nitruro de Aluminio (AlN) .....	31
1.3.4 Nitruro de Boro (BN).....	31
1.3.5 Boruros.....	33
1.3.5.1 Diboruro de Titanio (TiB <sub>2</sub> ).....	33

1.3.5.2	Aplicaciones .....	34
1.3.5.3	Cerámicas Recubiertas .....	35
1.3.5.4	Recubrimientos .....	35
1.3.5.5	Factores de selección .....	35
1.3.5.5.1	Entorno de servicio.....	37
1.3.5.5.2	Mecanismos de protección.....	37
1.3.5.5.3	Compatibilidad química y mecánica .....	37
1.3.5.5.4	Método para la aplicación del revestimiento .....	38
1.3.5.5.5	Control de calidad del revestimiento .....	38
1.3.5.5.6	Capacidad para que el revestimiento sea reparado .....	38
1.3.5.5.7	Los materiales de revestimiento.....	39
1.4	ÓXIDOS .....	39
1.4.1	Técnicas de para la obtención de recubrimientos y tipos deposición .....	39
1.4.2	Deposición mediante técnicas de Proyección Térmica .....	40
1.4.3	Proyección térmica de alta velocidad con combustible oxígeno HVOF .....	41
1.4.4	Proceso de comparación .....	42
1.4.5	Deposición Química de Vapor .....	42
1.4.5.1	Principios de la Deposición Química de Vapor.....	42
1.4.5.2	Reacciones de la Deposición Química de Vapor.....	43
1.4.5.3	Proceso y equipamiento CVD .....	43
1.4.5.4	Proceso activación térmica CVD.....	43
1.4.5.5	Proceso de activación Plasma CVD .....	44
1.4.5.6	Proceso de activación Laser CVD .....	45
1.4.5.7	Reacciones y Materiales típicos por Deposición Química de Vapor .....	45
1.4.5.8	Ventajas y desventajas de la Deposición Química de Vapor (CVD) .....	46
1.4.6	Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma (PECVD) .....	47
1.4.6.1	Descripción del Proceso de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma .....	48
1.4.6.2	Tipos de Sistemas de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma .....	49
1.4.7	Deposición de Vapor Física PVD.....	51
1.4.8	Superficies Tecnológicas (Reales).....	51
1.4.9	Crecimiento de Película Atomística .....	53
1.4.10	Deposición al Vacío, Evaporación Reactiva, y Evaporación de Gas .....	53
1.4.11	Deposición al Vacío .....	54
1.4.12	Fundamentos de la vaporización térmica.....	54
1.4.13	Presión de equilibrio de vapor .....	55
1.4.14	Tasa de Vaporización (Velocidad) .....	56
1.5	DISTRIBUCIÓN DEL FLUJO DE VAPOR EN LA VAPORIZACIÓN .....	56
1.5.1	Evaporación Reactiva.....	58
1.5.2	Evaporación Reactiva Activada .....	58
1.5.3	La Evaporación de Gas y Partículas Ultrafinas .....	59
1.5.4	Equipos de proceso de evaporación .....	60
1.5.5	Cámara de Procesamiento .....	60
1.5.6	Proceso de Control y Seguimiento.....	61
1.5.7	Ventajas y limitaciones de los procesos de deposición al vacío.....	62
1.6	DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA .....	63
1.7	DEPOSICIÓN MEDIANTE LA TÉCNICA DE SPUTTERING.....	63
1.8	DESCARGA LUMINISCENTE SPUTTERING .....	65
1.8.1	Consideraciones respecto al Blanco.....	67

1.8.2	Plasma generado dentro del equipo Sputtering .....	67
1.8.3	Efectos de los Parámetros de Proceso en la Microestructura de las Películas ...	69
1.9	DEPOSICIÓN DE SPUTTERING REACTIVA Y CONTROL DE PROCESOS .....	71
1.9.1	Procesos Reactivos vs No reactivos .....	71
1.9.2	Modos básicos de Deposición Sputtering Reactiva .....	73
1.9.3	Sputtering en el modo de Cátodo Compuesto Recubierto .....	73
1.9.4	Sputtering en el modo de Cátodo metálico .....	73
1.9.5	Control del Procesos de deposición Sputtering Reactiva .....	74
1.10	TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN MEDIANTE SPUTTERING .....	75
1.10.1	Sputtering de Diodo DC .....	75
1.10.1.1	Aplicaciones .....	76
1.10.2	Ventajas y Limitaciones de Sputtering de Diodo DC .....	76
1.11	SPUTTERING DE RADIO-FRECUENCIA .....	76
1.11.1	Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Radio-Frecuencia.....	77
1.12	SPUTTERING DE TRÍODO .....	78
1.12.1	Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Tríodo .....	78
1.13	SPUTTERING DE MAGNETRÓN.....	79
1.13.1	Ventajas y Limitaciones de la Técnica de Sputtering de Magnetron .....	81
1.13.2	Aplicaciones de las películas obtenidas por la Técnica de Sputtering.....	82
1.14	ABLACIÓN LASER.....	83
<b>2</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>86</b>
2.1	PRUEBAS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	86
2.1.1	Medición de Espesores Utilizando Técnicas ópticas.....	86
2.1.2	Reflexión .....	87
2.2	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.....	88
2.2.1	Ensayo de Tracción Uniaxial .....	89
2.2.2	Fluencia Uniaxial y Prueba de Películas .....	89
2.2.3	Evaluación de películas adherentes a sus sustratos.....	91
2.3	PRUEBAS DE INDENTACIÓN .....	91
2.3.1	Determinación de Propiedades Elásticas.....	92
2.3.2	Pruebas de Dureza de las Películas .....	93
2.3.3	Determinación del esfuerzo para Recubrimientos.....	94
2.4	DIFRACCIÓN DE POLVOS DE RAYOS X .....	95
2.4.1	Equipo de DRX.....	95
2.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	97
2.5.1	Proceso de Barrido .....	98
2.5.2	Electrones Secundarios.....	99
2.5.3	Electrones Retrodispersos.....	100

2.5.4	Luminiscencia del Cátodo.....	100
2.5.5	Generación de Rayos X.....	101
2.5.6	Ventajas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	101
2.6	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA .....	101
2.6.1	Modos de Operación .....	104
2.6.2	Medición de Curvas de Fuerza – Distancia.....	105
2.6.3	Átomos Individuales en la Superficie .....	105
2.7	FOTOACÚSTICA.....	105
<b>3</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>108</b>
3.1	PRIMERA ETAPA.....	108
3.1.1	Sub-Etapa I: Caracterización de materias primas .....	108
3.1.2	Sub-Etapa II: Preparación de muestras ASTM E8 para estudio.....	110
3.1.3	Sub-Etapa III: Modificación de propiedades mecánicas mediante tratamientos termo-mecánicos de aluminio 6061 T6 .....	111
3.1.3.1	Solubilizado .....	112
3.1.3.2	Enfriamiento Rápido.....	112
3.1.3.3	Envejecido.....	112
3.1.3.4	Deformación Plástica .....	113
3.1.3.5	Ensayo de Tracción.....	113
3.1.3.6	Pruebas de Dureza .....	114
3.2	SEGUNDA ETAPA .....	114
3.2.1	Preparación de sustratos metálicos .....	115
3.2.1.1	Tratamientos térmicos.....	115
3.2.1.2	Selección de material cerámico de blanco TiB <sub>2</sub> -Zr .....	116
3.2.2	Deposición de película delgada de TiB <sub>2</sub> -Zr por Ablación Laser.....	116
3.3	TERCERA ETAPA.....	118
3.3.1	Preparación para muestras de Fotoacústica.....	119
3.3.2	Preparación para muestras por DRX .....	119
3.3.3	Preparación para muestras MEB .....	120
3.3.4	Pruebas de nanoindentación .....	121
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>123</b>
4.1	CARACTERIZACIÓN DE PROVEEDORES LOCALES DE ALUMINIO 6061 T6 ....	123
4.2	PRIMERA ETAPA: PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES ALUMINIO 6061 T6.....	124
4.2.1	Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) .....	124
4.2.1.1	Muestras Testigo.....	124
4.2.1.2	Solubilizado con TT 555°C.....	126
4.2.1.3	Solubilizado a 555°C y envejecida a 150°C.....	128
4.2.1.4	Solubilizada con TT 555°C y envejecida a 175°C .....	128
4.2.1.5	Solubilizada con TT 555°C y envejecida a 200°C .....	129
4.2.2	Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) con endurecimiento por Deformación (Trabajo en Frio).....	129

4.2.2.1	Solubilizada con TT 555°C, envejecida a 150°C y trabajo en frío .....	130
4.2.2.2	Solubilizada con TT 555°C, envejecida a 175°C y trabajo en frío .....	130
4.2.2.3	Solubilizada con TT 555°C, envejecida a 200°C y trabajo en frío .....	132
4.2.3	Concentrado de Datos propiedades mecánicas.....	132
4.2.4	Resultados de Dureza .....	134
4.3	CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS .....	136
4.3.1	Fotoacústica .....	136
4.3.1.1	Sustratos de Aluminio puro, Aluminio testigo y solubilizado y envejecido a 150°C ....	137
4.3.1.2	Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr depositada mediante PLPA, con 1J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C.....	139
4.3.1.3	Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB <sub>2</sub> depositada mediante PLPA, con 2J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C.....	140
4.3.2	Difracción de Rayos X .....	144
4.3.2.1	Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr depositada mediante PLPA con 1J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C.....	145
4.3.2.2	Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr depositada mediante PLPA con 2J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C.....	145
4.3.3	Nanoindentación de recubrimientos.....	147
4.3.4	Microscopia Electrónica de Barrido MEB .....	147
4.3.4.1	Sustratos de Aluminio .....	147
4.3.4.2	Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 1J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C .....	150
4.3.4.3	Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 2J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C .....	151
<b>5</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>157</b>
	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>159</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>161</b>

## Abreviaturas

---

<b>SiAlON</b>	Nitruro de Silicio + Alúmina $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>CET</b>	Coeficiente de Expansión Térmica
<b>AlN</b>	Nitruro de Aluminio
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition (Deposición de Vapor Química)
<b>EIS</b>	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
<b>IC</b>	Integrated Circuit (Circuito Integrado)
<b>ARE</b>	Evaporación Reactiva Activada
<b>SWE</b>	Elipsometría de Longitud de onda única
<b>SCCM</b>	Centímetros Cúbicos por Minuto Estándar
<b>AlN,</b>	Nitruro de aluminio
<b>TiB<sub>2</sub>-AlN</b>	Diboruro de Titanio
<b>SHT</b>	Solubility Heat Treatment
<b>SHTA</b>	Solubility Heat Treatment and Aneling

---

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.-</b> Relación tripartita entre estructura, propiedades y método de procesamiento. <sup>11</sup> .....	12
<b>Figura 2.-</b> Clasificación del aluminio según sus aleantes. <sup>15</sup> .....	15
<b>Figura 3.-</b> Diagrama de flujo que muestra el proceso general para la obtención de materiales cerámicos. <sup>18,19</sup> .....	25
<b>Figura 4.-</b> Álabes de turbina después de 2500 horas de vuelo (Sin recubrimiento, izquierda), Y con recubrimiento de NiAl (Derecha). <sup>9</sup> .....	27
<b>Figura 5.-</b> Álabes de turbina recubiertos, se representa el perfil de temperatura. <sup>20</sup> .....	27
<b>Figura 6.-</b> Sistema B-C-N-Si. <sup>24</sup> .....	28
<b>Figura 7.-</b> Dureza Vickers de una selección de materiales duros y superduros. <sup>28</sup> ....	29
<b>Figura 8.-</b> Aplicaciones de herramientas de corte cerámicas. Las condiciones dependen de la pieza de trabajo, geometría de corte, maquinado, requerimientos superficiales. <sup>47,48</sup> .....	36
<b>Figura 9.-</b> Funcionamiento del proceso de Proyección Térmica de Alta Velocidad (HVOF). <sup>53</sup> .....	41
<b>Figura 10.-</b> HVOF Metalización Metjet 4L rociando recubrimiento de carburo de tungsteno. <sup>51</sup> .....	42
<b>Figura 11.-</b> Diagrama de funcionamiento de un Reactor Térmico CVD. <sup>52</sup> .....	44
<b>Figura 12.-</b> a) Mecanismo Térmico-Láser (CVD) b) Dispositivo Foto-Láser (CVD). <sup>53</sup>	45
<b>Figura 13.-</b> Diagrama de energía de activación; A *, B * D * E, correspondientes a los parámetros para el PECVD. <sup>58</sup> .....	49
<b>Figura 14.-</b> Esquema de un reactor de pared fría de plasma directo, (direct plasma cold-wall reactor). <sup>58</sup> .....	49
<b>Figura 15.-</b> Esquema de un reactor PECVD remoto para depositar películas de semiconductores compuestos (Remote PECVD System). <sup>58</sup> .....	50
<b>Figura 16.-</b> Reactor PECVD para la deposición de películas de silicio epitaxial. Y el espectrómetro de masas de cuádruple (SGC). <sup>58</sup> .....	50
<b>Figura 17.-</b> Efectos de la morfología de la superficie sobre la formación del agujero de alfiler. <sup>59</sup> .....	52
<b>Figura 18.-</b> Diagrama Esquemático de una Cámara típica para el proceso de deposición al vacío. <sup>61</sup> .....	54
<b>Figura 19.-</b> Curvas de presión de vapor de los elementos. <sup>62</sup> .....	55
<b>Figura 20.-</b> Puntos de temperatura frente a la velocidad de vaporización superficial libre en un vacío para los elementos seleccionados. <sup>63</sup> .....	57
<b>Figura 21.-</b> Distribución de flujo por encima de una fuente puntual, basada en la ecuación 7 (A) Distribución de átomos vaporizados (B) distribución del espesor de la película formada sobre la superficie plana por encima de la fuente. <sup>63</sup> .....	57
<b>Figura 22.-</b> Esquema del proceso de evaporación reactiva activado usando una pistola de haz de electrones como una evaporación. <sup>64</sup> .....	59
<b>Figura 23.-</b> Componentes principales de un sistema de deposición al vacío de tipo discontinuo que pueden ser utilizados para el procesamiento de plasma. <sup>65</sup> .....	61
<b>Figura 24.-</b> Configuraciones de cámara que se emplean en sistemas de deposición de vacío. <sup>65</sup> .....	61

<b>Figura 25.-</b> Esquema general del proceso de Sputtering (Evaporación Catódica). <sup>66,67</sup>	65
<b>Figura 26.-</b> Ilustración esquemática de (a) regiones primarias, (b) características de tensión, y (c) cargas de espacio neto). <sup>69</sup>	66
<b>Figura 27.-</b> Dependencia microestructural de las películas delgadas bombardeada en la presión de argón y la temperatura del sustrato. <sup>81</sup>	71
<b>Figura 28.-</b> (a) Presión parcial del N vs gas reactivo en una descarga de Ar-N <sub>2</sub> mixta bajo control de flujo de masa, a 10 kW de destino. (b) tasa de deposición vs histéresis de flujo para la deposición TiNx, a 10 kW de destino, y descarga de Ar-N <sub>2</sub> mixta. <sup>85</sup>	74
<b>Figura 29.-</b> Plano esquemático del magnetrón de cátodo, que ilustra el confinamiento magnético y las trayectorias de electrones resultantes. <sup>98</sup>	80
<b>Figura 30.-</b> Esquema de varias fuentes de magnetrón cilíndrico. (a) Magnetron poste cilíndrico con un campo magnético longitudinal. (b) Magnetron cilíndrico con un campo magnético radia. (c) Magnetron cilíndrico rotativo y (d) su sección transversal. <sup>102,103</sup>	80
<b>Figura 31.-</b> Esquema de los mecanismos principales de la ablación foto térmica. <sup>114,115</sup>	84
<b>Figura 32.-</b> Esquema de la luz reflejada y transmitida en la interfaz de la película. <sup>122</sup>	88
<b>Figura 33.-</b> Curva tensión-deformación obtenida por la prueba uniaxial de una película de aluminio recocido independiente 1 μm de espesor. <sup>124</sup>	88
<b>Figura 34.-</b> Dibujo esquemático de un dispositivo de pruebas de bombeo. <sup>126</sup>	89
<b>Figura 35.-</b> Curva típica de carga como una función de la profundidad de Indentador-penetración. <sup>128</sup>	91
<b>Figura 36.-</b> Dibujo esquemático de la cámara de transmisión de Laue. <sup>129</sup>	96
<b>Figura 37.-</b> Esquemática de un Difractómetro de película delgada. Una, fuente de línea de rayos X; B, la divergencia axial de rendija Soller; C, mirando ángulo; D, de la muestra; E, la divergencia ecuatorial rendija Soller; F, detector. <sup>129</sup>	97
<b>Figura 38.-</b> Esquemática general de las fases que componen un Microscopio Electrónico de Barrido. <sup>130</sup>	98
<b>Figura 39.-</b> Diagrama de Interacción; Propiedades de la gota generada en la muestra por el haz primario en un Microscopio Electrónico de Barrido. <sup>131</sup>	99
<b>Figura 40.-</b> Diagrama general de un AFM. <sup>137</sup>	102
<b>Figura 41.-</b> Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra. <sup>137</sup>	103
<b>Figura 42.-</b> Diagrama general del trabajo de tesis que está distribuido en tres etapas.	108
<b>Figura 43.-</b> Esquema de Muestra Subsize ASTM E8-19.	110
<b>Figura 44.-</b> Descripción grafica de preparación de placas de sustrato.	115
<b>Figura 45.-</b> Cámara – reactor de vacío para depósito de películas delgadas.	116
<b>Figura 46.-</b> Arreglo de blanco sustrato laser.	117
<b>Figura 47.-</b> Vista de plasma generado por incidencia del láser sobre el blanco deTiB <sub>2</sub> -Zr.	118
<b>Figura 48.-</b> Corte de muestras de películas delgadas para su evaluación mediante fotoacústica de la de las películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr.	120
<b>Figura 49.-</b> Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de Proveedor 1.	125
<b>Figura 50.-</b> Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de Proveedor 2.	125

<b>Figura 51.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra testigo. ....	127
<b>Figura 52.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra solubilizadas con TT 555°C. ....	127
<b>Figura 53.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C y envejecida a 150°C. ....	128
<b>Figura 54.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C y envejecida a 175°C. ....	129
<b>Figura 55.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C y envejecida a 200°C. ....	130
<b>Figura 56.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C, envejecida a 150°C y trabajo en frío. ....	131
<b>Figura 57.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C, envejecida a 175°C y trabajo en frío. ....	131
<b>Figura 58.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C, envejecida a 200°C y trabajo en frío. ....	132
<b>Figura 59.-</b> Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de todas las muestras. ....	133
<b>Figura 60.-</b> Comportamiento de dureza Vs tratamiento térmico (Shimadzu). ....	134
<b>Figura 61.-</b> Comportamiento de dureza Vs tratamiento térmico (WILSON). ....	135
<b>Figura 62.-</b> Dispersión de dureza Vs tratamiento térmico (Shimadzu). ....	135
<b>Figura 63.-</b> Dispersión de dureza Vs tratamiento térmico (WILSON). ....	135
<b>Figura 64.-</b> Aspecto de las películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr sobre sustratos de Al 6061 T6 con 1 y 2 J/cm <sup>2</sup> obtenidas. ....	136
<b>Figura 65.-</b> Graficas de Estabilidad Acústica Vs Temperatura de: a) Aluminio Puro, b) Aluminio Testigo y c) Aluminio solubilizado. ....	138
<b>Figura 66.-</b> Gráficas de Estabilidad Acústica Vs Temperatura de Aluminio-película de TiB <sub>2</sub> -Zr depositada con un 1 J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a: a) 110°C, b) 120°C y c) 130°C. ....	140
<b>Figura 67.-</b> Graficas de Estabilidad Acústica Vs Temperatura de Aluminio-película de TiB <sub>2</sub> -Zr depositada con un 2 J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a: a) 110°C, b) 120°C y c) 130°C. ....	142
<b>Figura 68.-</b> Comparativo de las gráficas de fotoacústica, en la que se puede apreciar que las muestras T1, T4 y T5 no prestan cambios de microestructura. ....	143
<b>Figura 69.-</b> Difractogramas: Aluminio-TiB <sub>2</sub> -Zr depositada por PLPA a 1J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos. ....	145
<b>Figura 70.-</b> Difractogramas: Aluminio-TiB <sub>2</sub> -Zr depositada por PLPA a 2J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos. ....	146
<b>Figura 71.-</b> Comparativo de las gráficas de DRX, en la que se puede apreciar que todas las muestras prestan las mismas fases cristalinas. ....	146
<b>Figura 72.-</b> Micrografía superficial de soporte de Aluminio y Espectro EDS. ....	148
<b>Figura 73.-</b> Mapeo de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio. ....	149
<b>Figura 74.-</b> Aspecto de la superficie de sustratos Aluminio-TiB <sub>2</sub> -Zr depositada por PLPA a 1J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos. ....	150
<b>Figura 75.-</b> Aspecto de la superficie de sustratos Aluminio-TiB <sub>2</sub> -Zr depositada por PLPA a 2J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos. ....	151

**Figura 76.-** Aspecto de la superficie de sustratos Aluminio-TiB<sub>2</sub>-Zr depositada por PLPA a 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C. ....152

**Figura 77.-** Mapeo de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio T5 (2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 120°C). ....153

**Figura 78.-** Mapeo de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio T5 (2 J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 130°C). ....154

**Figura 79.-** Mapeos de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio T1, T4, T5 y T6 (1J/cm<sup>2</sup> y 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C).  
.....155

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.-</b> Materias primas para la fabricación de Cerámicas Avanzadas. <sup>18</sup> .....	24
<b>Tabla 2.-</b> Propiedades físicas del $\alpha$ -AlN y $\beta$ -AlN.....	32
<b>Tabla 3.-</b> Propiedades físicas de la alúmina por medio de Barra de pulverización de llama. <sup>50</sup> .....	40
<b>Tabla 4.-</b> Principales procesos típicos de Proyección Térmica. <sup>54</sup> .....	43
<b>Tabla 5.-</b> Temperaturas de Deposición Típica tanto para Térmica y Plasma (CVD). <sup>55</sup> .....	44
<b>Tabla 6.-</b> Rendimientos del proceso de Sputtering para distintos materiales para iones a una energía de 500 eV. <sup>72</sup> .....	68
<b>Tabla 7.-</b> Control de muestras para estudio de modificación termo-mecánica de aluminio 6061 T6.....	111
<b>Tabla 8.-</b> Parámetros de deposición de TiB <sub>2</sub> -Zr en Al-6061-T6 mediante ablación laser. ....	118
<b>Tabla 9.-</b> Propiedades mecánicas del Aluminio 6061 T6 de cada proveedor 1. ....	126
<b>Tabla 10.-</b> Propiedades mecánicas del Aluminio 6061-T6 de cada proveedor 2. ....	126
<b>Tabla 11.-</b> Concentrado del promedio de las propiedades mecánicas. ....	133
<b>Tabla 12.-</b> Valores de Dureza promedio (H <sub>V500</sub> ).....	134
<b>Tabla 13.-</b> Porcentaje de Transformación (%T) Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr. ....	144
<b>Tabla 14.-</b> Concentrado de nanoindentación en películas delgadas de TiB <sub>2</sub> -Zr sobre en Sustratos de Aluminio. ....	147
<b>Tabla 15.-</b> Composición Química elemental cuantitativa en Superficie de aluminio. ....	149
<b>Tabla 16.-</b> Composición Química elemental cuantitativa de superficie de sustratos Aluminio-TiB <sub>2</sub> -Zr depositada por PLPA a 2J/cm <sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C.....	153

## Resumen

El siguiente trabajo tiene como objetivo determinar la correlación óptima entre los parámetros de tiempo, temperatura y porcentaje de deformación en una serie de tratamientos térmicos (solubilizado y envejecido artificial) y endurecimiento por deformación para lograr un cambio significativo en las propiedades mecánicas de una aleación de aluminio 6061-T6 que se planea utilizar como sustrato (blanco metálico) para deposición de una película delgada de cerámicas nanoestructuradas de diboruro de titanio dopado con Zirconia ( $TiB_2-Zr$ ), mediante la técnica de ablación laser, cuya utilidad potencial es para aplicaciones térmicas y tribológicas, con diversas aplicaciones tales como: ingenieriles toberas, cabezas de motor etc.

Con base a los resultados de la caracterización se determinó que los sustratos metálicos solubilizados a  $550^{\circ}C$  y envejecidos a  $150^{\circ}C$ , presentan las mejores propiedades mecánicas de dureza y resistencia tensil. Así mismo se determinó que mediante los análisis de DRX, fotoacústica, nanoindentación y MEB; que las condiciones más promisorias de deposición por ablación laser PLV de la película delgada de  $TiB_2-Zr$  convergen en el sustrato T4; que son de  $2J/cm$  a  $110^{\circ}C$  por 30 minutos, con un spot de 10 Hertz/seg a una distancia de trabajo de 5 cm y presión de vacío de  $10^{-6}$  torr. Las cuales son suficientes para obtener películas delgadas de hasta 100 nm.

Como trabajos futuros de esta investigación se propone que se desarrollen sustratos metálicos con películas delgadas, se les aplique pruebas tribológicas y de conductividad térmica para buscar una aplicación industrial como las planteadas en los objetivos de esta investigación.

## Introducción

Los materiales cerámicos pueden sub-clasificarse en dos grupos: Tradicionales y Avanzados, el procesamiento de materiales cerámicos usando tecnología y principios teóricos así como materias primas usando distintas técnicas (Metalurgia de polvos, sinterizado, evaporación catódica, etc.) para así obtener un material final que bien cumpla con ciertos criterios, objetivos o propiedades y mejore el entorno en el que se aplica, eficiencia, degradación, costo, mantenimiento, durabilidad, incremento en propiedades mecánicas y químicas, en fin. Debido a las propiedades únicas de los cerámicos avanzados, los cuales ya cumplen con un protagonismo en nuestros días muy importante, ya que son sustituyentes de otros materiales y son el parte aguas a innovaciones futuras.<sup>1</sup>

Las aleaciones de aluminio son el material favorito para componentes ligeros de la mayoría de las industrias entre ellas la automotriz y la aeroespacial debido a su alta relación fuerza-masa, buena resistencia al desgaste, altas temperaturas y comportamiento mecánico o una combinación de estas propiedades.<sup>2</sup> Actualmente, aproximadamente dos tercios de los materiales extruidos están hechos de Aluminio, y el 90% de estos son elaborados a partir de aleaciones con Magnesio-Silicio (Al-Mg-Si), mejor conocidos como serie 6061.<sup>3</sup> Esta serie de aleaciones poseen resistencia media, son fáciles de trabajar y presentan un comportamiento aceptable a los Tratamientos Térmicos (TT) <sup>1,4</sup> proceso que en su momento, modifica la estructura morfológica del material mediante transformaciones físicas y, en ocasiones, también cambios en la composición del metal. Los principales factores en los tratamientos térmicos son el tiempo, la temperatura y las características deseadas. En el caso específico del Aluminio 6061, cuando el material se somete a un proceso térmico o termo mecánico, sus propiedades mecánicas alcanzan su nivel más alto y se vuelven mejores en comparación con otras aleaciones de Aluminio.<sup>5</sup> El siguiente trabajo se presenta los primeros resultados de correlación optima entre los parámetros de tiempo, temperatura y porcentaje de deformación en una serie de tratamientos térmicos (solubilizado y envejecido artificial) y endurecimiento por deformación para lograr un cambio significativo en las propiedades mecánicas de una aleación de aluminio 6061 T6.<sup>6</sup>

En la actualidad y con los grandes avances en la tecnología, específicamente en la rama de los cerámicos avanzados tenemos la demanda de desarrollar técnicas que nos ayuden a mejorar las prestaciones y las características de los materiales. Éstos cerámicos pueden sub-clasificarse en dos grupos: Tradicionales y Avanzados, el procesamiento de materiales cerámicos usando tecnología y principios teóricos así como materias primas usando distintas técnicas (metalurgia de polvos, sinterizado, evaporación catódica, etc.) para así obtener un material final que bien cumpla con ciertos criterios, objetivos o propiedades y mejore el entorno en el que se aplica, eficiencia, degradación, costo, mantenimiento, durabilidad, incremento en propiedades mecánicas y químicas. Debido a las propiedades únicas de los cerámicos avanzados, los cuales ya cumplen con un protagonismo en nuestros días muy importante, ya que son sustituyentes de otros materiales y son el parte aguas a innovaciones futuras.<sup>1</sup>

Los tratamientos térmicos han sido ampliamente estudiados debidos a que, tanto la mejora del proceso metalúrgico como el aumento del uso de aluminio como material estructural están fuertemente relacionados con el nivel de comprensión de la influencia que ejercen los métodos de fortalecimiento en las propiedades físicas y mecánicas de las aleaciones.

El Aluminio 6061 es una aleación térmicamente tratable, es uno de los más relevantes hoy en día debido a su amplia gama de aplicaciones. Numerosos estudios han permitido el conocer la forma en que el proceso de endurecimiento por precipitación y los parámetros que lo afectan (temperatura y tiempo) influyen en la mejora de su comportamiento mecánico. En el trabajo de Halil & Gunduz <sup>7</sup> se presenta el efecto del envejecimiento artificial sobre la maquinabilidad del Al 6061 bajo las condiciones tal como se recibió del proveedor (testigo), solubilizado a 530°C/4 hr. y posterior templado en agua a temperatura ambiente (SHT) y solubilizado con envejecimiento artificial a 180°C/ 1, 5, 11 y 24 Hs. en un horno y posterior enfriamiento en aire (SHTA). Los resultados mostraron que la aleación alcanza su máxima dureza a 180°C cuando se envejece durante 11 h. Sin embargo, las fuerzas de corte no fueron influenciadas significativamente por el envejecimiento. Bohórquez et al, <sup>4</sup> coincide en que el tratamiento térmico de envejecimiento en aleaciones de Aluminio 6061 tiene mejores

resultados cuando las muestras se encuentran a 180°C por un largo tiempo (18 horas). Por otro lado Tan & Said <sup>8</sup> llegan a la conclusión de que el envejecimiento óptimo se logra entre los 175°C y 195°C con 2 a 6 horas dentro del horno. También comprueba que la contribución del envejecimiento a corto plazo es comparable a la del tiempo más prolongado y con ello logra una reducción de gasto energético.

A pesar de que las aleaciones 6061 se ven mayormente beneficiadas por tratamientos térmicos que mecánicos, algunos académicos como Mansourinejad, <sup>9</sup> han estudiado la influencia de la combinación de solubilizado, envejecimiento artificial y trabajo en frío en las propiedades tensiles de estos materiales. En su estudio, todas las muestras se trataron térmicamente a 520°C 1 h., y posteriormente fueron templadas en agua. El trabajo en frío se llevó a cabo en una laminadora con reducciones del 20%, 40% y 60% en el área transversal. El resultado indicó que la aplicación de un solo tratamiento de envejecimiento a 180°C durante 4 horas en combinación con diferentes porcentajes de deformación mejoró tanto la resistencia como la elongación del material.

## **Hipótesis**

La obtención de sustratos metálicos modificados mediante tratamientos térmicos y trabajo en frío, mejoran las propiedades mecánicas y de tenacidad del aluminio 6061 T6, si en éstos se depositan películas delgadas de cerámicos nanoestructurados de  $TiB_2$ -Zr dopados con Zirconia se pueden obtener materiales metálicos recubiertos con excelentes propiedades tribológicas y refractarias con diversas aplicaciones ingenieriles toberas, cabezas de motor etc.

## **Impactos**

### **Impacto científico**

El tratamiento térmico a un sistema metálico fortalece su resistencia mecánica, por lo que se pretende mejorar el comportamiento mecánico de Aluminio 6061 T6 utilizado en la actualidad en múltiples elementos ingenieriles que mediante la aplicación de una película de cerámica nanoestructurada de TiB<sub>2</sub>-Zr depositadas mediante procesos de ablación laser (PLV), confieren estos materiales excelentes propiedades tribológicas y refractarias con las que se desarrollen y diversifiquen sus aplicaciones ingenieriles tales como toberas, cabezas de motor.

### **Tecnológico**

Proponer procesos que incrementen el uso de materiales metálicos como el aluminio 6061 T6 tratado térmicamente con películas delgadas cerámicas en la que se potencialicen y converjan lo mejor de las propiedades mecánicas-tribológicas-refractarios de los metales y cerámicos; que conlleve a la manufactura de elementos mecánicos de fácil maquinado recubiertas con películas delgadas cerámicas con excelentes propiedades refractarias y/o tribológicas como las que requeridas en cámaras de combustión de motores, barreras térmicas por mencionar algunas.

### **Ambiental**

El uso de películas delgadas de materiales cerámicos nanoestructurados tendrá como resultado el uso más eficiente de los materiales y procesos de manufactura los cuales se podrán procesar con mayor eficiencia desde el contexto mecánico, lo cual impactará en el consumo de fuentes energéticas que redundarán en la disminución de los gases emitidos y con ello minimizar la contaminación ambiental, aunado a un ahorro de combustible en motores.

### **Social**

Con el uso de películas delgadas de materiales cerámicos nanoestructurados sobre sustratos metálicos de aluminio 6061 T6, mejorarán las condiciones de vida de los habitantes, ya que se diversificarán su uso como barreras térmicas, lo que permitirá incrementar la vida útil de dispositivos como las calderas o cámaras de combustión,

reduciendo la quema de combustibles fósiles, con lo que se reduciría la generación de gases como el óxido de Carbono (CO, CO<sub>2</sub>) y con ello la emisión de partículas a la atmosfera, disminuyendo la huella de carbono.

### **Económico**

Incrementa su ciclo de vida útil y disminución de costos por mantenimiento en elementos mecánicos mediante el uso de películas delgadas de materiales cerámicos nanoestructurados cuyas condiciones de operación son desgaste y altas temperaturas, como las demandadas en los motores de turbinas para la propulsión de aviones, barcos y generación de energía.

## Justificación

A esta investigación preceden dos trabajos uno relacionado con el análisis de las propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 6061-T6, para obtener las características del mismo, ofertado por los proveedores de la región, y hacer comparaciones, para así tener la garantía que el producto es el requerido según la norma ASTM B 308-10 (Standard specification for Aluminum-Alloy 6061-T6 standard structural profiles, 2010). Y una segunda vertiente que está relacionada con las síntesis de materiales cerámicos obtenidos mediante la sinterización por Spark Plasma Sintering de materiales cerámicos nanoestructurados (AlN, TiB<sub>2</sub> y TiB<sub>2</sub>-AlN) con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como aditivos.

De la conjugación de líneas de investigación anteriores, dan como resultado el interés por modificar la microestructura de sustratos metálicos de aluminio 6061 T6, mediante tratamientos térmicos y trabajo en frío, con el que se espera se modifiquen las propiedades mecánicas, como la tenacidad y resistencia tensil, para que estos puedan utilizarse como sustratos metálicos para la deposición de películas delgadas de cerámica nanoestructurales mediante procesos de ablación laser (PLV), con el que se espera tener materiales tenaces, ligeros y con propiedades térmicas refractarias o tribológicas por mencionar algunas aplicaciones ingenieriles.

## **Objetivo General**

Determinar los parámetros de tratamientos térmicos de solubilizado – homogenizado de un aluminio 6061 T6, para que a partir de ensayos de tensión se determinen los esfuerzos de cedencia máximo y de ruptura, con los que se calcularan y contrastaran las propiedades mecánicas (elasticidad – plasticidad – plasticidad). Dichos resultados serán utilizados en la preparación de sustratos metálicos para utilizarse en la deposición de películas delgadas cerámicas, las cuales se evaluarán mediante fotoacústica, DRX, MEB y Microdureza con el propósito de potencializar sus propiedades tribológicas o refractarias.

## **Objetivos Específicos**

- Estudiar y contrastar las propiedades mecánicas de esfuerzos de cedencia, máximos y de ruptura, para que a partir de ellos se determinen la elasticidad, plasticidad y tenacidad, en muestras de aluminio con diversos tratamientos térmicos de homogenizado - solubilizado y trabajo en frío.
- Determinar los parámetros de deposición de películas delgadas de cerámicos nanoestructurados mediante procesos de ablación laser (PLV).
- Caracterizar las películas delgadas obtenidas, mediante las técnicas de Fotoacústica, DRX, MEB y Microdureza.
- Determinar los parámetros óptimos de tratamientos térmicos para sus tratos y condiciones de deposición de películas delgadas de material cerámico nanoestructurado de Diboruro de titanio dopado con Zirconia  $TiB_2$ -Zr.

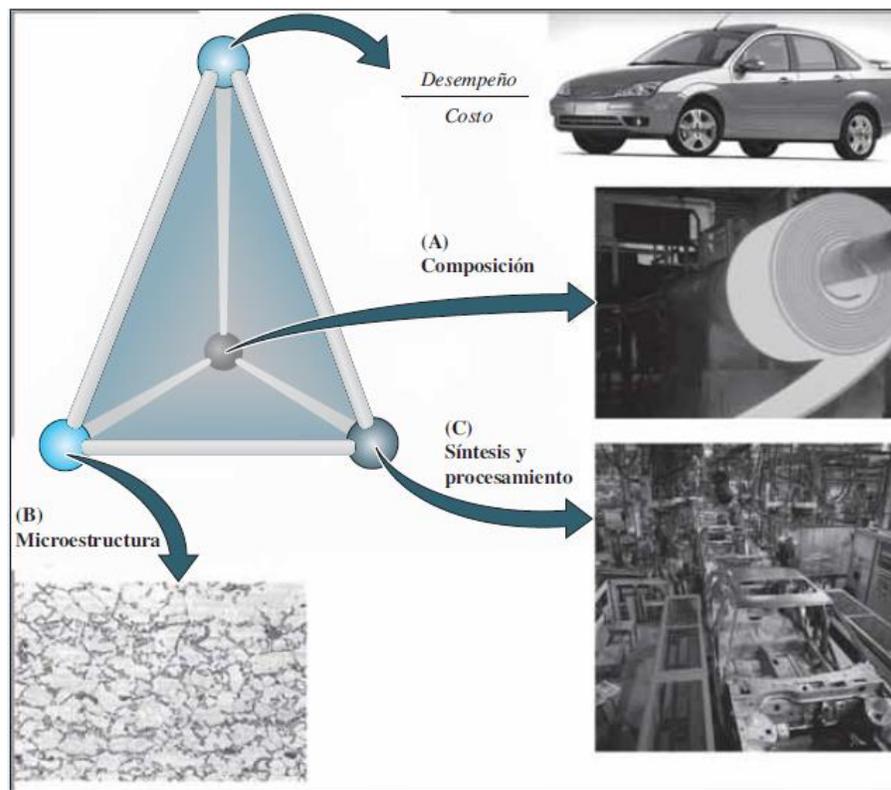
## Metas

- Determinar los parámetros óptimos tiempo, temperatura, de tratamientos térmicos para sustratos de Aluminio 6061 T6.
- Determinar y determinar las propiedades mecánicas de plasticidad, tenacidad y resiliencia de los sustratos tratados térmicamente.
- Obtener condiciones de deposición de películas delgadas de material cerámico nanoestructurado de Diboruro de titanio dopado con Zirconia ( $TiB_2-Zr$ ) por medio de Ablación Laser, para extender en aprovechamiento con aplicaciones tribológicas y refractarias.
- Obtener y caracterizar las películas delgadas de diboruro de Titanio sobre sustratos metálicos de Aluminio 6061 T6 tratados térmicamente con potenciales aplicaciones tribológicas, refractarias o alguna otra aplicación ingenieril.
- Presentar el trabajo de investigación en un congreso internacional.
- Publicar al menos 1 artículo en revista internacional.
- Generar un libro en formato electrónico que permita ser fuente de consulta de estudiantes y profesionales del área de Ingeniería.
- Fortalecer el Cuerpo Académico de Optimización de Sistemas Mecánicos generando un proyecto de continuidad del presente estudio.
- Promover la colaboración inter-Cuerpos Académicos de la misma Universidad Autónoma de Baja California y de instituciones externas.
- Obtener el grado de Doctor en Ciencias.

# Capítulo 1

# 1 Antecedentes

Para realizar su función durante su ciclo de vida esperado, un componente debe tener la forma correcta. El ingeniero en materiales debe cumplir este requisito aprovechando la relación compleja entre la estructura interna del material, su procesamiento y las propiedades finales del mismo (Figura 1). Cuando el ingeniero de materiales modifica alguno de estos tres aspectos de la relación, cualquiera de los restantes, o ambos, también cambian.<sup>10</sup>



**Figura 1.-** Relación tripartita entre estructura, propiedades y método de procesamiento.<sup>11</sup>

Nuestro entorno tecnológico está compuesto por diferentes materiales. Éstos han sido de gran importancia para el bienestar de la humanidad a lo largo de la historia, desde la edad de piedra, donde los primeros homínidos cortaban piedras con el fin de utilizarlas como armas de caza. Pasando después a la edad de bronce, la cual se reconoce como el principio de la metalurgia, por el descubrimiento de la aleación de cobre y estaño para producir mejores armas y herramientas.<sup>11</sup>

Hoy en día, la mayoría de los productos son hechos con materiales compuestos. Estos son materiales multi-fase, que conservan una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes, de manera que presente la mejor combinación posible.<sup>12</sup> Para la fabricación de un nuevo material, se tiene que tomar en cuenta su microestructura, función y costo del material.

En la elaboración de un producto se debe de tomar en cuenta el desempeño del material, su composición química y la manera de fabricar el producto. Estos aspectos están muy ligados, ya que deben de equilibrarse para transformar el, o los materiales, en un producto útil. Otro factor muy importante a considerar en la elaboración de dicho producto, es la estructura del material, ya que tiene una gran influencia en sus propiedades, debido a que, si se presenta algún cambio en su estructura interna, dichas propiedades serán modificadas, pero estos cambios son microscópicos, por lo tanto, para su análisis se deben utilizar microscopios electrónicos.<sup>13</sup>

Un campo de la industria, en la que los materiales son de crucial importancia, es la estructural, en la cual, la selección de materiales, y procesos para su uso en la producción de plataformas aeroespaciales, es de gran importancia considerar el costo de los materiales que se van a utilizar, para disminuir el peso de los aviones, y que éstos sean más ligeros, resistentes, duraderos, confiables y a bajo costo. Lo anterior también puede hacer que tengan un menor consumo de combustible. Un material que ayuda en varios de los requisitos anteriores, es el aluminio. Es por eso que las aleaciones de aluminio son cada vez más usadas en la industria, debido a sus características, tales como: su peso, resistencia a la corrosión, su alta conductividad térmica y eléctrica. El costo y la resistencia del aluminio, así como de sus aleaciones, lo colocan entre los materiales más versátiles desde el punto de vista de la fabricación.<sup>14</sup>

Un tipo especial de aleación de aluminio (Al-Mg-Si-Cu), es el caracterizado como 6061-T6. Es de gran importancia evidenciar que las características de esta aleación, que suministra el proveedor en el mercado, concuerden con las designadas en la literatura, ya que este material es el más utilizado en las aplicaciones estructurales, debido a las

propiedades antes mencionadas, además de bajo peso, proporción de resistencia mecánica, buena maleabilidad, resistencia a la corrosión y a la temperatura.

Las modificaciones por tratamientos térmicos son muy comunes en las aleaciones no ferrosas, el propósito de la solubilización es el de disolver por completo a los elementos de aleación, esto se puede lograr elevando la temperatura hasta tener una fase simple. Sin embargo, es importante que la aleación no sea calentada por encima de la línea de sólidos porque podría haber sobrecalentamiento, es decir fusión de componentes, preferencialmente sobre fronteras de grano, con un resultado no deseado en ductilidad y otras propiedades mecánicas. Otra consideración adicional es la de no elevar la temperatura más allá de la línea del eutéctico.

El tiempo a una temperatura nominal para que se lleve a cabo completamente el tratamiento de solubilización (soak time), es una función de la microestructura antes del tratamiento y de las dimensiones de la pieza. Esta temperatura puede variar desde menos de un minuto para láminas delgadas hasta 20 horas para masas grandes.

El dejar la aleación por mucho tiempo a la temperatura de solubilización hace que el grano crezca, haciendo que ésta pierda propiedades mecánicas debido al aumento en tamaño de los granos, por lo que se debe tener mucho cuidado con la permanencia de la aleación a la temperatura de este tratamiento.

Por otra parte, los nanomateriales son una clase de materiales novedosos, ya sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o combinaciones de estos, donde sus dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm. El apasionante desarrollo que ha sufrido la cerámica en las últimas décadas ha estado conducido más por la necesidad que por el azar. Es por ello que, los techos de temperatura han de ser elevados por encima del de las aleaciones y superaleaciones metálicas, haciendo que los materiales cerámicos tengan que desempeñar un papel mucho más activo y a veces crítico en las nuevas tecnologías.

Las cerámicas estructurales son aquellas en las que la mejora de las propiedades se ha centrado en los aspectos mecánicos. Debido a esto se requiere de materiales con alta resistencia en diversas condiciones ambientales, capaces de soportar elevadas

temperaturas y resistentes a la corrosión y oxidación. Para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos hubo que empezar por disminuir el tamaño de sus defectos críticos mediante un cambio dramático en el procesamiento de los sistemas particulados de partida.

## 1.1 Aluminio

Como ya se ha mencionado antes el aluminio es un metal ligero, cuya densidad es de  $2.700 \text{ kg/m}^3$ , la cual es mucho menos comparada el acero esta equivale a un tercio de su densidad. Tiene un punto de fusión bajo:  $660^\circ\text{C}$  ( $933 \text{ K}$ ).

Su estructura es cubica centrada en caras, y un peso atómico de  $26.98 \text{ gr}$ . Es de color blanco brillante, con buenas propiedades ópticas y un alto poder. Resistente a la corrosión, a los productos químicos, a la intemperie y al agua de mar, gracias a la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formada. Es buen conductor sin elementos aleantes. Posee alta absorbancia y refractaria.

El aluminio es abundante en la naturaleza, es el tercer elemento más común en la corteza terrestre, tras el oxígeno y el silicio. Su producción metalúrgica a partir de minerales es muy costosa y requiere gran cantidad de energía eléctrica, sin embargo, en las últimas décadas su obtención es más barata. Una vez desechado el material pasa a ser fácil de reciclar. Las aleaciones de aluminio se clasifican en función del elemento aleante usado, como se muestra en la Figura 2.<sup>15</sup>

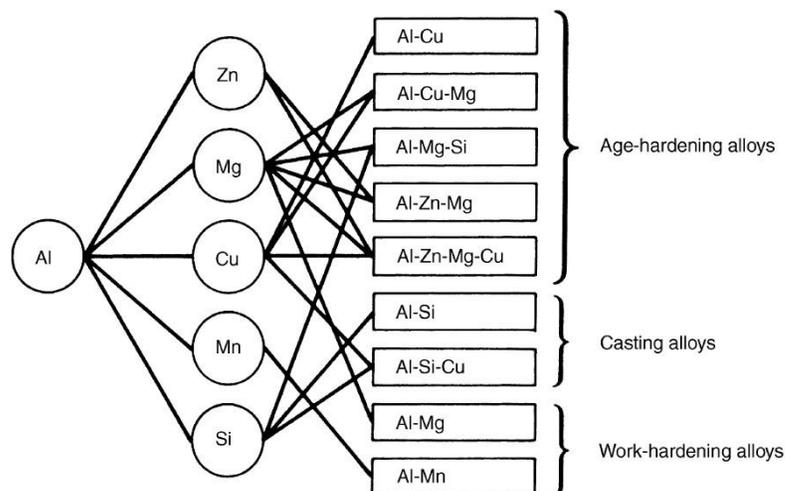


Figura 2.- Clasificación del aluminio según sus aleantes.<sup>15</sup>

Las aleaciones de aluminio se clasifican en:

- a) Aleaciones de aluminio para molde (fundido).
- b) Aleaciones de aluminio para forja.

Las aleaciones de aluminio para moldeo se diseñan para una adecuada colada del metal líquido en moldes que reproducen directamente la forma de la pieza. Con este tipo de aleaciones se pueden fabricar piezas complejas. El inconveniente del proceso de moldeo es la menor calidad micro-estructural (poros, cavidades de concentración, rechupes, segregación).

En las aleaciones de aluminio para forja la colada se realiza en lingotes que serán deformados en laminación o extrusión, obteniendo distintos semiproductos (chapas, barras, planchas, alambres). Estas aleaciones tienen mayor calidad que las de moldeo, debido a que poseen menos defectos y al ser menos agresivos. Se utilizan para aplicaciones estructurales.

### **1.1.1 Series de aluminio para fundición**

Se basan en los mismos sistemas de aleación de las aleaciones de aluminio laminado y se clasifican de manera similar en cuanto a los tipos tratables y no tratables térmicamente. La principal diferencia consiste en que se presenta en forma de piezas moldeadas.

Las características que la industria busca en los aluminios es de moldeo, son una buena colabilidad, es decir la aptitud para llenar correctamente alguna cavidad de un molde, una contracción relativamente pequeña y la no formación de fisuras, las cuales son causadas por la fragilidad del material.

Gracias a que las temperaturas de fusión del aluminio son relativamente bajas, permiten utilizar, además de moldes de arena, moldes metálicos, donde el material se introduce bien sea por la gravedad por presión (moldeo por inyección).

Serie 1xx.x: Fundición de aluminio puro (99.0 de pureza). Este tipo de aleación tiene una ductilidad y resistencia a la corrosión excelente, aunque su resistencia eléctrica es baja. Es empleada en piezas moldeadas en arena y raramente en inyección.

Serie 2xx.x: Se compone principalmente de aluminio aleado con cobre. Las aleaciones de este grupo tienen las características mecánicas más elevadas de todos los aluminios para moldeo: resistencia a la tracción, límite elástico, tenacidad y resistencia al desgaste.

Serie 3xx.x: Aluminio aleado principalmente con silicio y adiciones de cobre y/o magnesio. Las aleaciones de esta familia tienen una gran variedad de aplicaciones sobre todo si las características mecánicas exigidas son más altas que las de otros grupos de aleaciones, incluso a temperaturas altas. Se funde fácilmente lo que posibilita al trabajo del material para formas complicadas, tiene buena maquinabilidad, pero no presentan la misma resistencia a la corrosión y a los agentes químicos.

Serie 4xx.x: fundición de aluminio aleado principalmente con silicio que le confiere fluidez al material fundido, disminución de la fisuración y de la contracción en enfriamiento, características que permiten diseñar piezas complejas con cambios importantes en cada sección. Tienen buena soldabilidad y ductibilidad.

Serie 5xx.x: Fundición de aluminio con magnesio, la cual se caracteriza por una gran resistencia a la corrosión, incluso en agua de mar y en atmósfera salina. Tienen muy buena maquinabilidad, pueden pulirse muy bien.

Serie 7xx.x: Fundición de aluminio aleado con zinc, La característica más importante es la capacidad que tiene de auto-templarse sin necesidad de solubilización, seguido de una maduración natural (diversas semanas) o artificial (diversas horas), lo cual facilita la fabricación de piezas grandes con buenas características mecánicas: tenacidad, maquinabilidad, y resistencia a la corrosión. [revista metalurgia aeroespacial]

### **1.1.2 Series de aluminio para forja**

Las aleaciones de forja se suelen agrupar en aleaciones no tratables térmicamente. Estas únicamente se pueden endurecer por acritud (series 1xxx, 3xxx, 5xxx), y las aleaciones tratables térmicamente, que son aquellas en las que se puede obtener una mejora de las propiedades mecánicas (2xxx, 6xxx, 7xxx).

Aleaciones de forja no tratadas térmicamente (acritud):

Aluminio sin alear (serie 1XXX). El aluminio puro tiene baja dureza y resistencia (por lo que no tiene aplicación estructural). Estas características pueden elevarse significativamente por acritud. Posee un excelente comportamiento a corrosión. Tiene aplicaciones en arquitectura y en la industria química, además de aplicaciones domésticas comunes, como el papel de aluminio.

Debido a que es un buen conductor eléctrico, el aluminio se usa como conductor, sobre todo en aplicaciones en las que el peso es un factor a tener en cuenta. Hay versiones de alta pureza para conductores eléctricos, que normalmente incorporan bajos niveles de (Ti + Cr + V + Mn), porque disminuyen la conductividad, y que incorporan boro, para hacer precipitar los elementos anteriores.

Aleaciones Al-Mn (serie 3XXX). La adición de manganeso al aluminio mejora la resistencia mecánica, manteniendo un excelente comportamiento a corrosión y una alta ductilidad. El manganeso no se disuelve en el aluminio a temperatura ambiente, pero a altas temperaturas, puede disolverse hasta un máximo de 1,8% de Mn. Sin embargo, nunca se llega a estas concentraciones porque existe el riesgo de aparición de fases grandes  $MnAl_6$ , que no son deseables. Tras la solidificación, la aleación queda sobresaturada en Mn. Un calentamiento posterior a temperatura elevada favorece la precipitación de dispersoides, ricos en manganeso, que proporcionan un pequeño endurecimiento adicional.

La forma realmente eficaz de aumentar la dureza en estas aleaciones es por acritud. La adición de magnesio produce un efecto de refuerzo por solución sólida, además de acelerar el endurecimiento por acritud, aumentando la densidad de dislocaciones y haciendo que se distribuyan de manera más homogénea. Son soldables. Su principal aplicación es en envases y latas del sector alimentario (ya que pesan poco, son fácilmente reciclables y la alta conductividad térmica del aluminio hace que el producto contenido en ellas se enfríe rápidamente).

Aleaciones Al-Mg (serie 5XXX). El diagrama Al-Mg presenta una gran variación de solubilidad del magnesio con la temperatura, desde un 15% que es posible disolver a 450°C, hasta un 1% a temperatura ambiente. A pesar de esta amplia variación de solubilidad, muestran una pobre respuesta ante los tratamientos térmicos, debido a

que los precipitados que se forman ( $Al_3Mg_2$ ) son muy grandes y poco numerosos. Por ello, se consideran no tratables térmicamente y el proceso de endurecimiento utilizado generalmente es la acritud. Hay que meter el diagrama.

La adición del magnesio al aluminio es favorable porque endurece por solución sólida al quedar el Mg atrapado en la red. Además, el magnesio interacciona con las dislocaciones durante la acritud, favoreciendo el endurecimiento, y mejora el comportamiento a corrosión, sobre todo en los ambientes marinos, siendo el comportamiento incluso mejor que el del propio aluminio puro. En ocasiones se añaden aleantes formadores de dispersoides para elevar la temperatura de re-cristalización y subir ligeramente la resistencia.

Estas aleaciones, en estado H1, no son estables y con el tiempo van perdiendo dureza y resistencia, con un consecuente aumento de la plasticidad, por la reordenación de dislocaciones y soluto buscando minimizar la energía del sistema, que atrae como consecuencia una menor distorsión global y una mayor facilidad para el movimiento de las dislocaciones. Como se comentó previamente, es muy peligroso que esta pérdida de propiedades tenga un lugar en servicio, por lo que a las aleaciones Al-Mg se les da un tratamiento H3 (estabilización) para que la disminución de propiedades se produzca en un tratamiento controlado y ya no haya variación en servicio.

También aparecen problemas de inestabilidad en el caso de soluciones con un porcentaje en magnesio superior al 3%, debido a la tendencia a precipitar  $Al_2Mg_3$  en el borde de grano (tendencia que se acelera al aumentar la acritud y la temperatura), lo que a su vez aumenta el riesgo de corrosión intergranular, por exfoliación o bajas tensiones. Como consecuencia, no se usan aleaciones con un porcentaje superior al 5,5% de Mg.

Estas aleaciones se utilizan en los sectores de alimentación, la industria química, y en aplicaciones marinas y criogénicas. También son soldables.

### 1.1.3 Aleaciones de forja tratadas térmicamente

Aleaciones Al-Mg-Si (serie 6XXX) Las aleaciones de Al-Mg no son tratadas térmicamente, pero la adición de silicio si permite realizar tratamientos de solución y maduración. Cuando ambos elementos están presentes en el aluminio, forman un compuesto intermetálico de valencia normal, el  $\text{SiMg}_2$ , que cumple una relación  $\% \text{Mg} \% \text{Si}$  (en peso)=1,73. El compuesto  $\text{SiMg}_2$  se comporta como un único componente, por lo que puede trabajarse con el diagrama pseudobinario Al- $\text{SiMg}_2$ , en el que hay variación de solubilidad con la temperatura (no es soluble a temperatura ambiente y se disuelve el 1,8% a elevadas temperaturas).

La solución sólida sobresaturada se descompone durante la maduración según una secuencia:  $\text{SS} \rightarrow$  zonas G-P (aciculares)  $\rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ . El precipitado  $\beta'$  ( $\text{SiMg}_2$  hexagonal) es semi-coherente, mientras que el precipitado de equilibrio es incoherente ( $\text{SiMg}_2$  cubico centrado en caras). En cuanto al tratamiento que se da a estas aleaciones, pueden ser enfriamientos directos desde la temperatura de extrusión (T1, T5) o con posterior solución (T4, T6). La maduración natural es débil, por lo que se suelen someter a maduración artificial.

Las aleaciones Al-Mg-Si poseen propiedades mecánicas medias dentro del conjunto de las aleaciones de aluminio, además de buena forjabilidad y facilidad de extrusión, buena soldabilidad y buen comportamiento a corrosión. Su aplicación más habitual es en arquitectura, mobiliario y carpintería metálica de aluminio, en ventanas y puertas. También existen aleaciones específicas para conductores eléctricos.

Cuando mayor sea la cantidad de presente (hasta un 1,8%), mayor es el límite elástico y la resistencia. Un exceso de magnesio respecto de la relación ideal mejora poco las características mecánicas e incluso puede ser negativo, ya que puede reducir la solubilidad del  $\text{SiMg}_2$ . Un exceso de silicio eleva la resistencia y el límite elástico, pero empeora ligeramente el comportamiento a corrosión y disminuye la tenacidad. La adición de cobre eleva la resistencia mecánica y retrasa la cinética de maduración natural que, en ocasiones, si se produce antes de realizar una maduración artificial, conduce a unas menores propiedades mecánicas. También se pueden añadir elementos formadores de dispersoides (Mn, Cr, Zr) con la finalidad de conseguir un

efecto anti-recristalización y una mejora en la tenacidad. La adición de Pb y Bi facilita el mecanizado de estas aleaciones. Por otra parte, la capacidad de extrusión es menor cuanto mayor sea el contenido de  $\text{SiMg}_2$ . Los excesos tanto de Si como de Mg son perjudiciales desde este punto de vista, sobre todo en el caso del Mg. También es negativa la presencia de formadores de dispersores.

Son las propiedades de un material, como la resistencia, que describen qué tanto resiste las fuerzas aplicadas, incluyendo fuerzas de tensión o de compresión, de impacto, cíclicas o de fatiga, o las fuerzas a altas temperaturas.

Finalmente, los materiales tienen diferentes propiedades mecánicas, las cuales están relacionadas con las fuerzas exteriores que se ejercen sobre ellos, dichas propiedades son: elasticidad, plasticidad, maleabilidad, ductilidad, dureza, tenacidad y fragilidad.

Elasticidad: Cualidad que presenta un material para recuperar su forma original después de haberse aplicado un esfuerzo que lo deformó.

Plasticidad: Capacidad que tiene un material de mantener su forma que adquirió al estar sometido a un esfuerzo que lo deforma, es decir, al deformarse este no regresa a su forma original.

Maleabilidad: Propiedad de un material duro de adquirir una deformación mediante descompresión sin romperse.

Ductilidad: Materiales que pueden ser estirados y conformados en hilos finos o alambre.

Dureza: Resistencia que opone un material a ser penetrado por otro.

Tenacidad: Resistencia de rotura de un material cuando está sometido a esfuerzos lentos de deformación.

Fragilidad: Facilidad con la que se rompe un material sí que se produzca deformación. Ejemplo: vidrio.<sup>16</sup>

El desarrollo de los materiales cerámicos avanzados y la tecnología son dos aspectos que van muy bien para el éxito y la creación de nuevas técnicas que resuelvan

problemas y mejoren las condiciones en calidad de vida de los seres humanos. Un ejemplo de ello es la empresa Nissan Motors, industria japonesa del sector automovilístico, ha introducido ya un vehículo con un motor turbo de Nitruro de Silicio. La empresa Cummings ha estado probando un motor diésel para camiones con cabezas de pistón, cojinetes y camisas de cilindros cerámicos que permiten el funcionamiento sin un sistema de refrigeración. Varias firmas estadounidenses están desarrollando motores con turbina de gas cerámica para automóviles, y la Rolls Royce está experimentando con motores similares para helicópteros.<sup>17</sup>

## **1.2 Materiales Cerámicos**

Cuentan las historias religiosas, que el primer material cerámico que la humanidad empleo para sus diferentes usos fue la arcilla dándole un procesamiento adecuado, el cual dio lugar a una máquina perfecta: el ser humano. La historia habla que, a través de la historia del hombre, estas son nombradas en base a los descubrimientos o aportaciones que se dieron en cada una, Edad de Piedra, Bronce, hierro, etc. Y en nuestros días probablemente estemos en la Edad de La Cerámica Avanzada.

### **1.2.1 Definición de Cerámico avanzado**

El término “cerámica” proviene de la palabra griega “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.<sup>17</sup>

En 1979, la British Ceramic Society, los cerámicos son materiales sintéticos, sólidos, que no son ni metálicos ni orgánicos, y para su procesamiento y elaboración es necesaria la utilización de tratamientos térmicos a altas temperaturas. Otro concepto adoptado por autores rusos, en donde estos definen al término “Cerámicas” como materiales policristalinos consolidados, basados en los compuestos de los grupos III-VI de los metaloides, en la que las tecnologías usadas para su sintetización ocurren fenómenos de transporte de masa. Incluyendo óxidos, nitruros y carburos de Si, Al, Ti y Zr.<sup>1,18,19</sup>

Los materiales cerámicos avanzados están fabricados con materias primas artificiales que han pasado por muchos procesos químicos para que la pureza de estos esté más

cerca del 100%, para conformar estos se necesitan equipos sofisticados que incluyen utilizar presiones y temperaturas altas, como el prensado isostático en caliente, y la microestructura se analizara con microscopia electrónica. Si se tienen en cuenta los argumentos clásicos de Griffith en 1920, los materiales fallarán debido a fractura frágil, como la expresión de Griffith lo indica en la Ecuación 1:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2E\gamma}{a}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde Y es una constante adimensional dependiendo de la geometría de la carga y grieta, a es el defecto que da lugar a la fractura, E es el módulo de Young del material y  $\gamma$  es la energía superficial por unidad de área. Los materiales Cerámicos Avanzados se han desarrollado en los últimos 60 años y son de gran interés debido a las propiedades únicas que poseen, estas se han desarrollado para aplicaciones donde se requieren temperaturas altas o superiores a 1000 grados centígrados, mayores propiedades mecánicas, propiedades eléctricas únicas, estabilidad química, etc. Las cerámicas avanzadas, han tenido un notable desarrollo, mano a mano con otras industrias, y han encontrado un amplio campo de aplicaciones como materiales industriales, ya que la variedad de propiedades de estos es muy grande, esto explica el gran interés actual por las cerámicas finas o avanzadas.<sup>18</sup>

### **1.2.2 Características de los Cerámicos avanzados**

1.- Para su fabricación se usan materias primas de alta pureza (Casi del 99%), composiciones químicas y morfológicas controladas. Granulometría submicrónica. (< 1  $\mu\text{m}$ ).

2.- El proceso deberá desarrollarse en un entorno muy controlado y preciso, (conformado/cocción).

3.- Los materiales tienen una microestructura bien controlada, asegurando una fiabilidad muy alta, y respuesta al propósito para el cual fue diseñado(a).

### 1.2.3 Materias primas para la fabricación de cerámicas avanzadas

Los materiales cerámicos de acuerdo a sus aplicaciones se pueden dividir en dos grandes e importantes grupos:

1.- Cerámicas técnicas o estructurales.

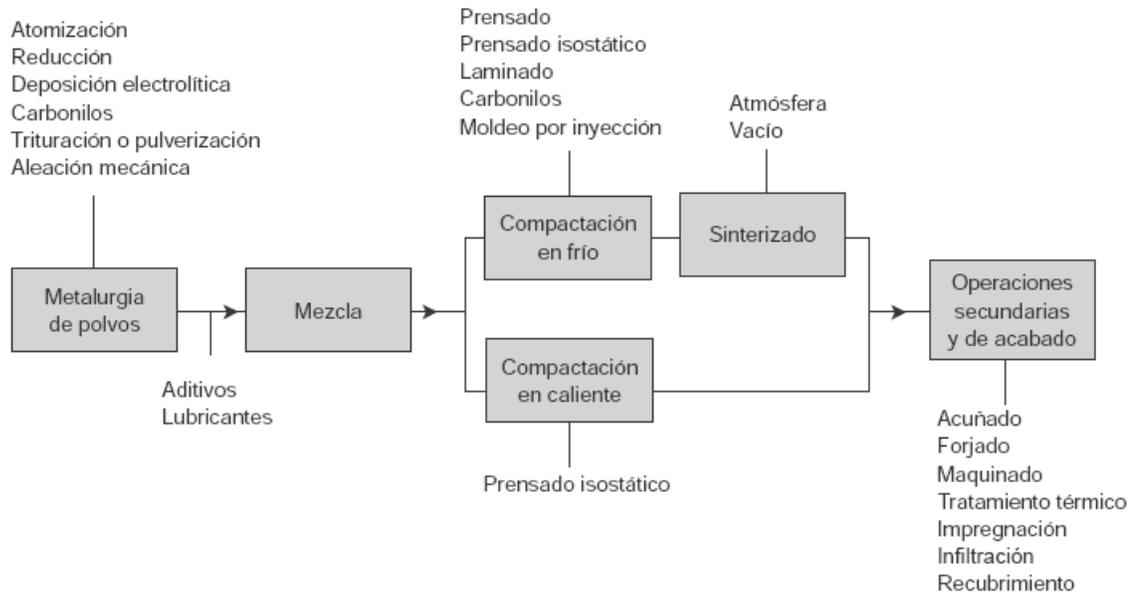
2.- Cerámicas eléctricas o electrocerámicas.

En las primeras y debido a la materia prima utilizada puede haber una división en función de esto: Cerámicas Oxhídricas o blancas y Cerámicas no Oxhídricas o negras. En la Tabla 1 se pueden ver las principales materias primas más comunes para la fabricación de cerámicas avanzadas.

**Tabla 1.-** Materias primas para la fabricación de Cerámicas Avanzadas.<sup>18</sup>

<b>Cerámicas Oxhídricas</b>	<b>Cerámicas No Oxhídricas</b>
<b>Alúmina <math>Al_2O_3</math></b>	Carburo de Silicio CSi
<b>Sílica <math>SiO_2</math></b>	Carburo de Boro $B_4C$
<b>Mullita <math>2SiO_2, 3Al_2O_3</math></b>	Carburo de Tungsteno WC
<b>Espinela <math>MgAl_2O_4</math></b>	Carburo de Titanio TiC
<b>Magnesia <math>MgO</math></b>	Carburo de Molibdeno $Mo_2C$
<b>Berilia <math>BeO</math></b>	Nitruro de Silicio $Si_3N_4$
<b>Zirconia <math>ZrO_2</math></b>	SiAlON $Si_3N_4-Al_2O_3$
<b>Thoria <math>ThO_2</math></b>	Nitruro de Boro BN
<b>Ceria <math>CeO_2</math></b>	Boruro de Zirconio $ZrB_2$
<b>Titania <math>TiO_2</math></b>	Boruro de Titanio $TiB_2$

Las propiedades mencionadas hacen que las cerámicas avanzadas sean utilizables para componentes en motores, quemadores, intercambiadores, entre otros. Por sus propiedades eléctricas son aptos para su uso como capacitores, termistores, sustratos, aisladores y otros componentes electrónicos. En cuanto a usos ópticos están el empleo de ventanas de temperatura, laser, escáneres, sensores infrarrojos, y muchas aplicaciones de óptica. Por su dureza se utilizan en herramientas de corte, revestimientos, hornos y hasta componentes en naves espaciales. En el área médica como prótesis o huesos.<sup>18</sup> En la Figura 3 se describirá a grandes rasgos el procesamiento para la obtención de materiales cerámicos.



**Figura 3.-** Diagrama de flujo que muestra el proceso general para la obtención de materiales cerámicos.<sup>18,19</sup>

### 1.3 Otros trabajos similares

En la actualidad, existen muy pocos trabajos acerca del proceso de obtener recubrimientos utilizando al menos una de las muchas técnicas de Sputtering, realmente hay pocos que se relacionen con el trabajo presente y uno de ellos es la investigación realizada por Ramón Vargas Ortiz y Francisco Espinoza Beltrán en el cual el estudio muestra el desarrollo de recubrimientos de SiAlON del sistema cuaternario y sistemas basados en su estructura tetraédrica.<sup>20</sup> Por sus buenas propiedades tanto mecánicas, térmicas y químicas, son excelentes candidatos para aplicaciones principalmente de alta temperatura, en este trabajo la técnica que se utilizó para la deposición de películas de SiAlON fue la técnica de erosión catódica utilizando una fuente de corriente directa con un imán permanente utilizando uno de los blancos de aluminio cubierto por partículas de silicio cristalino (C - Si). La relación de área se varió de 0:100 a 60:40, en la cámara de vacío existe una atmósfera reactiva variable (Argón, Nitrógeno y Oxígeno) que se controla a través de flujómetros de masa en cada proceso de deposición. Se aplicó al sustrato un potencial de polarización, para que el nitrógeno se incorpore de manera más adecuada. Se obtuvieron muestras variadas y las composiciones tuvieron como fases desde  $Al_2O_3$  y AlN hasta (Si, Al) O y (Si, Al) (O, N). Para la caracterización se llevaron a cabo pruebas de espectroscopia

de emisión óptica para detectar los componentes que componen el plasma. Estos revestimientos obtenidos mostraron estructuras amorfas dominantes, aunque para otras pruebas las estructuras mostradas fueron policristalinas. También se realizaron estudios de difracción de rayos X, Espectroscopia de energía dispersa, y Espectroscopia de dispersión Raman.

Para este trabajo como antecedente se menciona la utilización de la técnica de Sputtering DC y es muy importante ya que podría servir de apoyo para no solo esta tesis, sino muchas otras investigaciones de esta rama de la ingeniería. Este material Cerámico Avanzado tiene todavía mucho campo de estudio y claro que existen más métodos para producirlo, como reacciones de sinterizado, por reducción térmica con carbono, presiones en caliente o frío. En la actualidad hay muchas empresas productoras de este material, pero estas no reproducen los recubrimientos derivados de SIALON.

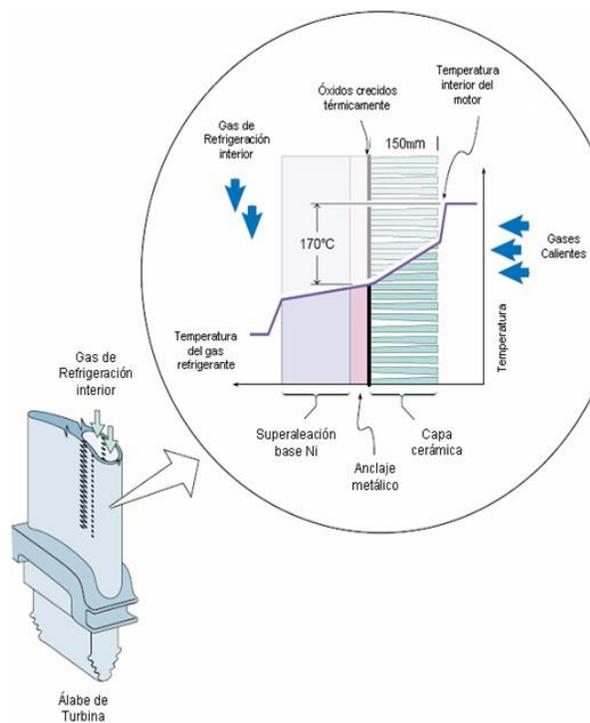
Otro trabajo similar en cuanto a recubrimientos en álabes de turbina es el realizado por J. Gómez-García, <sup>21</sup> en el cual se habla acerca de los recubrimientos de barrera térmica los cuales pretenden conseguir mayor protección química, disminuyendo la fatiga térmica y aumentando su tiempo de operación. En este trabajo se aluminizaron superaleaciones de base Níquel (Ni) por enriquecimiento en Aluminio (Al) de la superficie y difusión ("Pack Cementation"), formándose una capa de NiAl, la cual se oxida a altas temperaturas protegiendo al sustrato frente a la oxidación, pero con la misma fatiga térmica, al mantener la temperatura de trabajo, como se aprecia en la Figura 4. Los recubrimientos que se procesaron estaban formados por una capa cerámica, que actuaba como escudo térmico, reduciendo la temperatura soportada por el sustrato y una capa intermedia rica en Al protegiéndolo frente a la oxidación.

En la Figura 5, se observa una aplicación de recubrimiento multicapa formado por un cerámico que en este caso es Zirconia, depositado sobre un recubrimiento metálico, aplicado en un álabe de turbina depositado por la técnica de evaporación mediante cañón de electrones (Sputtering), donde se muestra un perfil de temperatura, en el que se muestra una caída de esta en el interior del motor junto a la capa cerámica debido

al intercambio de calor. La capa cerámica posee una conductividad baja para maximizar la diferencia térmica a través del recubrimiento.<sup>20</sup>



**Figura 4.-** Ábale de turbina después de 2500 horas de vuelo (Sin recubrimiento, izquierda), Y con recubrimiento de NiAl (Derecha).<sup>9</sup>



**Figura 5.-** Ábale de turbina recubierto, se representa el perfil de temperatura.<sup>20</sup>

Los estudios de corrosión que se realizaron durante este trabajo fueron la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en ingles), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, en el cual una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal de corrosión) y

determinando la respuesta correspondiente.<sup>21,22</sup> Este trabajo no aborda los recubrimientos del sistema cuaternario SiAlON pero la aplicación demuestra que los recubrimientos en alabes de turbinas son importantes, para mejorar las propiedades de estos componentes aeronáuticos.<sup>23</sup>

### 1.3.1 Materiales Superduros

Los materiales duros pueden ser divididos en tres grupos dependiendo del carácter del enlace químico:

1. Materiales duros metálicos: boruros, carburos, y nitruros de los metales de transición, tales como TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, etc.
2. Materiales duros covalentes: boruros, carburos, y nitruros de Al, Si, y B, así como el diamante.
3. Materiales duros iónicos (cerámicos): óxidos de Al, Zr, Ti, y Be.

Materiales y recubrimientos que consisten de elementos del triángulo B-C-N (Figura 6) son algunos de los materiales más duros. Ellos incluyen el diamante, nitruro de boro cúbico (cBN), C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BC<sub>2</sub>N y B<sub>4</sub>C.<sup>24,25</sup>

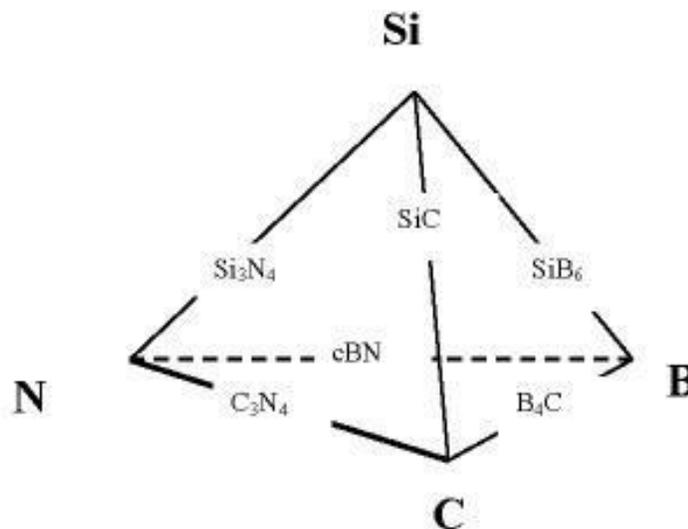


Figura 6.- Sistema B-C-N-Si.<sup>24</sup>

Por definición los materiales “Superduros” son aquellos materiales que tienen una dureza Vickers, H<sub>v</sub>, que excede los 40 GPa. El interés en la búsqueda de materiales Superduros paso de ser una simple curiosidad científica para convertirse en la

exploración de la posibilidad de sintetizar materiales que por su dureza se aproximarán o excederán la del diamante.<sup>26</sup> Sin embargo, el diamante tiene la gran desventaja de que reacciona con el hierro y el silicio, por lo que no se puede utilizar para mecanizado de acero. Esta condición perjudicial ha promovido durante los últimos 20 años, la síntesis de otros materiales superduros alternativos como carburos, nitruros y boruros, poseen elevados módulos elásticos y elevada dureza como consecuencia de su enlace covalente. Sin embargo, la síntesis de materiales duros intrínsecamente requiere condiciones extremas de alta temperatura y presión.<sup>27</sup>

Desde el punto de vista de su importancia en aplicaciones tecnológicas deben tener además propiedades tales como alta tenacidad, resistencia al desgaste para ser utilizados como recubrimientos antidesgaste (por ejemplo, depositándolos sobre aceros para herramientas de corte), resistencia a la oxidación, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción para aplicaciones en maquinado de piezas y una buena adherencia y compatibilidad con el sustrato sobre el cual se depositan. En la Figura 7 se muestra la dureza Vickers de una selección de materiales duros y Superduros incluidas las heteroestructuras y los compuestos nanocristalinos “Nanocomposites”.<sup>28</sup>

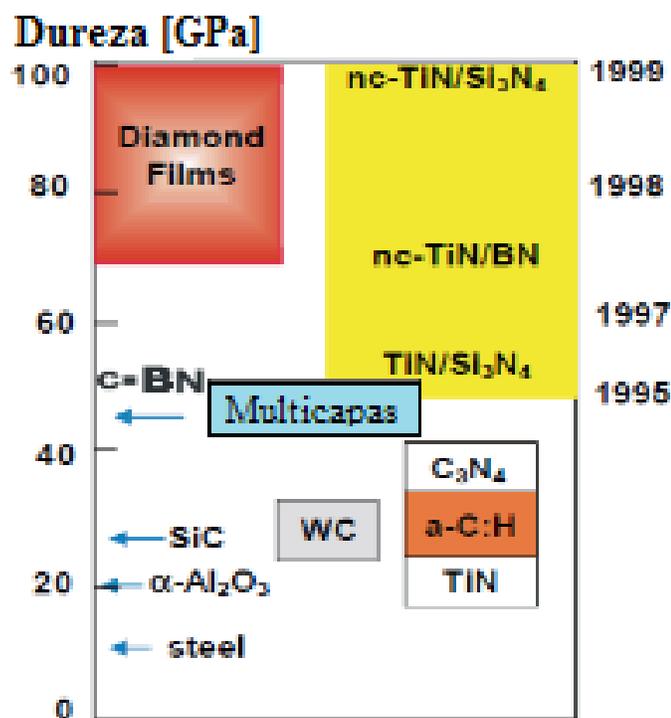


Figura 7.- Dureza Vickers de una selección de materiales duros y superduros.<sup>28</sup>

### 1.3.2 Nitruros

El uso de nitruros metálicos en forma de lámina delgada se ha extendido en los últimos años a diferentes áreas científicas y tecnológicas debido a la gran variedad de aplicaciones que ofrecen: como recubrimientos protectores, decorativos, barreras de difusión en circuitos integrados, etc. El anuncio por Nakamura et al. en 1994, sobre la consecución de un diodo LED azul con intensidad de más de 1 candela, y la aparición en el mercado, por primera vez en 1994, de un LED azul basado en GaN, de la compañía japonesa Nichia, propicio una creciente divulgación de artículos y ponencias en congresos, sin precedente en el ámbito científico. Los nitruros del grupo III pueden cristalizar según tres tipos de estructura: wurtzita (hexagonal compacta) también denominada ( $\alpha$ -AlN,  $\alpha$ -GaN,  $\alpha$ -InN); zinc-blenda (cúbico) ( $\beta$ -AlN,  $\beta$ -GaN,  $\beta$ -InN). La estructura de wurtzita es la más estable a temperatura ambiente, mientras que la zinc-blenda es metaestable.<sup>29</sup>

Uno de los nitruros que mayor popularidad ha alcanzado es el nitruro de titanio, cuyo uso, principalmente como recubrimiento protector, ha sido extensamente implantado y aplicado con fines industriales, obteniéndose un excelente comportamiento debido a sus excepcionales propiedades de dureza, adherencia al substrato, estabilidad química y termodinámica. Otro nitruro metálico, también muy utilizado, sobre todo en aplicaciones ópticas y electrónicas, es el Nitruro de Aluminio (AlN). Pero además de sus buenas propiedades eléctricas, posee una gran estabilidad química y elevada dureza, lo cual permite su uso como recubrimiento protector.

Auger et al,<sup>30</sup> depositaron capas de TiN y AlN en forma de lámina delgada mediante la técnica de sputtering magnetrón reactivo. Dichas capas de sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: 750, 850 y 950°C. Observaron variaciones en sus propiedades antes y después del tratamiento. Las capas de TiN presentan una resistencia térmica en torno a 750°C. Las capas de AlN resisten hasta una temperatura en torno a 850°C, además observaron una mejoría en sus propiedades al ser sometidas a una temperatura de 850°C.

### 1.3.3 Nitruro de Aluminio (AlN)

El nitruro de aluminio ha atraído la atención debido a sus propiedades como material optoelectrónico, que se caracteriza por ser el material de banda más ancha a temperatura ambiente ( $E_g = 6.2$  eV), y es considerado un semiconductor del grupo III-V, lo cual permite tener aplicaciones de emisión de luz en longitudes de onda corta.<sup>31</sup> El AlN puede cristalizar en dos fases, cúbica ( $\beta$ ) y hexagonal ( $\alpha$ ) tipo wurtzita, siendo esta última la de más fácil obtención. La fase hexagonal ( $\alpha$ -AlN) es una fase estable bien conocida la cual tiene un ancho de banda de 6.2 eV, tiene propiedades de estabilidad química y térmica, resistencia eléctrica y acústica. Mientras, fase cúbica meta estable de AlN es también atractiva con una alta conductividad térmica, velocidad balística, y velocidad acústica debido a su mejor simetría que  $\alpha$ -AlN, en la Tabla 2 se muestran las propiedades físicas del  $\alpha$ -AlN y  $\beta$ -AlN.<sup>32,33,34,35</sup>

La estructura zinc-blenda meta-estable ( $\beta$ -AlN) puede ser sintetizada mediante una reacción en estado sólido entre un solo cristal de Al (001) y TiN (001) sobre MgO (001) por pulverización catódica.<sup>36</sup> La interacción procede de acuerdo a la siguiente reacción descrita por Ecuación 2:



### 1.3.4 Nitruro de Boro (BN)

Se ha sabido por muchos años que el BN es un refractario atractivo, con propiedades eléctricas y lubricantes. Sin embargo, su uso ha sido limitado porque es caro de fabricar y bastante difícil de fabricar el polvo en cuerpo denso mecánicamente fuerte. En 1950 el Carborundum Co., bajo contrato con la oficina naval de artillería, realizó un estudio preliminar de las posibilidades de hacer refractarios a base de BN.

Nitruro de Boro puro es un polvo blanco voluminoso que consiste en 43.6% de Boro y 56.4% de Nitrógeno. Tiene una estructura cristalina similar a la del grafito. Su densidad real es de aproximadamente  $2.25 \text{ g/cm}^3$ , no se funde a presión atmosférica, pero se sublima a aproximadamente  $3000^\circ\text{C}$ .<sup>37</sup>

El BN puede formarse por acción del Amoniaco sobre Boro, a 1000°C, pasando Nitrógeno sobre una mezcla de Trióxido de Boro y Carbono a una temperatura ligeramente inferior, o calentando Bórax con Cloruro Amónico. Desde el punto de vista químico, es bastante inerte, pero se hidroliza a Ácido Bórico y Amoniaco por acción de los ácidos, en caliente.

**Tabla 2.-** Propiedades físicas del  $\alpha$ -AlN y  $\beta$ -AlN.

<b>Estructura Cristalina</b>	<b><math>\beta</math>-AlN Zinc Blenda</b>	<b><math>\alpha</math>-AlN Wurtzita</b>
<b>Parámetro de red (Å)</b>	7.9 , 4.38	<b>a= 3.11 c= 4.98</b>
<b>Ancho de banda (eV)</b>	5.11, 3.83	<b>6.2</b>
<b>GAP</b>	Directo	<b>Directo</b>
<b>Grupo espacial</b>	$T_d^2$	<b><math>C6_v^3</math></b>
<b>Estabilidad</b>	Meta-estable	<b>Estable</b>
<b>Modos Raman (cm<sup>-1</sup>)</b>	622, 674, 825, 655, 902	<b>426, 614, 659, 663, 821 614, 660, 673, 893, 912</b>
<b>Modos FT-IR (cm<sup>-1</sup>)</b>	659,777,100 8	<b>619, 670, 890, 912</b>
<b>Temperatura de fusión (°C)</b>	--	<b>2400</b>
<b>Longitud de onda de Emisión (nm)</b>	200	<b>200</b>
<b>Color</b>	<b>UV</b>	<b>UV</b>

La forma común de BN, obtenida por calentamiento de los productos de cualquiera de las reacciones anteriores, a 1800°C, posee una estructura en capas ordenada, muy parecida a la del grafito, pero con las capas superpuestas de tal forma que los átomos de boro y nitrógeno se hallan verticalmente uno sobre otro. El compuesto es un buen lubricante, debido a que las interacciones entre las capas son solamente de Van der Waals. Cuando el BN se calienta a 1500–2000°C, y a 50 000 atm de presión, en presencia de trazas de nitruro de litio o de magnesio como catalizador, se transforma en una forma más densa que tiene estructura de blenda de zinc cúbica. En esta forma, el nitruro de boro es tan duro como el diamante. EIBN (Borazón) es más duro que el diamante y estable frente al oxígeno a 1900°C se produce a 1700°C y 70000 atm.<sup>38</sup>

### 1.3.5 Boruros

#### 1.3.5.1 Diboruro de Titanio (TiB<sub>2</sub>)

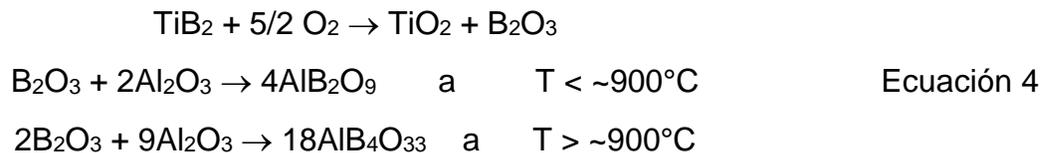
El Diboruro de Titanio (TiB<sub>2</sub>) es un compuesto refractario que combina excelentes propiedades en estado sólido tales como una alta dureza, un punto de fusión alto y excelentes conductividades eléctricas y térmicas. Auxiliares de sinterización como carbono, CrB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, SiC, etc. aumentan la densificación, pero podría causar cambios en la resistencia química y térmica del TiB<sub>2</sub>. Königshofer, R. et al.<sup>39</sup> estudiaron la influencia de los auxiliares de sinterización en TiB<sub>2</sub>, utilizaron 0.5% en peso de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>N, AlN y CrB<sub>2</sub>. Los polvos mixtos fueron mezclados en un mezclador de tambor durante 2 horas. Los polvos secos fueron prensados en caliente (hot-pressed) en un molde de grafito en atmosfera de argón con un flujo de 2 L Ar/min. Al llegar a 800°C, la presión final que se alcanzó fue de 14, 24, 34 y 45 MPa, respectivamente. La temperatura se aumentó a una velocidad de 10°C/min y se mantuvo a 1700°C por 20 minutos. La temperatura final de 1800°C se mantuvo durante 1 hora. La adición de los diferentes aditivos de sinterización aumento la densidad, mostrando mejores resultados el Cr<sub>2</sub>N Li, L-H. et al.<sup>40</sup> investigaron el efecto del AlN como un auxiliar de sinterización sobre la evolución microestructural y propiedades mecánicas del TiB<sub>2</sub>. Prepararon materiales con la adición de 20% en peso de AlN a TiB<sub>2</sub>. Encontraron que cuando se utilizan pequeñas cantidades de AlN, las propiedades mecánicas mejoran considerablemente, lo cual se atribuye a la eliminación del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del polvo de TiB<sub>2</sub> por una reacción con AlN, tan cómo se observa en la siguiente reacción de la Ecuación 3:



La adición de metales de transición como el hierro, níquel, y cobalto mejora la sinterabilidad del TiB<sub>2</sub> a través de un proceso de sinterizado en fase líquida. Sin embargo, la presencia de estas fases metálicas en la frontera de grano generalmente deteriora la única propiedad de los materiales cerámicos duros. La adición de Carburo de Silicio (SiC)<sup>41</sup>, o Nitruro de Silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) también es efectivo en mejorar el comportamiento de densificación del TiB<sub>2</sub>. El rol de estos aditivos es la remoción de la

capa de Oxido Titanio, (TiO<sub>2</sub>) que existe sobre la superficie del material de partida el TiB<sub>2</sub>. A elevadas temperaturas, el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reacciona con TiO<sub>2</sub> para formar nitruro de titanio (TiN) y SiO<sub>2</sub> en la frontera de grano. Park, J-H. et al.<sup>42</sup> estudiaron el efecto que produce el contenido de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre la densificación y las propiedades mecánicas del TiB<sub>2</sub>. Utilizaron 2.5 % en peso de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Encontraron que la densidad incrementa marcadamente a temperaturas en el intervalo de los 1500–1600°C y permanece constante. En vista de la susceptibilidad del TiB<sub>2</sub> a la oxidación, Tampieri, A. et al.<sup>43</sup> investigaron la estabilidad térmica de TiB<sub>2</sub> monolítico y el compuesto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La adición de TiB<sub>2</sub> a una matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta en gran medida la dureza, fuerza y la tenacidad a la fractura. Sintetizaron el compuesto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>, adicionaron 30% vol TiB<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se prensó en caliente la mezcla a 1600°C, 30 MPa por 30 min. Encontraron la presencia de algunos boratos de aluminio, lo cual indica que se produjo una reacción limitada en la matriz y los dispersoides durante la sinterización como se describe en la Ecuación 4.<sup>44</sup>



### 1.3.5.2 Aplicaciones

Las herramientas de cerámica para corte se utilizan principalmente para torneado y corte. Cada una de éstas tiene diferentes áreas de aplicación como se muestra en la Figura 8. Estas cerámicas se utilizan a altas velocidades de corte (> 300m / min, o 1.000 SFM), la resistencia al choque térmico más alto de la cerámicas duras (SiAlON y SiC reforzado Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permite el uso de fluidos de corte en la mayoría de las aplicaciones.<sup>45</sup>

### **1.3.5.3 Cerámicas Recubiertas**

Los revestimientos delgados de (2 – 5 micras) sobre sustratos cerámicos monolíticos, se desarrollaron para limitar las interacciones químicas, entre la herramienta y el material de trabajo. Por ejemplo las herramientas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se utilizan para el mecanizado de alta velocidad de hierro fundido. Estas herramientas reaccionan con aceros y no se pueden utilizar para el mecanizado a alta velocidad. En el mecanizado de aceros a alta velocidad recubrimientos de Carburo de titanio-estaño o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$  en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y sustratos de  $\text{SiAlON}$  fueron desarrollados similares a los carburos cementados. Sin embargo, el grado en que se utilizan estas herramientas revestidas de cerámica frente a los materiales competidores para el mecanizado de alta velocidad de aceros y otros materiales depende de la necesidad y la economía de mecanizado ver Figura 8. Las cerámicas revestidas permanecen en la fase experimental.<sup>46</sup>

### **1.3.5.4 Recubrimientos**

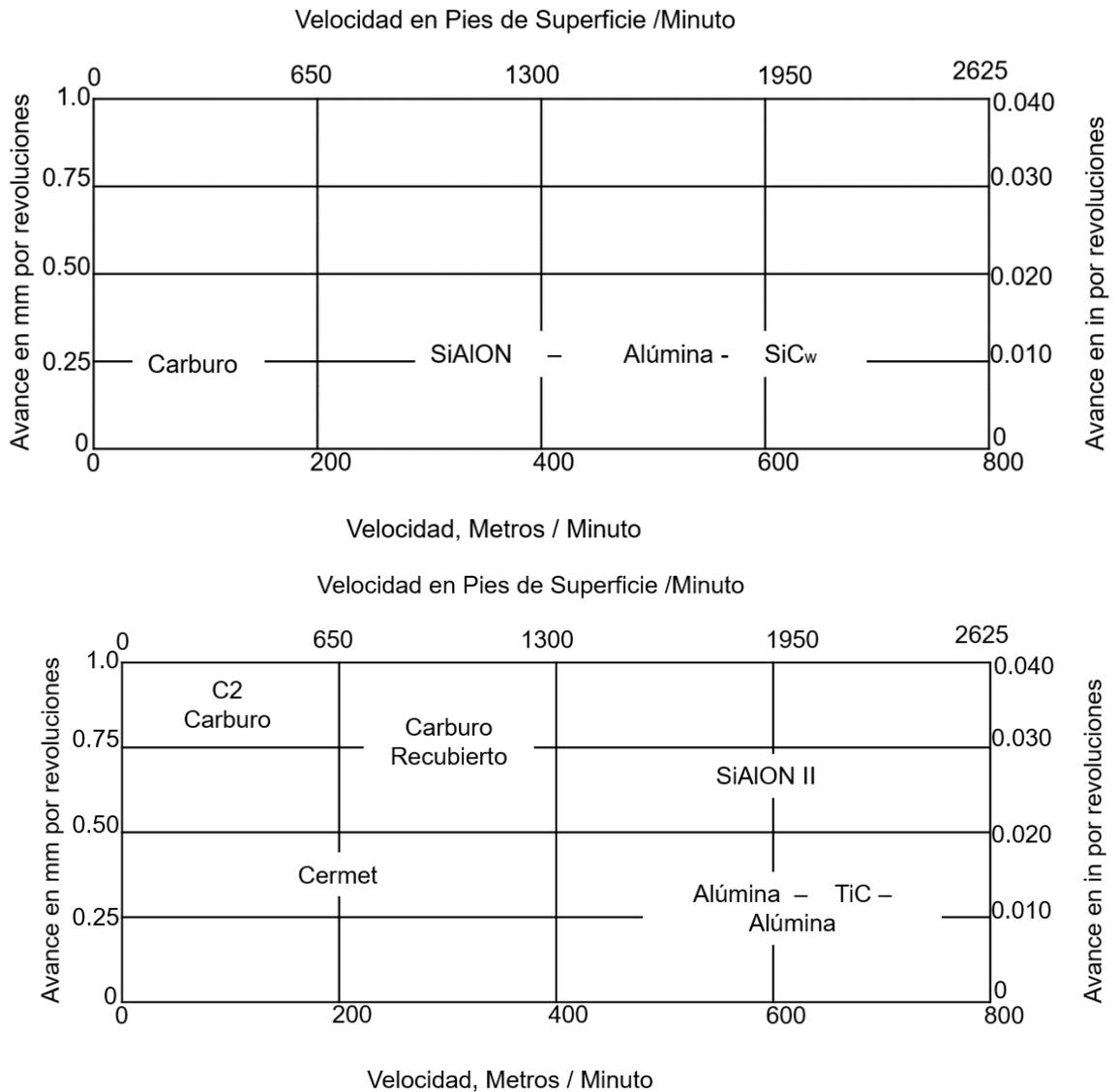
Los recubrimientos cerámicos incluyen vidrios, con o sin adición de revestimientos a alta temperatura a base de óxidos, carburos, sulfuros, nitruros, boruros, y otros materiales inorgánicos. Los revestimientos cerámicos se aplican a los metales para protegerlos contra la oxidación y la corrosión a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Estos revestimientos especiales se han desarrollado para usos específicos, que incluyen resistencia al desgaste, resistencia química, alta refractabilidad, resistencia eléctrica y la prevención de la difusión del hidrógeno. Los metales recubiertos de cerámica se utilizan para componentes de hornos, equipos de tratamiento térmico, equipos para procesos químicos, intercambiadores de calor, toberas de motores de cohetes, colectores de escape, piezas de motores a reacción, y también como componentes de plantas nucleares.<sup>47</sup>

### **1.3.5.5 Factores de selección**

Existen distintos factores a tomar en cuenta para seleccionar un revestimiento cerámico:

- Entorno de servicio que se encuentra por metal revestido
- Compatibilidad del revestimiento con el metal de sustrato

- Mecanismos por los que los recubrimientos proporcionan protección a altas temperaturas.
- Método para la aplicación del revestimiento
- Control de calidad del revestimiento
- Capacidad para que el revestimiento sea reparado



**Figura 8.-** Aplicaciones de herramientas de corte cerámica. Las condiciones dependen de la pieza de trabajo, geometría de corte, maquinado, requerimientos superficiales.<sup>47,48</sup>

#### **1.3.5.5.1 Entorno de servicio**

Existe una amplia gama de condiciones. La vida útil puede variar desde unos segundos hasta varios cientos de horas. Una de las condiciones puede ser, exposición a gases atmosféricos a varios flujos de masa con velocidades de hasta mach 10.

Los componentes hechos de aleaciones refractarias pueden ser sometidos a tensiones muy altas o ser utilizados como escudos térmicos. El revestimiento seleccionado debe proteger el metal de la oxidación y los efectos del hidrógeno por minimizar la difusión de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno de la atmósfera a través del revestimiento del sustrato.<sup>48</sup>

#### **1.3.5.5.2 Mecanismos de protección**

Los revestimientos cerámicos tienen dos mecanismos para proteger el metal a temperaturas altas, este recubrimiento se deposita como una capa de óxido estable sobre la superficie del metal, retrase o impida contacto entre el metal y la atmósfera. Otro revestimiento cerámico es un compuesto intermetálico que forma una película delgada de óxido en su superficie. Este intermetálico proporciona una combinación óptima de elementos metálicos para formar una película protectora de óxido estable y adherente sobre su superficie y para la curación de la película de óxido en el caso de que la película se rompa. Por lo tanto, este tipo de revestimiento depende de la formación y conservación de la película de óxido para la protección del material de sustrato.

#### **1.3.5.5.3 Compatibilidad química y mecánica <sup>49</sup>**

La compatibilidad química con el sustrato es importante, más cuando se recubren metales refractarios y sus aleaciones a base de níquel para el servicio a alta temperatura. Recubrimientos de alúmina no son estables en presencia de metales refractarios como el niobio y tántalo a temperaturas superiores a 1370°C. La alúmina reacciona con metales como el titanio y circonio. El revestimiento debe ser mecánicamente compatible con el metal, ya que la mayoría de los revestimientos estables son frágiles a bajas temperaturas, los CET del revestimiento y sustrato no deben variar mucho, aunque el CET del revestimiento debe ser ligeramente menor al sustrato. El sistema debe estar bien diseñado para que la diferencia en los CETs

mantenga el revestimiento a compresión a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de reblandecimiento. Si el revestimiento está a tensión a baja temperatura se agrieta, contrario si está a compresión muy baja provocara esquiras. Los efectos del revestimiento en la vida de fatiga y temperatura de transición del material compuesto deben de ser considerado, para terminar el revestimiento debe ser siempre más frágil que el metal o sustrato y las grietas formadas durante el servicio actúan como elevadores de la tensión sobre el sustrato, lo que reduce la ductilidad a baja temperatura y la vida de fatiga.

#### **1.3.5.5.4 Método para la aplicación del revestimiento**

El método de aplicación de un revestimiento se limita por el tipo de revestimiento el tipo de metal revestido, y el tamaño y configuración de trabajo. Muchos procesos de revestimientos incluyen tratamiento térmico para promover la unión y sellado. Las atmosferas utilizadas para la deposición y el tratamiento térmico deben estar muy controlados para prevenir cualquier deterioro en las propiedades del sustrato.

#### **1.3.5.5.5 Control de calidad del revestimiento**

Es importante asegurar que el revestimiento es capaz de proteger al sustrato. Las mediciones de espesores y observación visual son dos métodos para determinar la calidad del revestimiento. Aunque también una prueba de oxidación de pocos minutos a horas en una atmosfera oxidante también se utiliza para determinar la calidad del revestimiento.

#### **1.3.5.5.6 Capacidad para que el revestimiento sea reparado**

Es una importante consideración en la selección del revestimiento. El revestimiento ideal deberá ser reparable si la cobertura es insuficiente en la aplicación inicial o si el revestimiento es dañado durante su uso o servicio. Los procedimientos de reparación y efectividad son diferentes para cada revestimiento, métodos de aplicación, metales sustrato, tamaño y forma de trabajo.

### **1.3.5.5.7 Los materiales de revestimiento**

Los no metálicos, materiales no inorgánicos utilizados como revestimientos cerámicos tienen varias características en común.

Entre ellas se encuentran relativamente buena estabilidad química a temperaturas elevadas, la dureza, comportamiento frágil bajo carga y mecánica la continuidad en la sección transversal delgada.

## **1.4 Óxidos**

Revestimientos basados en materiales de óxido proporcionan metales subyacentes, excepto metales refractarios, protección contra la oxidación a temperaturas elevadas y con un alto grado de aislamiento térmico. Revestimientos de óxido de llama rociada no proporcionan metales refractarios con la protección necesaria contra el oxígeno debido a su porosidad inherente. Revestimientos de óxido se pueden aplicar fácilmente en espesores de hasta 6.4mm, pero su resistencia al choque térmico disminuye con el aumento de espesor. Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) son los óxidos más utilizados como revestimientos. Los revestimientos de alúmina son duros y tienen una excelente resistencia a la abrasión y buena resistencia a la corrosión. La Zirconia se utiliza ampliamente como una barrera térmica debido a su baja conductividad térmica.

Las propiedades físicas de alúmina y Zirconia son revestimientos de llama pulverizada. La Tabla 3 enumera los principales óxidos utilizados para revestimientos y da sus puntos de fusión. El óxido básico es constituyente principal de un recubrimiento de óxido, por lo general está presente en exceso de 95% en peso. Otros materiales, como el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), y óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), se añaden en pequeños porcentajes para la estabilización, aumento de la densidad, de modificación de las características de la superficie y de mejora de la resistencia al choque térmico.<sup>50</sup>

### **1.4.1 Técnicas de para la obtención de recubrimientos y tipos deposición**

En este capítulo se describirán los fundamentos de las técnicas más importantes para la obtención de recubrimientos.

**Tabla 3.-** Propiedades físicas de la alúmina por medio de Barra de pulverización de llama.<sup>50</sup>

Recubrimiento	Densidad aparente		Porosidad	Color	Esfuerzo típico a la compresión		Expansión Térmica		Conductividad Térmica	
	gr/cm <sup>2</sup>	in/in <sup>2</sup>			MPa	ksi	um/*mK	Un/in*°F	W/m*k	Btu-in/ft <sup>2</sup> *h*°F
Alúmina	3.3.	0.12	8 a 12	Blanco	255	37	7.4	4.1	33	19

### 1.4.2 Deposición mediante técnicas de Proyección Térmica

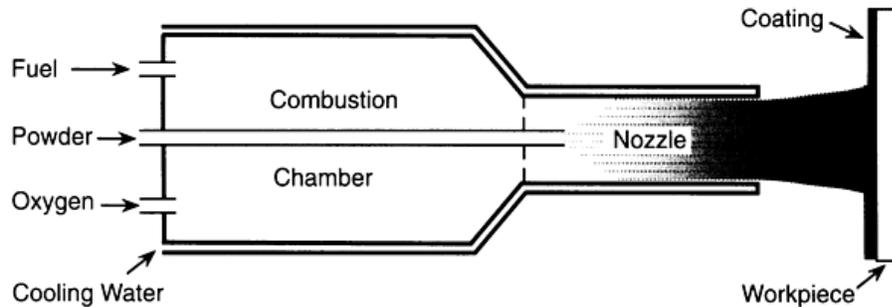
Spray térmico (Proyección térmica) es un término para un grupo de procesos en el cual los materiales metálicos, cerámicos, y algunos materiales poliméricos en la forma de polvos, alambres, o varilla alimentan a una antorcha o pistola la cual los calienta cercanamente o por encima del punto de fusión. Las gotas fundidas resultantes son aceleradas a una corriente de gas y se proyectan contra la superficie que se desea recubrir (sustrato). Estas gotitas fluyen en partículas laminares delgadas que se depositan en la superficie. El espesor del recubrimiento se genera en múltiples pasadas del dispositivo de revestimiento. En la actualidad existen distintos procesos de proyección térmica como son:

- Proyección de Polvos mediante Flama (PFS)
- Proyección de cable mediante Flama (WFS)
- Proyección de Varilla Cerámica (CRS)
- Arco Eléctrico de doble Cable (TWEA)
- Plasma de Arco No Transferido (NTAP)
- Pistola de detonación (DG)
- Súper Pistola D (SDG)
- Proyección térmica de alta velocidad con combustible oxígeno (High-velocity oxyfuel) o HVOF

En las técnicas antes mencionadas existe una técnica de proyección térmica la cual es la más avanzada de estas y la que está reemplazando las técnicas de esta familia. Sí, nos referimos a la técnica de Proyección térmica de alta velocidad con combustible Oxígeno (High-velocity oxyfuel) o HVOF por sus siglas en inglés.

### 1.4.3 Proyección térmica de alta velocidad con combustible oxígeno HVOF

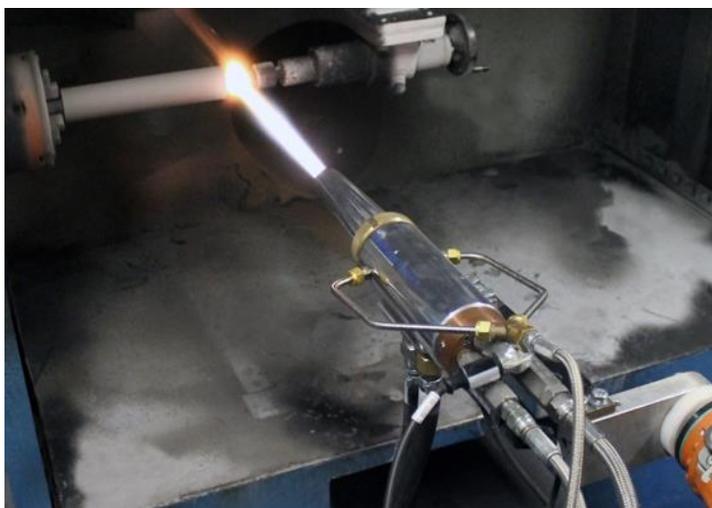
Como se muestra en la Figura 9, un diagrama de un dispositivo de HVOF y su principio de funcionamiento, en el cual el combustible, (propano, propileno, MAPP, o hidrogeno) se mezcla con oxígeno y se quema en una cámara. En algunos casos el queroseno líquido puede ser utilizado como combustible y aire como oxidante. El producto de la combustión es acelerado a través de la boquilla alcanzando velocidades supersónicas. El polvo para depositar se alimenta al flujo de gas, se funde parcial o totalmente y alcanza velocidades de hasta 500m/s. Este flujo es dirigido a la superficie del sustrato.



**Figura 9.-** Funcionamiento del proceso de Proyección Térmica de Alta Velocidad (HVOF).<sup>53</sup>

Con el equipo apropiado, los parámetros de funcionamiento, y la elección del polvo, los recubrimientos resultantes tienen muy buenas propiedades mecánicas, así como una gran fuerza de unión de hasta 69 MPa, Además, este cambia la conductividad de los metales de sustrato y se endurece el mismo, por no mencionar el desgaste de construcción y resistencia a la corrosión, alta densidad, poca porosidad y bajos esfuerzos residuales de tracción o compresión, pudiendo lograr recubrimientos de espesores de hasta 12mm.<sup>51,52,53</sup>

La técnica de HVOF se emplea para depositar recubrimientos resistentes a la corrosión y al desgaste, en su mayoría recubrimientos cerámicos y metálicos. Las aplicaciones de estos recubrimientos producidos por esta técnica se pueden emplear en materiales de Carburo de Tungsteno-Cobalto como se ve en la Figura 10, para componentes de turbinas, aleaciones de cobalto resistentes al desgaste, recubrimientos de alúmina, cobre y cromo para rollos de impresión, etc. El campo de aplicación de esta técnica se está expandiendo.<sup>51</sup>



**Figura 10.-** HVOF Metalización Metjet 4L rociando recubrimiento de carburo de tungsteno.<sup>51</sup>

#### **1.4.4 Proceso de comparación**

Una comparación de algunas de las características de los principales procesos de proyección térmica se da en la Tabla 4.

#### **1.4.5 Deposición Química de Vapor**

La deposición química de vapor (CVD) es un proceso versátil para depositar capas de casi cualquier metal, así como elementos no metálicos, tales como el Carbono (C) y el Silicio (Si). Los compuestos como carburos, nitruros, óxidos, compuestos intermetálicos y muchos otros también pueden ser depositados. Esta tecnología se ha vuelto muy importante en estas aplicaciones:

- Semiconductores y componentes electrónicos
- Revestimientos sobre herramientas, rodamientos, para evitar el desgaste
- Piezas monolíticas, polvos ultrafinos, fibras de alta resistencia.

##### **1.4.5.1 Principios de la Deposición Química de Vapor**

Este proceso se puede definir como la deposición de un sólido en una superficie calentada a través de una reacción química de la fase vapor o gas. Las especies de vapor son átomos o moléculas. Otras técnicas en fase vapor para la deposición, están la evaporización al alto vacío, pulverización catódica, sedimentación iónica, haz iónico de arco, implantación de iones. Aunque estos procesos no se basan en una reacción química en la fase de gas para formar el producto a ser depositado.<sup>52</sup>

**Tabla 4.-** Principales procesos típicos de Proyección Térmica.<sup>54</sup>

Proceso*	Forma del recubrimiento	Fuente de calor	Temp. de flama °C	Velocidad de gas (m/s)	% Porosidad	Adherencia MPa
<b>Plasma Spray</b>	Polvo	Flama de plasma	12000–16000	500–600	2 a 5	40–70
<b>WAS</b>	cable	Arco eléctrico	5000–6000	<300	5 a 10	28–41
<b>WFS</b>	cable	Oxígeno	3000	<300	5 a 10	14–24
<b>HVOF</b>	polvo	Oxígeno Gaseoso	3200	1200	1 a 2	>70
<b>HP-HVOF</b>	polvo	Oxígeno Líquido	3200	1400	<1	>70

Nota: \*Siglas en inglés para los diferentes tipos de proyección térmica

#### 1.4.5.2 Reacciones de la Deposición Química de Vapor

Las numerosas reacciones usadas por esta técnica incluyen descomposición térmica (Pylorisis), reducción, hidrolisis, oxidación, carburación y nitruración. Estas reacciones pueden presentarse solas o combinadas. Estas reacciones son controladas por estos factores:

1. Termodinámica, transporte de masa, y consideraciones cinéticas
2. Química de la reacción
3. Procesamiento de parámetros como temperatura, presión y actividad química.

#### 1.4.5.3 Proceso y equipamiento CVD

Como todas las reacciones químicas, las reacciones en este proceso CVD requieren energía de activación para continuar. Esta energía puede obtenerse por varios métodos. Activación térmica es el proceso tradicional y el mayor método para la deposición de cerámicas y metales.

#### 1.4.5.4 Proceso activación térmica CVD

Esta reacción es activada por alta temperatura (> 900°C). Un típico dispositivo térmico CVD como podemos ver en la Figura 11, consiste en tres componentes interrelacionados, el sistema de suplemento de gas – reaccionante; la cámara de deposición o reactor, y el sistema de escape. También existe un cuarto componente

usado muy a menudo es un (Bucle cerrado), monitor para control de proceso, disponible en una computadora.<sup>52</sup>

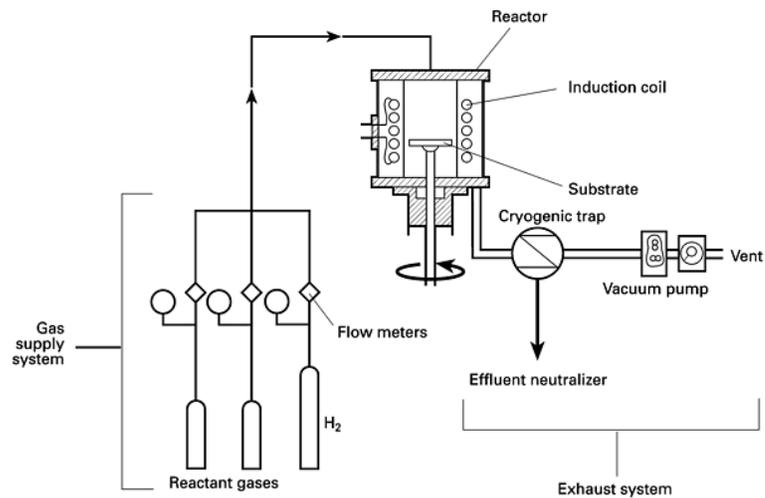


Figura 11.- Diagrama de funcionamiento de un Reactor Térmico CVD.<sup>52</sup>

#### 1.4.5.5 Proceso de activación Plasma CVD

Este método de activación opera a menor temperatura que el anterior. La reacción ocurre por medio de un plasma a temperaturas que van desde 300°C y 700°C. Este proceso fue desarrollado porque la alta temperatura de deposición que el proceso de activación térmica CVD operaba imposibilitaba el uso de muchos sustratos, por el bajo punto de fusión de los metales. El proceso de Activación Plasma CVD, la expansión térmica es reducida, y la sensibilidad a la temperatura de los sustratos permite su recubrimiento. La Tabla 5 compara la temperatura de deposición para estos dos procesos, tanto el Térmico CVD y Plasma CVD para distintos recubrimientos.<sup>55</sup>

Tabla 5.- Temperaturas de Deposición Típica tanto para Térmica y Plasma (CVD).<sup>55</sup>

Material	Temperatura de deposición			
	Térmico CVD		Plasma CVD	
	°C	°F	°C	°F
<b>Carburos, nitruros, óxidos</b>				
<b>Nitruro de Silicio</b>	900	1650	300	570
<b>Dióxido de Silicio</b>	800–1100	1470–2010	300	570
<b>Carburo de Titanio</b>	900–1100	1650–2010	500	930
<b>Nitruro de Titanio</b>	900–1100	1650–2010	500	930
<b>Carburo de Tungsteno</b>	1000	1830	325–525	615–975

### 1.4.5.6 Proceso de activación Laser CVD

Otros dos métodos de activación basados en la utilización de laser han sido desarrollados recientemente a mediados de los 90's, los cuales son el método de Laser Térmico mostrado en la Figura 12a, en donde el mecanismo funciona cuando los contactos de esta energía y de este modo calientan y absorben el sustrato. Se muestra deposición de una delgada franja moviendo un haz láser linealmente a través del sustrato y el Foto-Laser CVD como se ve en la Figura 12b, en donde la reacción es inducida por una luz UV, donde los fotones poseen energía suficiente para romper los enlaces químicos. Aún están en fase experimental, pero cuentan con un gran potencial de desarrollo, en áreas especializadas. Los materiales depositados pueden ser óxidos, nitruros, tungstenos, aluminios y otros.<sup>53</sup>

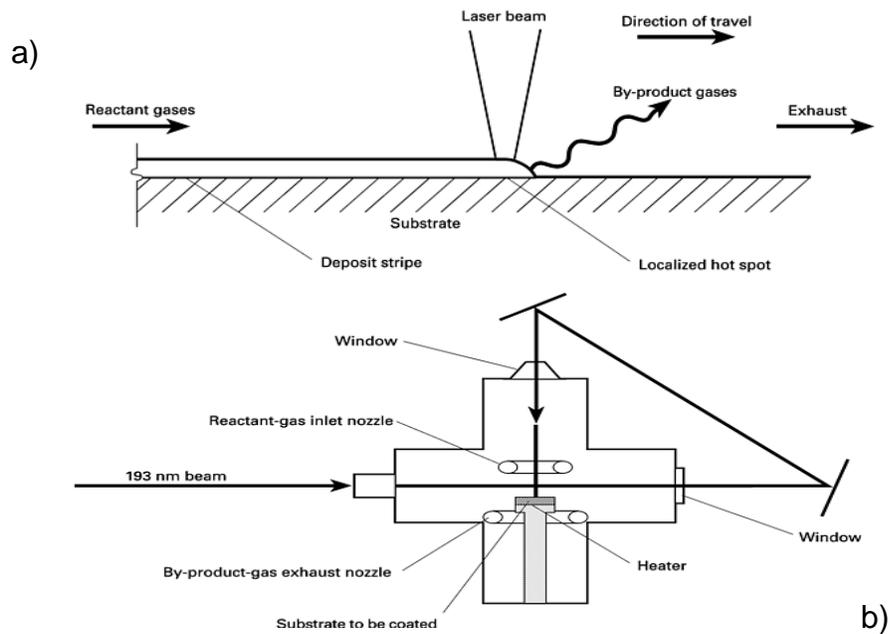


Figura 12.- a) Mecanismo Térmico-Laser (CVD) b) Dispositivo Foto-Laser (CVD).<sup>53</sup>

### 1.4.5.7 Reacciones y Materiales típicos por Deposición Química de Vapor

Una gran variedad de materiales pueden ser producidos por este tipo de deposición química CVD, pero como se menciona anteriormente, solo los más importantes de estos relacionados con su dureza, propiedades tribológicas y recubrimientos de alta temperatura, son revisados en este apartado. En cuanto a la deposición de cerámicas usualmente están involucradas dióxido de titanio, carburo de boro, carburo de silicio, carburo de titanio, nitruro de boro, nitruro de silicio, nitruro de titanio y alúmina.<sup>54,55</sup>

Pero solo revisaremos las reacciones resultantes de algunos de ellos:

- Carburo de silicio. Estos recubrimientos y sus múltiples formas libres son aplicaciones muy importantes del proceso de CVD. La reacción común es en su descomposición de Metil-Triclorosilano (MTS), ver Ecuación 5;



- Nitruro de silicio es depositado por la reacción de Silicio Tetracloruro con Amoniac, ver Ecuación 6;



- Alúmina tiene una reacción para la deposición y esta es la Hidrolisis de aluminio tricloruro, ver Ecuación 7;



#### 1.4.5.8 Ventajas y desventajas de la Deposición Química de Vapor (CVD)

El proceso de CVD tiene muchas ventajas que a menudo nos hacen elegir este método cuando producimos recubrimientos de alta temperatura, tribológicos, alta dureza y con estructuras libres.

Ventajas:

- Los materiales refractarios pueden ser depositados a temperaturas cercanas al punto de fusión o temperaturas de sinterizado.
- La orientación de los granos, así como su tamaño pueden ser controlados.
- Su procesamiento a presión atmosférica es posible.
- Buen enlace al sustrato es obtenido

Desventajas:

- Sus aplicaciones por su alta temperatura que es la óptima de este método está limitado a los sustratos en su mayoría metálicos.
- Toxicidad de las reacciones requieren de un sistema aislado

- Demasiadas reacciones emanan de los sólidos pudiendo ser tóxicos y corrosivos aumentando costos de seguridad.
- Se requiere de alta energía lo que aumenta costos
- La eficiencia es baja aumentando costos

#### **1.4.6 Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma (PECVD)**

Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) también conocida como plasma asistido por CVD (Deposición Química de Vapor) es una técnica importante usada para la deposición de películas delgadas de una gran variedad de materiales tanto cristalinos, como no cristalinos. Algunos ejemplos de películas que son comúnmente depositadas usando este proceso de (PECVD) son materiales no cristalinos como óxidos, nitruros, y oxinitruros de silicio, y materiales cristalinos como son silicio policristalino, silicio epitaxial y metales refractarios. La técnica de (PECVD) es un proceso crítico para la fabricación de modernos dispositivos de silicio. También es usada en la deposición de recubrimientos ópticos y otros compuestos cristalinos como nitruro de titanio en recubrimientos para herramientas de corte. <sup>56</sup>

Existen dos métodos para la deposición de películas para circuitos integrados (IC), y estas son la técnica de Deposición Química de Vapor a Presión Atmosférica Térmicamente Accionada y la deposición química de vapor de baja presión (APCVD y LPCVD, respectivamente) <sup>56</sup> sin embargo, las temperaturas de deposición en un proceso CVD impulsado térmicamente pueden ser muy altos (Por ejemplo, 700°C a 900°C, por LPCVD deposición de nitruro de silicio), por lo tanto son perjudiciales para los dispositivos de silicio modernos. El Proceso de PECVD hace que sea posible reducir la temperatura de deposición de manera significativa (de 250°C–300°C, por PECVD de nitruro de silicio).

Algunas de las ventajas de PECVD son que:

- Las películas pueden ser depositadas sobre sustratos que serían inestables a temperaturas más altas (capas dieléctricas intermetálicas depositadas sobre el aluminio o la encapsulación de circuitos integrados).
- Deposición de películas de menor temperatura en circuitos microelectrónicos permite un control preciso de la migración dopante. Las dimensiones de los

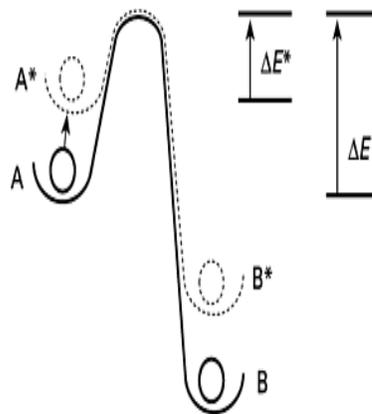
dispositivos microelectrónicos modernos son cada vez más pequeñas, lo que aumenta la importancia de este control.<sup>56</sup>

#### **1.4.6.1 Descripción del Proceso de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma**

En este proceso PECVD, los precursores gaseosos se someten más comúnmente a los campos eléctricos variables en el tiempo de las frecuencias en la gama de 50 kHz a 13,5 MHz. Otros diseños, utilizan frecuencias de microondas. El campo eléctrico inicialmente reacciona principalmente con los electrones libres presentes en el gas. Aunque el campo eléctrico también reacciona con los iones, estas especies se mantienen inicialmente sin afectación debido a su mayor masa. Los electrones experimentan colisiones elásticas e inelásticas con las moléculas de gas, pero los electrones no pierden mucha energía durante las colisiones elásticas, ya que son mucho más ligeros que las moléculas de gas. La pérdida de energía electrónica durante las colisiones inelásticas con las moléculas de gas se produce sólo si los electrones, acelerados por el campo eléctrico, adquieren energía que es mayor que las energías de umbral de excitación e ionización de una especie en particular de gas (por ejemplo, 11.56 eV para la excitación y 15.8 eV para la ionización de argón)<sup>57</sup>. Las colisiones inelásticas entre estos electrones energéticos y moléculas de gas generan especies altamente reactivas tales como neutrales excitadas, radicales libres e iones, así como más electrones.

Por este mecanismo, la energía de los electrones se utiliza para crear especies reactivas y con carga, mientras que la temperatura del gas no aumenta sustancialmente. Sólo una fracción de las especies precursoras en la fase de gas se someten a electrones de ionización de impacto y de excitación, generando de ese modo las especies reactivas. Estos tienen una baja barrera de energía de física y química y por consiguiente reaccionan a temperaturas más bajas. Estas especies reactivas conducen a temperaturas de deposición más bajas y velocidades de deposición más altas que los que permite solamente el proceso de deposición térmicamente CVD conducido. La Figura 13 muestra un diagrama de energía de activación accionado térmicamente que muestra la línea continua y discontinua, así

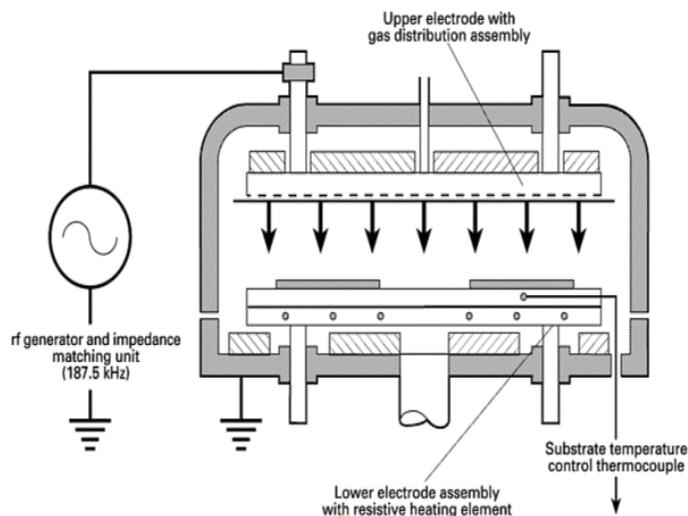
como reacciones en este tipo de deposición PECVD, pudiendo observar un estado de energía inicial y final, A y B respectivamente.<sup>58</sup>



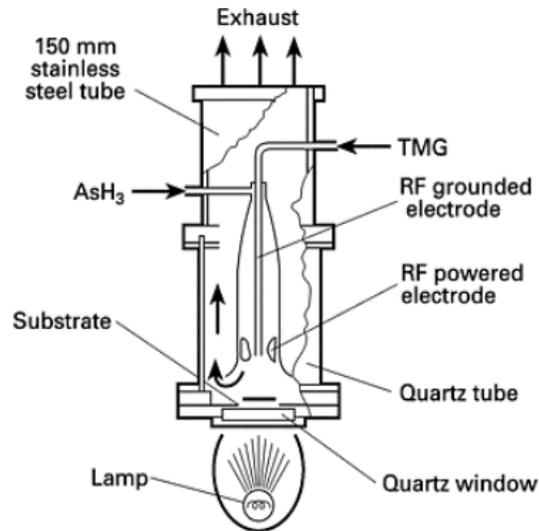
**Figura 13.-** Diagrama de energía de activación; A \*, B \* D \* E, correspondientes a los parámetros para el PECVD.<sup>58</sup>

#### 1.4.6.2 Tipos de Sistemas de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma

En los reactores con sistemas PECVD pueden ser del tipo de pared caliente (hot-wall type), en el que las paredes del reactor, el sustrato, y los gases reactivos están a la misma temperatura, o tipo de pared fría (cold-wall type), como se observa en la Figura 14, en el que sólo el sustrato es calentado a la Temperatura deseada. Estos reactores pueden ser de tipo plasma directa o remota, la Figura 15 se observa, donde se ocurre la generación de plasma y lo que está acoplado a este.<sup>58</sup>

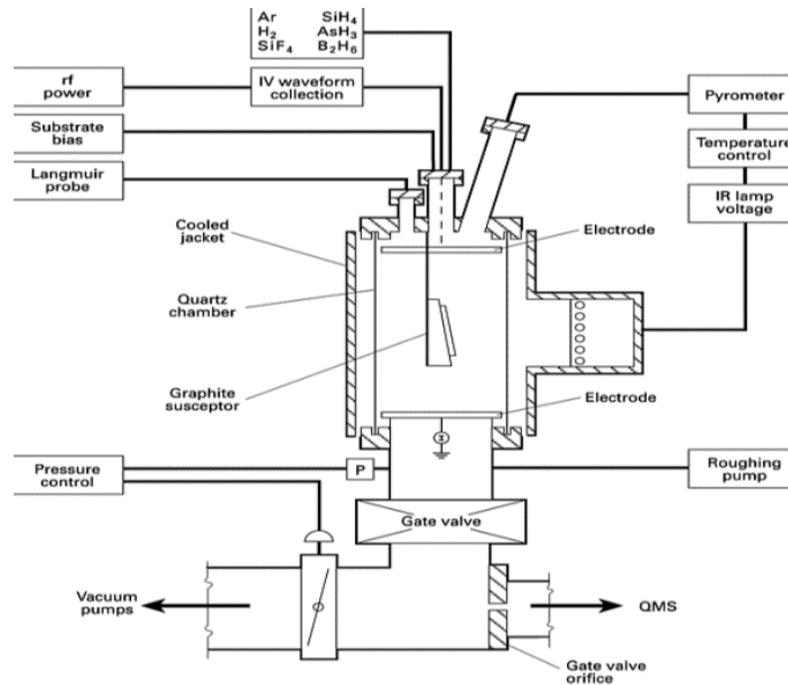


**Figura 14.-** Esquema de un reactor de pared fría de plasma directo, (direct plasma cold-wall reactor).<sup>58</sup>



**Figura 15.-** Esquema de un reactor PECVD remoto para depositar películas de semiconductores compuestos (Remote PECVD System).<sup>58</sup>

En la Figura 16 podemos apreciar un reactor PECVD y todos los componentes que lo forman como la fuente de poder, control de presiones, atmosferas, temperaturas, la cámara, la bomba de vacío, y hasta un espectrómetro SGC, etc. Este en particular se utiliza para la deposición de películas de silicio epitaxial.<sup>58</sup>



**Figura 16.-** Reactor PECV para la deposición de películas de silicio epitaxial. Y el espectrómetro de masas de cuádruple (SGC).<sup>58</sup>

#### **1.4.7 Deposición de Vapor Física PVD**

Las propiedades de las películas depositadas dependen del material que se deposita, la química de la superficie de sustrato y la morfología, el proceso de preparación de la superficie, y los detalles del proceso de deposición y los parámetros de deposición. El origen de las propiedades únicas de deposición física de vapor (PVD) para películas delgadas puede ser comprendido por la comprensión del proceso de formación de película.<sup>59</sup>

La formación de una superficie de ingeniería útil y comercialmente atractiva usando cualquier procedimiento de PVD (deposición al vacío, deposición por bombardeo iónico, o la implantación iónica) consta de varias etapas:

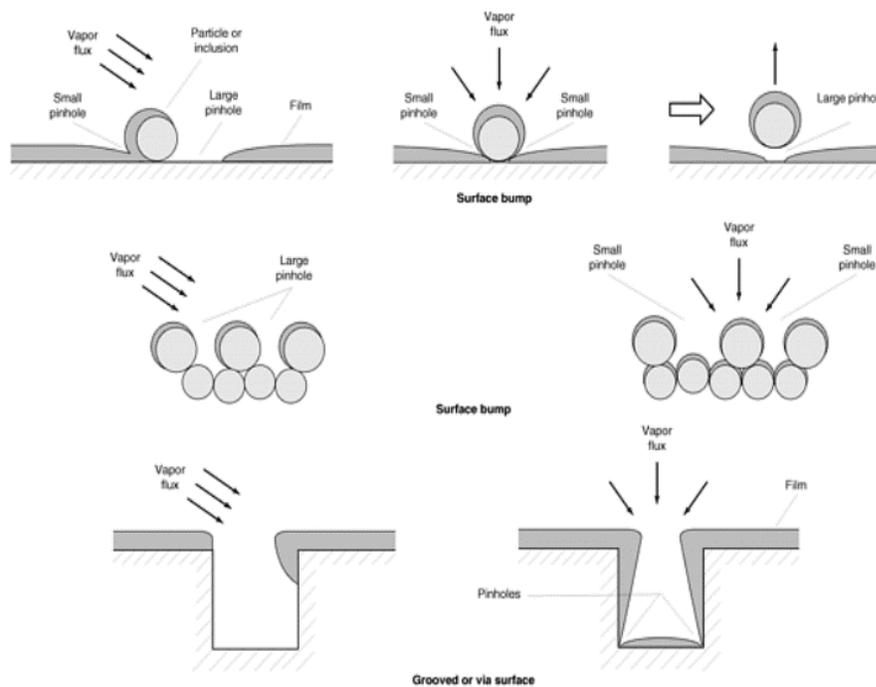
1. Elección del sustrato ("superficie real") y el desarrollo de un proceso de preparación de la superficie apropiada.
2. La selección del material (s) de película para producir las propiedades superficiales requeridas.
3. Elección del proceso de PVD para proporcionar propiedades reproducibles, la compatibilidad con el procesamiento posterior, y la estabilidad a largo plazo.
4. Desarrollo de los parámetros del proceso de fabricación, los límites de los parámetros y las técnicas de vigilancia / control.
5. Desarrollo de técnicas de caracterización adecuados para determinar las propiedades de la película y la estabilidad del producto.
6. Creación de especificaciones escritas e instrucciones de proceso de fabricación para cubrir el material de sustrato, preparación de la superficie, proceso de deposición, y los procedimientos de caracterización.

#### **1.4.8 Superficies Tecnológicas (Reales)**

Las superficies tecnológicas o superficies de ingeniería son términos que se utilizan para describir las superficies reales de los materiales de ingeniería. Estas capas, junto con el material a granel subyacente, son el verdadero sustrato que debe ser alterado para producir las propiedades de superficie deseadas.

La superficie real, difiere químicamente del material a granel por tener capas superficiales de material reaccionado, tales como óxidos e hidrocarburos. La química de la superficie, morfología y propiedades mecánicas de la superficie real puede ser muy importante para el proceso de la formación de la película y su adherencia.

El material a granel subyacente puede ser importante para el rendimiento de la superficie. Por ejemplo, un revestimiento de desgaste sobre un sustrato blando no funcionará bien si, bajo carga, que se fractura por la deformación del sustrato subyacente. Además, la buena adhesión de la película no se puede obtener cuando la superficie del sustrato es mecánicamente débil, porque el fracaso se puede producir en el material cerca de la superficie. El material a granel puede influir en la preparación de la superficie y el proceso de deposición por desgasificación continua y (outdiffusion) de los componentes internos. Figura 17 muestra la morfología de la superficie y la contaminación por partículas sobre la cobertura de la superficie y la formación del agujero de alfiler. La cuál puede afectar el ángulo de incidencia del flujo de Adatom, que tiene un gran efecto en el desarrollo de la morfología columnar en películas depositadas atomísticamente.<sup>59</sup>



**Figura 17.-** Efectos de la morfología de la superficie sobre la formación del agujero de alfiler.<sup>59</sup>

#### **1.4.9 Crecimiento de Película Atomística**

Se produce cuando ocurre la condensación de átomos (Adatoms) sobre una superficie.

Las etapas de formación de la película son:

1. La vaporización del material (Adatoms) para ser depositado
2. Transporte del material al sustrato
3. La condensación y la nucleación de los Adatoms
4. El crecimiento de los núcleos
5. Interfaz de formación
6. El crecimiento de la película - nucleación y la reacción con el material previamente depositado
7. Cambios en la estructura durante el proceso de deposición - Película e Interface
8. Cambios después de la deposición debidos a tratamientos, exposición al ambiente, etapas avanzadas de procesamiento, cambios en el almacenamiento, y cambios en el servicio

#### **1.4.10 Deposición al Vacío, Evaporación Reactiva, y Evaporación de Gas**

Deposición al vacío, es un proceso de deposición física de vapor (PVD) en el que los átomos o moléculas de una fuente de vaporización alcanzan el sustrato sin colisionar con las moléculas de gas residual. La fuente de vaporización es la que vaporiza materiales por medios térmicos (es decir, la evaporación o sublimación), pero otras fuentes de vapor se pueden utilizar. Una ventaja de este tipo de disposición es que las películas de una variedad de materiales pueden ser depositados a tasas altas sobre grandes áreas en una forma muy pura.

Una desventaja o limitación es que las películas no tienen propiedades óptimas y hay pocos parámetros de deposición que se pueden modificar para mejorar las propiedades de la película.<sup>60</sup>



### 1.4.13 Presión de equilibrio de vapor

La presión de vapor de equilibrio de un material se define como la presión de vapor del material en equilibrio con la superficie sólida o líquida. En el equilibrio, ya que muchos átomos vuelven a la superficie. La presión de vapor se mide por el uso de una célula Knudsen, que consiste en un volumen cerrado con un pequeño orificio de conductancia conocida. Cuando el recipiente se mantiene a una temperatura constante del material que escapa a través del orificio depende de la diferencia de presión. En un ambiente de vacío y conociendo la velocidad del material escapar, la presión de vapor de equilibrio en el recipiente se puede calcular.

Las presiones de vapor de los elementos han sido presentadas en forma tabular y gráfica. La célula de Knudsen se utiliza a menudo como una fuente de haz molecular epitaxial, donde la velocidad de deposición puede ser cuidadosamente controlada mediante el control de la temperatura de la fuente o interrumpiendo mecánicamente el haz. La Figura 19, muestra la presión de vapor de los materiales seleccionados como una función de la temperatura. Tenga en cuenta que las pendientes de las curvas de presión de vapor son fuertemente dependientes de la temperatura (alrededor de 13 MPa / 100°C para el cadmio y el 13 MPa / 250°C durante tungsteno).<sup>62</sup>

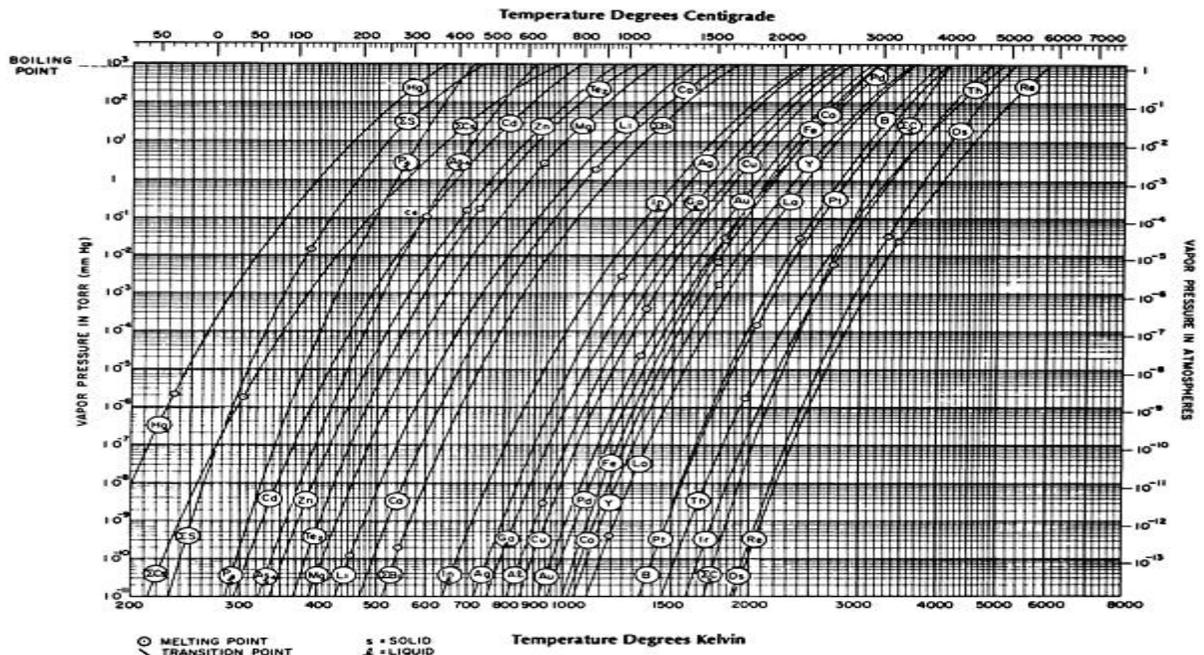


Figura 19.- Curvas de presión de vapor de los elementos.<sup>62</sup>

#### 1.4.14 Tasa de Vaporización (Velocidad)

Un material vaporizado libremente de una superficie ocurre cuando el material vaporizado sale de la superficie sin colisiones por encima de la superficie. La tasa de vaporización superficie libre,  $dN / dt$  (en  $s^{-1}$ ) es proporcional a la presión de vapor y está dada por la Ecuación 8 de vaporización Hertz-Knudsen donde:

$$DN/dt = C (2\pi mkT)^{-1/2} (p^* - p) \quad \text{Ecuación 8}$$

$DN / dt$  = número de evaporación átomos por  $cm^2$  de área de superficie por segundo,

$C$  = constante que depende de los grados de libertad de rotación en el líquido y el vapor.

$p^*$  = presión de vapor del material a la temperatura  $T$

$p$  = presión hidrostática del vapor por encima de la superficie

$k$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura absoluta

$M$  = es la masa de la especie vaporizados.

La tasa de vaporización máximo es cuando  $p = 0$  y  $C = 1$ . La velocidad de vaporización real será de un tercio a la décima parte de este tipo máximo debido a colisiones en el vapor por encima de la superficie (es decir,  $p > 0$  y  $C$  diferente 1), contaminación de la superficie, y otros efectos. La Figura 20 muestra algunos regímenes de vaporización máxima calculada.<sup>63</sup>

### 1.5 Distribución del flujo de vapor en la vaporización

Debido a bajas tasas de vaporización, la distribución de flujo puede ser descrita por una distribución de coseno. Sin colisiones en la fase de gas, el material se desplaza en línea recta entre la fuente y el sustrato. El material de unos puntos de depósito de una superficie con una distancia y orientación sustrato, dada por la ecuación de distribución de la deposición del coseno, ver Ecuación 9:

$$dm/dA = (E/\pi r^2) \cos\theta \cos j$$

Ecuación 9

Dónde:

$dm / dA$  es la masa por unidad de superficie.

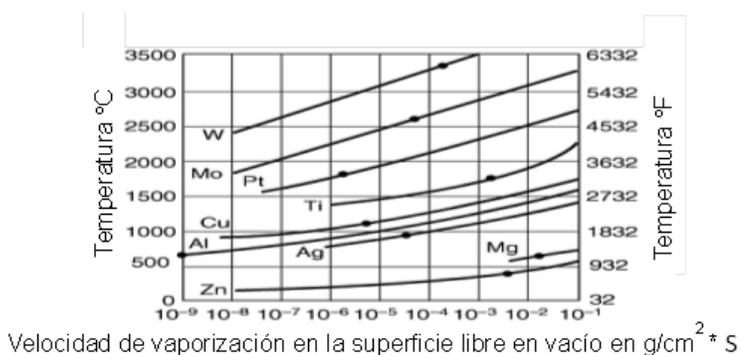
$E$  es la masa total evaporado.

$r$  es la distancia de la fuente al sustrato.

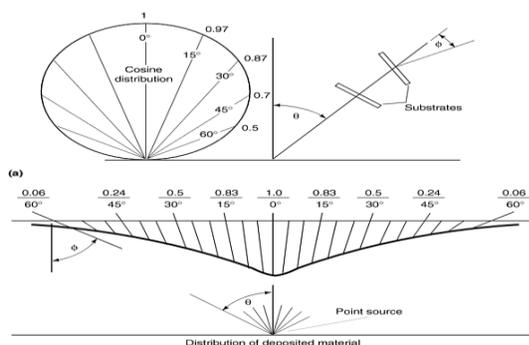
$\theta$  es el ángulo de la normal a la superficie de vaporización.

$j$  es el ángulo de la línea de la fuente-sustrato.

La Figura 21 muestra la distribución de átomos de vaporizados de una fuente puntual y la distribución del espesor de la película formada en una superficie plana por encima de la fuente a partir de la ecuación de la distribución de la deposición de coseno.



**Figura 20.-** Puntos de temperatura frente a la velocidad de vaporización superficial libre en un vacío para los elementos seleccionados.<sup>63</sup>



**Figura 21.-** Distribución de flujo por encima de una fuente puntual, basada en la ecuación 7 (A) Distribución de átomos vaporizados (B) distribución del espesor de la película formada sobre la superficie plana por encima de la fuente.<sup>63</sup>

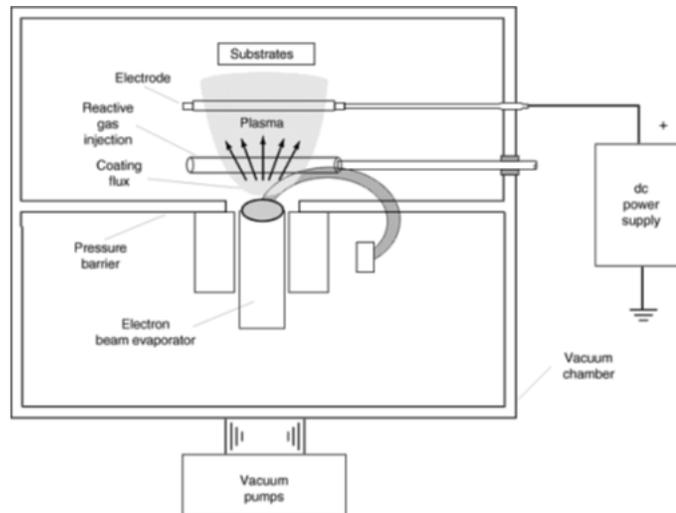
### **1.5.1 Evaporación Reactiva**

La deposición reactiva, en la que se vaporizan los componentes elementales del compuesto y co-depositados, o en el que el material depositado reacciona con un ambiente gaseoso reactivo en la superficie de la película de depósito. La mayor deposición reactiva implica una especie condensable (titanio, zirconio, o aluminio) y una especie gaseosa ( $O_2$ ,  $N_2$ ), aunque algunos compuestos de dos o más especies condensables pueden ser depositados (titanio y carbono). Al depositar dos especies reactivas, la obtención de la composición correcta es a menudo difícil, ya que los flujos relativos deben ser cuidadosamente controladas y en general la temperatura del sustrato debe ser alta para asegurar la reacción (TiC de titanio más de carbono).

En la evaporación reactiva el gas reactivo está en su estado natural. Esta técnica requiere generalmente que haya muchas moléculas de gas más reactivos en contacto con la película a depositar que se necesita para formar el compuesto, debido a que el coeficiente de reacción es generalmente mucho menor que uno.<sup>64</sup>

### **1.5.2 Evaporación Reactiva Activada**

Si el gas reactivo es activado mediante la formación de nuevas especies moleculares (iones, radicales y especies excitadas), la deposición reactiva se denomina evaporación reactiva activada (ARE). Debido a que se activa el gas reactivo, la densidad del gas necesario para la reacción es menor que la necesaria para la evaporación reactiva. Como se aprecia en la Figura 22, el gas reactivo puede ser activado por un plasma, la descomposición térmica, foto absorción, o algún otro medio. El uso de haces atómicos o radicales del gas reactivo, dirigido hacia el material de depósito durante la deposición, permite la deposición reactiva se lleve a cabo a una presión relativamente baja cámara. Un ejemplo de evaporación reactiva activada que no utiliza un plasma es la deposición de una capa delgada de nitruro de titanio para reducir la emisión de electrones secundarios, por evaporación de titanio en amoniaco donde el amoniaco se descompone por el filamento caliente de evaporación para proporcionar radicales reactivas de nitrógeno.<sup>64</sup>



**Figura 22.-** Esquema del proceso de evaporación reactiva activado usando una pistola de haz de electrones como una evaporación.<sup>64</sup>

En la evaporación reactiva, la interfaz se puede clasificar mediante el control de la disponibilidad de gas reactivo. En la deposición de nitruro de titanio, el material puede ser clasificado a partir de titanio para nitruro de titanio mediante el control de la disponibilidad de nitrógeno. La evaporación reactiva se puede utilizar para formar compuestos cuando la evaporación es otro compuesto.

### 1.5.3 La Evaporación de Gas y Partículas Ultrafinas

La nucleación en fase de vapor ocurre en una nube de vapor denso por colisiones multicuerpo. La nucleación se realiza haciendo pasar los átomos a ser nucleados a través de un gas para proporcionar las colisiones necesarias y de enfriamiento para la nucleación.

Las partículas tienen tamaños de 1 a 100nm y se denominan partículas Ultrafinas o clusters Ultrafinas. El proceso de formación de las partículas se denomina Evaporación de Gas. La distribución de tamaño y tamaño de las partículas depende de la densidad del gas, la especie de gas, la velocidad de evaporación, y la geometría del sistema. Cuando estas partículas se depositan sobre una superficie de la película resultante es muy porosa y puede ser usado como una trampa de radiación óptica; por ejemplo, películas bolométricas de radiación infrarroja, película de germanio revestimientos absorbedores solares "oro negro" y bajas superficies secundarias de emisión de electrones.<sup>65</sup>

#### **1.5.4 Equipos de proceso de evaporación**

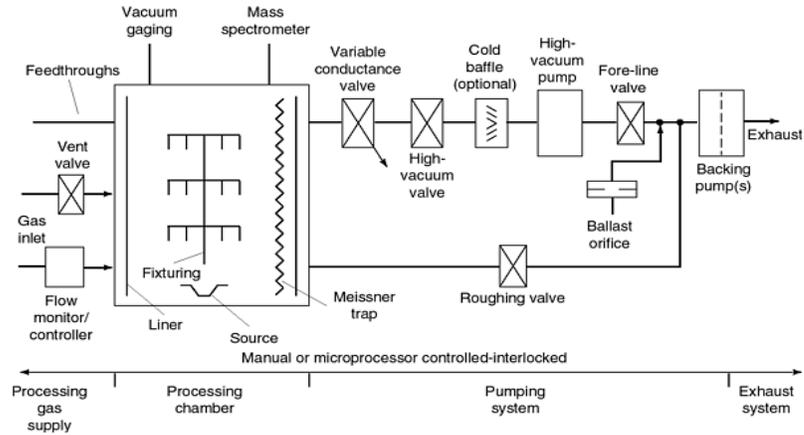
La función primaria del sistema de vacío asociado con el procesamiento de la evaporación es para reducir los gases y vapores residuales de contaminación a un nivel aceptable. Las fuentes potenciales de los gases y vapores en la cámara de procesamiento y sistemas relacionados incluyen:

- Gases atmosféricos residuales y vapores
- La desorción de las superficies en el vacío (vapor de agua y aceites)
- La desgasificación de materiales en el vacío (vapor de agua y oxígeno)
- La vaporización de materiales de construcción (a altas temperaturas)
- Las fugas de fugas reales y virtuales
- Permeación a través de materiales tales como juntas tóricas de goma
- Desorción, desgasificación, y la vaporización de los accesorios, herramientas, sustratos, y materiales de base deposición introduce en el sistema.

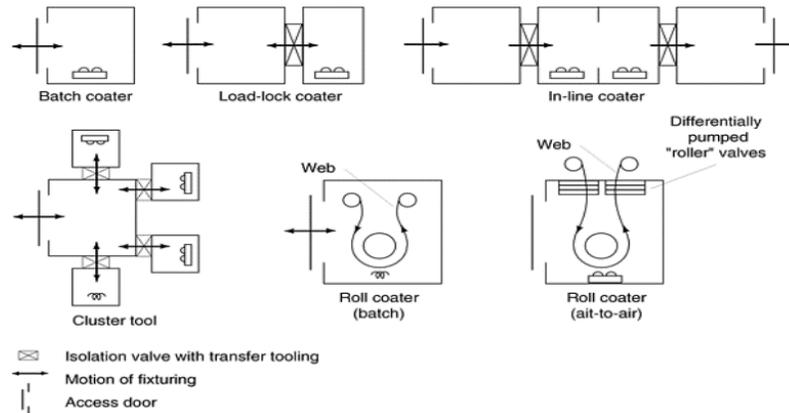
Las especificaciones para el rendimiento del sistema, los procedimientos de deposición, y condiciones de vacío deben establecerse cuando el sistema y los procedimientos producen una pieza de trabajo reproducible con las propiedades deseadas. La Figura 23 muestra un sistema de deposición al vacío en el que se puede utilizar una descarga de plasma para la limpieza de plasma o el proceso de ARE. Existen soluciones de compromiso entre el diseño óptimo para lograr un buen vacío y el sentido práctico de diseño para su procesamiento. Por ejemplo, el procesamiento puede requerir una puerta de acceso grande para que una fijación y los sustratos poder ser montados externamente e instalarlo en la cámara.<sup>65</sup>

#### **1.5.5 Cámara de Procesamiento**

Existen configuraciones de cámara para los sistemas de deposición al vacío, como podemos observar en la Figura 24. El sistema de tipo discontinuo es el más común, pero expone el sistema al aire ambiente con cada deposición, que puede introducir variables de proceso no controladas. Sistemas de bloqueo de carga permiten a la cámara de depósito, que se mantiene en un ambiente más controlado.<sup>65</sup>



**Figura 23.-** Componentes principales de un sistema de deposición al vacío de tipo discontinuo que pueden ser utilizados para el procesamiento de plasma.<sup>65</sup>



**Figura 24.-** Configuraciones de cámara que se emplean en sistemas de deposición de vacío.<sup>65</sup>

### 1.5.6 Proceso de Control y Seguimiento

Para proporcionar un proceso de deposición al vacío reproducible, los principales parámetros de deposición que necesitan ser supervisados y controlados son:

- La presión del gas residual y la composición antes y durante la deposición.
- Las variaciones de la temperatura del sustrato y la temperatura en la superficie del sustrato.
- Tasa de deposición (Velocidad).
- Ángulo de incidencia del flujo depositar.
- La pureza del material de origen.

- Procesamiento previo, tales como preparación de la superficie del sustrato y calefacción.

En el caso de la evaporación reactiva, los siguientes parámetros también deben ser supervisados y controlados:

- Disponibilidad de gases reactivos sobre las superficies del sustrato.
- La activación de gases reactivos.
- Distribución de la densidad del gas en la cámara de procesamiento.<sup>65</sup>

### **1.5.7 Ventajas y limitaciones de los procesos de deposición al vacío**

Ventajas:

- La deposición de línea de visión permite el uso de máscaras para definir el área de deposición.
- Fuentes de grandes áreas se pueden utilizar para algunos materiales (por ejemplo, "hog trough" cilindro-crisoles de aluminio y zinc).
- Las altas tasas de deposición se pueden obtener.
- El Control de la frecuencia de deposición es relativamente fácil.
- El material de la fuente de vaporización puede ser de muchas formas (por ejemplo, trozos, polvo, alambre, virutas, etc.).
- El material de la fuente de vaporización de alta pureza es relativamente barato.
- Las películas de alta pureza se depositan fácilmente a partir de la fuente de material de alta pureza, ya que el ambiente de deposición se puede hacer como no contaminante como se requiera.
- La técnica es relativamente barata en comparación con otras técnicas de PVD.

Limitaciones:

- La deposición de línea de visión da cobertura superficial pobre, por lo que requiere elaborado herramientas y fixturas.
- La línea de visión de deposición evita depósitos uniformes sobre una gran área de superficie menos compleja.
- La deposición de muchas aleaciones y compuestos es difícil.

- Los costos de equipamiento son altos en relación con los de otras técnicas de deposición (por ejemplo, galvanoplastia).
- Se requieren altas cargas de calor radiante durante el procesamiento.
- Material vaporizado se utiliza de forma ineficiente.
- Las propiedades de la película son sub-óptimas (defectos típicos incluyen agujeros, menos de la densidad aparente, la morfología columnar, la alta tensión película residual, y así sucesivamente).
- Pocos parámetros de proceso están disponibles para controlar las propiedades de película.<sup>64</sup>

## **1.6 Deposición Electrolítica**

Este tipo de deposición también llamado electrodeposición es un tratamiento basado en la descarga de cationes metálicos, contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto creando el recubrimiento. Se utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la extensión del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa. Al ser reducidos los cationes precipitan sobre la extensión creando una película fina. El espesor dependerá de varios factores. La electrodeposición se emplea principalmente para adjudicar una capa con una propiedad ansiada (por ejemplo, resistencia a la abrasión y al desgaste, protección frente a la corrosión, la necesidad de lubricación, cualidades estéticas, etc.) a una superficie que de otro modo escasea de esa propiedad. Otra aplicación de la electrodeposición es aumentar el espesor de las piezas desgastadas, mediante el cromo duro.<sup>59</sup>

## **1.7 Deposición mediante la Técnica de Sputtering**

Sputtering (Pulverización catódica) es un proceso (PVD) de vaporización no térmico en el que los átomos de la superficie son expulsados físicamente de una superficie por transferencia de momento, causada por una especie energética de tamaño atómico molecular. La pulverización catódica (Sputtering) utiliza una descarga luminiscente o un haz de iones para generar un flujo de iones incidentes sobre la superficie de un objetivo (Blancos). Estos iones hacen que los átomos, y en ocasiones grupos de átomos, al ser golpeados se desprendan de la superficie del blanco por transferencia impacto o pulverización catódica (Sputtering). Este tipo de deposición se utiliza para

dos aplicaciones principales: por pulverización catódica de ataque químico (Sputter-Etching, o grabado), en la que el objetivo principal es la eliminación de material de la superficie de destino; y la deposición (Sputter Deposition) por bombardeo iónico, en el que los átomos se remueven y bombardean sobre otra superficie, o sustrato, como objetivo principal.<sup>66,67,68</sup>

La aplicación de este último (Sputter-Deposition) trata de los fundamentos de la formación de plasma y de las interacciones en la superficie del blanco se discuten primero, seguido de las diferencias entre bombardeo iónico reactivo y no reactivo, y varios métodos de control de proceso. También se explicarán las técnicas de pulverización catódica más comunes, Sputtering de corriente continua (CC) Sputtering de diodo (DC), Sputtering de Radiofrecuencia (RF), Sputtering de triodo, Sputtering de Magnetron, y una técnica relativamente nueva conocida como pulverización catódica magnetron "desequilibrado". En la Figura 25, se muestra un diagrama del proceso de Sputtering.<sup>66,67</sup>

En comparación con otros métodos de deposición de película delgada, la técnica de Sputtering tiene varias ventajas:

- El uso de una gama ilimitada recursos y materiales (es decir, metales, semiconductores, aislantes, aleaciones y compuestos).
- Las pequeñas variaciones del rendimiento de Sputtering de un material a otro, en comparación con la variación relativa en las velocidades de evaporación a una temperatura dada.
- Facilidad de depósito a baja temperatura de materiales refractarios.
- Eliminación de la emisión de gotitas de la fuente que puede ocurrir en evaporación térmica.
- La ausencia de gotitas, que son comunes en las películas de arco depositado
- Facilidad de la formación de películas de componentes múltiples
- La uniformidad del espesor de la película en grandes áreas
- Alto grado de adhesión de la película
- El medio ambiente de procesamiento

El proceso de Sputtering tiene varias limitaciones:

- Objetivo (fuente) materiales deben ser ordinariamente en forma de lámina o tubo.
- Los índices de depósito son típicamente menos de 300 nm/min
- Los costes de instalación son altos debido al ambiente de vacío requerido.
- El proceso de línea de visión puede no ser adecuado para los componentes tridimensionales.
- La eficiencia energética es baja (70% o más de la energía de entrada se gasta en calefacción de destino).<sup>66,67</sup>

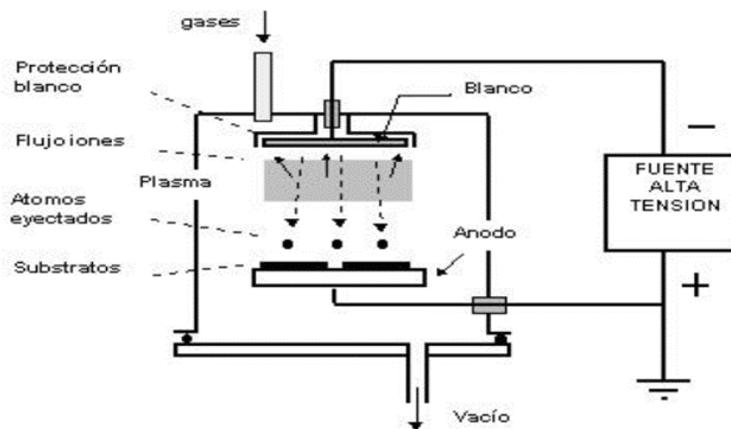


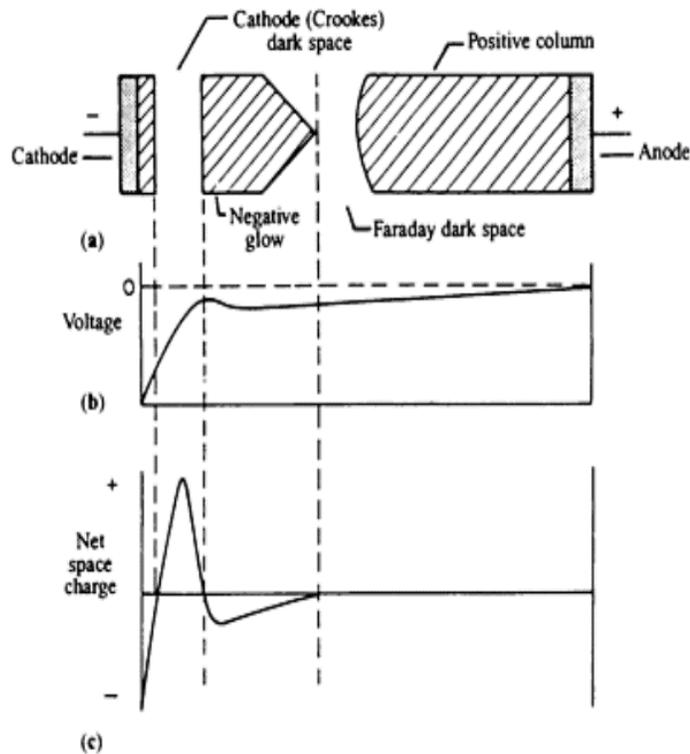
Figura 25.- Esquema general del proceso de Sputtering (Evaporación Catódica).<sup>66,67</sup>

## 1.8 Descarga Luminiscente Sputtering

El caso más sencillo de una descarga luminiscente, la descarga del diodo dc, se ilustra en la Figura 26. En el extremo izquierdo de la Figura 26a está el cátodo y adyacente a ella la región de luminosa de cátodo, y es luminosa debido a la neutralización de iones positivos y negativos en la superficie del cátodo. Al lado de la región del cátodo resplandor está el espacio oscuro del cátodo, a través del cual se deja caer la mayor parte de la tensión Figura 26b, proporcionando la fuerza de aceleración y conducción de los iones en el blanco. El espacio de carga neta Figura 26c también cambia dramáticamente a través del espacio oscuro del cátodo. A la derecha del espacio oscuro del cátodo están el resplandor negativo, el espacio oscuro de Faraday, la columna positiva, y el ánodo, como se muestra en la Figura 26a. Cuando un ion

impacta un cátodo, se genera calor, pero también ocurre el desprendimiento de iones neutrales y átomos, hay una probabilidad de hasta el 10% de emisión de electrones secundarios que son acelerados de regreso por el espacio oscuro hacia la región de resplandor negativo, donde se consume la totalidad de su energía generando iones adicionales a una tasa de hasta 20 iones por electrón.

Estos electrones secundarios son los principales responsables de mantener la descarga (cátodo frío). Para plasmas auto-mantenidos, las regiones más allá del resplandor negativo son menos importantes, en algunas ocasiones el ánodo se puede acercar al cátodo, eliminando la columna positiva y disminuyendo la región de resplandor negativo, sin afectar la característica de la descarga. En esta técnica de Sputtering el sustrato está inmerso en la región de resplandor negativo, un espacio oscuro adicional se formará alrededor del sustrato y el grosor de este espacio, también el tipo de energía de los iones incidentes en la superficie del sustrato se encuentra en el potencial del ánodo o están sesgados externamente en relación al plasma.<sup>69</sup>



**Figura 26.-** Ilustración esquemática de (a) regiones primarias, (b) características de tensión, y (c) cargas de espacio neto.<sup>69</sup>

### **1.8.1 Consideraciones respecto al Blanco**

Gran variedad de interacciones puede ocurrir en la superficie del blanco debido a la incidencia de iones positivos, como se ve en la Tabla 6. Estas interacciones incluyen la liberación de átomos neutros, los átomos ionizados, retrodispersión, emisión de rayos x, la generación de fotones, la emisión de electrones secundarios, y desorción de los átomos de gas de la superficie del blanco.<sup>71,72</sup> En el mismo blanco, otros procesos pueden ocurrir, incluyendo la generación de cascadas de colisión, la creación de defectos puntuales, defectos locales de calefacción, amortización, implantación y formación de compuestos.

### **1.8.2 Plasma generado dentro del equipo Sputtering**

En la composición del plasma, los electrones secundarios causan ionización adicional, manteniendo la descarga. El color de la emisión óptica del plasma es característico del material del blanco, las clases de gas, la presión, la excitación de átomos, y así sucesivamente. Por lo tanto, a menudo es posible detectar la presencia de ciertos componentes en la descarga simplemente mediante el control de las longitudes de onda espectrales, y, por lo tanto, esta característica de descargas luminiscentes se utiliza a menudo en el control de procesos. Uno de los parámetros de Sputtering más importantes es el rendimiento de pulverización catódica, que se define como el número de átomos expulsados desde la superficie del blanco por ion incidente. El rendimiento de la técnica Sputtering es dependiente de las características del blanco, incidencia de iones de energía, la masa de iones, y el ángulo de incidencia, como se muestra en la Tabla 6. Estudios detallados del rendimiento de Sputtering para una gran variedad de materiales se pueden encontrar en la literatura; véase, por ejemplo, Maissel y Wehner. Aunque la variación en el rendimiento de pulverización es tan alta como un orden de magnitud, es considerablemente más baja que las variaciones del tipo que se producen para la evaporación a partir de fuentes de líquido a una temperatura específica, que a menudo son varios órdenes de magnitud.<sup>69,70,71,72</sup>

**Tabla 6.-** Rendimientos del proceso de Sputtering para distintos materiales para iones a una energía de 500 eV.<sup>72</sup>

Elemento	Ion				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
<b>Be</b>	0.24	0.42	0.5	0.48	0.53
<b>C</b>	0.07	-	0.1	0.13	0.17
<b>Al</b>	0.16	0.73	1.1.	0.96	0.82
<b>Si</b>	0.13	0.48	0.5	0.5	0.42
<b>Ti</b>	0.07	0.43	0.5	0.48	0.53
<b>V</b>	0.06	0.48	0.7	0.62	0.63
<b>Cr</b>	0.17	0.99	1.2	1.39	1.43
<b>Mn</b>	-	-	-	1.39	1.43
<b>Fe</b>	0.15	0.88	1.1.	1.07	1
<b>Co</b>	0.13	0.9	1.2.	1.08	1.08
<b>Ni</b>	0.06	1.1.	1.5	1.3	1.22
<b>Cu</b>	0.13	0.9	1.2	1.08	1.08
<b>Ge</b>	0.08	0.68	1.1	1.12	1.04
<b>Y</b>	0.05	0.46	0.7	0.66	0.48
<b>Zr</b>	0.02	0.38	0.7	0.51	0.58
<b>Nb</b>	0.03	0.33	0.6	0.55	0.53
<b>Mo</b>	0.03	0.48	0.8	0.87	0.87
<b>Ru</b>	-	0.57	1.2	1.27	1.2.
<b>Rh</b>	0.06	0.07	1.3	1.43	1.38
<b>Pb</b>	0.13	1.15	2.1.	2.22	2.23
<b>Ag</b>	0.02	1.77	3.1.	3.27	3.32
<b>Sm</b>	0.05	0.69	0.8	1.09	1.28

El proceso de Sputtering se rige principalmente por transferencia de energía, de momento, los efectos de recocido, y la difusión mejorada, que a menudo limita el rendimiento de los objetivos y crea la necesidad de control de procesos.<sup>73</sup> Por ejemplo, los gases tienden a des-absorber bajo la influencia de bombardeo de iones y calefacción. Esta es una consideración importante cuando se utiliza metalurgia de polvos para los blancos que pueden liberar vapor de agua y causar reacciones químicas en la superficie si no es des-gasificado correctamente.

Además, las reacciones químicas de la superficie se producen en presencia de gases reactivos o residuales, tales como nitrógeno, oxígeno, o hidrocarburos y pueden causar la formación de compuestos sobre la superficie del blanco. Estas reacciones disminuyen la velocidad del proceso Sputtering, y la formación de compuestos se intensifica aún más por una baja conductividad térmica del blanco y la velocidad de enfriamiento. Además, los cambios topográficos de la superficie del blanco se pueden producir con el tiempo, particularmente en blancos policristalinos multifase en el que los cristalitas tienen diferentes rendimientos de Sputtering lo que lleva a la formación de cono y la formación de arcos en el objetivo. Es esencial tener en cuenta estas interacciones en la selección y el funcionamiento de los diversos blancos.<sup>74,75,76,77,78,79</sup>

### **1.8.3 Efectos de los Parámetros de Proceso en la Microestructura de las Películas**

La dispersión dentro de la descarga afecta significativamente a la energía con la que los átomos impactan en la superficie de la película y, por lo tanto, la microestructura y las propiedades de la película obtenida por Sputtering. Las energías de los átomos expulsados van desde unas pocas décimas de un voltio de electrones hasta casi la de los iones que inciden en el blanco, pero debido a la intensa dispersión dentro de la descarga, los átomos llegan generalmente en el sustrato con energías de sólo unos pocos electro-voltios. La dispersión también hace que la velocidad de deposición disminuya a medida que aumenta la separación, del blanco al sustrato. Además, la incidencia de la dispersión aumenta con el aumento de la presión del gas, ya que el recorrido libre medio entre colisiones disminuye a medida que se eleva la presión. En la termalización de estos átomos expulsados se produce después de que los átomos eyectados sufren un número suficiente de eventos de pérdida de energía n donde su energía se reduce a la energía térmica de la descarga.

La distancia requerida para termalización depende de la presión, la energía inicial de los átomos, la masa atómica, y varias características del plasma y es típicamente un centímetro o menos.<sup>80</sup>

Dentro de baja presión, las descargas de alta tensión, el recorrido libre medio entre colisiones es largo, y por lo tanto es posible que un número estadísticamente

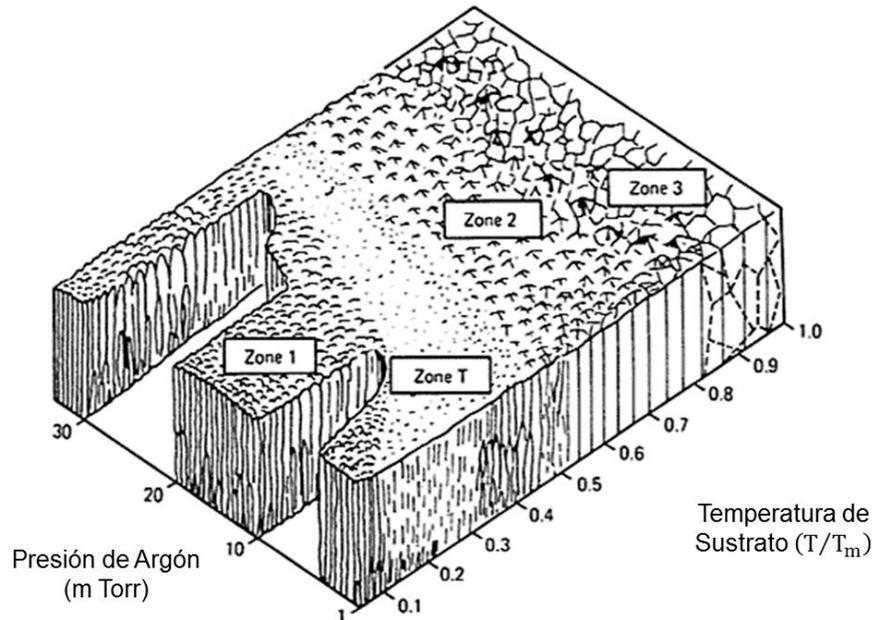
significativo de átomos alcancen el sustrato con energías en exceso de la energía térmica; estos átomos se denominan neutrales energéticos. Estos átomos pueden causar bombardeo adicional de la película en crecimiento; sin embargo, su energía es difícil de determinar y su efecto sobre las propiedades de película no son fáciles de comprender.

Además, el bombardeo de átomos neutrales, la calefacción del sustrato auxiliar y tensiones de polarización negativa del sustrato a menudo se emplean durante la deposición, y estos parámetros también influyen en la microestructura de la película en crecimiento. Thornton y otros han examinado la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de descarga en la microestructura de la película.<sup>81</sup>

El aumento de temperatura del sustrato puede estar asociado con una transición de una disposición columnar abierta (zona I), a una densa formación columnar (zona T), a una segunda microestructura columnar densa (Zona II), y, finalmente, la estructura de grano, a la densa equiaxial (zona III), como se muestra en la Figura 27. Por lo tanto, el aumento de la temperatura de crecimiento hace que la densidad de las películas aumente, mientras que el aumento de la presión produce el efecto contrario.<sup>81</sup> Por supuesto, los cambios en la microestructura con presión están estrechamente relacionados con los cambios en la distancia de termalización y por lo tanto la energía de los iones / átomo. Se debe tener precaución en la aplicación de estos modelos, ya que estos primeros modelos fueron desarrollados utilizando investigaciones del microscopio electrónico de barrido (MEB), y los estudios más recientes utilizando microscopía electrónica de transmisión han demostrado que estos modelos sean muy simplistas.

Los cambios microestructurales inducidos por la temperatura y la presión se pueden reproducir en cierto grado por la aplicación de un potencial de polarización negativa al sustrato durante la deposición. Bajo la influencia de este potencial negativo, los iones cargados positivamente impactan en la superficie del sustrato, lo que resulta en una mayor movilidad de átomos, calefacción del sustrato, punto de generación de defectos, y así sucesivamente. La densa zona T se mueve hacia temperaturas más bajas con el aumento de polarización negativa. Este efecto también se ha demostrado

experimentalmente; por ejemplo, Mattox mostró que el bombardeo de iones durante el proceso de condensación se tradujo en un aumento de densidad de la película depositada por Sputtering con el aumento de la polaridad negativa.<sup>82,83</sup>



**Figura 27.-** Dependencia microestructural de las películas delgadas bombardeada en la presión de argón y la temperatura del sustrato.<sup>81</sup>

## 1.9 Deposición de Sputtering Reactiva y Control de Procesos

Los procesos reactivos y no reactivos se emplean en la formación de películas por deposición de Sputtering.

### 1.9.1 Procesos Reactivos vs No reactivos

En el proceso de deposición de Sputtering reactiva, un gas inerte, que no participa directamente en la formación de compuestos ya sea en el blanco o el sustrato, se utiliza para generar un plasma y desprender material del blanco. El gas inerte también se denomina a veces el gas de trabajo. El argón se utiliza en la mayoría de los casos debido a que su masa es lo suficientemente alta para asegurar que el rendimiento del proceso de Sputtering sea el adecuado y es menos costoso que el xenón o criptón. A pesar de que los iones y los átomos de gas inerte no se incorporan como componentes principales, la incorporación incluso en concentraciones muy pequeñas puede tener efectos nocivos sobre las propiedades de la película. Por ejemplo, la incorporación de

argón puede causar expansiones de enrejado, el aumento de la tensión interna de las películas.<sup>84</sup> Además, el bombardeo de iones de gas inerte de la pareja sustrato / película usando una polaridad negativa al sustrato aplicada puede aumentar la incorporación de gas inerte, así como alterar el modo de crecimiento, estequiometría, y las propiedades de las películas depositadas.<sup>65,84</sup>

Los procesos de deposición de Sputtering no reactiva son comunes para la deposición de sobrecapas metálicas delgadas para microscopía electrónica, deposición a escala industrial de los metales y aleaciones metálicas, deposición a escala industrial de algunos aisladores, y la investigación a gran escala deposición de aisladores y compuestos. La principal ventaja de este tipo de deposición de película delgada es su simplicidad. Los procesos no reactivos de Sputtering se pueden utilizar directamente para blancos compuestos de titanio. Aunque los procesos no reactivos presentan varias dificultades entre las cuales destacan:

- La velocidad a la que el metal puro se pulveriza es inferior a la velocidad que realmente se puede pulverizar
- Fuera de la estequiometría de las películas delgadas puede ocurrir durante la deposición
- La conductividad térmica del compuesto es más baja que el de las especies metálicas puras y la potencia del blanco se tiene que reducir como consecuencia debido al calentamiento y fractura del blanco

Lo mencionado anteriormente hace que los procesos NO REACTIVOS sean rentables en muchas aplicaciones, los procesos REACTIVOS son una opción. Para esto existen muchos métodos para la deposición de películas delgadas que pertenecen a la técnica de Sputtering como lo son:

1. Sputtering de Diodo DC
2. Sputtering de Radio Frecuencia
3. Sputtering de Trío
4. Sputtering de Magnetron
5. Sputtering de Magnetron de Radio Frecuencia Modificada (Variable)

### **1.9.2 Modos básicos de Deposición Sputtering Reactiva**

En este apartado se verán los modos de deposición, diferencias entre estos y la importancia del control del proceso durante el Sputtering Reactivo que garantizara el adecuado bombardeo iónico.

### **1.9.3 Sputtering en el modo de Cátodo Compuesto Recubierto**

Este modo es sencillo en el que suficiente gas reactivo se purga en la cámara durante el proceso de Sputtering para formar el compuesto deseado en la superficie del blanco; este compuesto después se pulveriza fuera y vuelve a depositarse sobre el sustrato. Existe poca diferencia entre bombardeo iónico reactivo en el modo de cátodo compuesto recubierto y de bombardeo iónico reactivo partir de un blanco compuesto. Las tasas de pulverización son mucho más bajas para los compuestos a causa de una reducción en el rendimiento del proceso de Sputtering y un aumento en la emisión de electrones secundarios que se observa con la mayoría de los blancos compuestos. Además, dependiendo de la técnica de Sputtering, los materiales, y condiciones de deposición, las películas no pueden poseer la misma composición química que el material objetivo. Por estas razones, la deposición mediante Sputtering en el modo de cátodo metálico es a menudo preferible.<sup>65,84</sup>

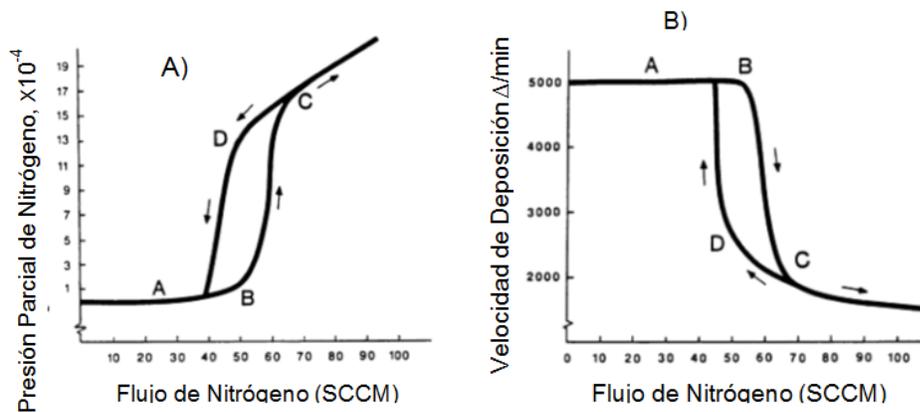
### **1.9.4 Sputtering en el modo de Cátodo metálico**

En este modo, el objetivo se mantiene como una superficie metálica limpia y la formación de compuestos está limitada al material depositado. El control de procesos es necesario para evitar la contaminación del blanco o la deposición de películas subestequiométricas. El control de las especies de gases reactivos es a menudo costoso, se requiere mínimo un control de retroalimentación automático y un sistema de sensores para medir la presión parcial de las especies reactivas. Sin embargo, este es el único medio rentable para depositar materiales compuestos de capa fina a escala industrial.<sup>65,84</sup>

### 1.9.5 Control del Procesos de deposición Sputtering Reactiva

El control de proceso es necesario para el éxito del bombardeo iónico reactivo en el modo de cátodo metálico ya que este es bastante difícil de lograr. Cuando se utiliza control de flujo, el gas reactivo se purga en la cámara hasta que hay suficiente gas para formar el compuesto deseado en el sustrato. En la mayoría de los casos esto también significa que hay suficiente gas reactivo presente para formar el compuesto en la superficie del blanco también. Este fenómeno se conoce como envenenamiento del blanco y generalmente resulta en una disminución de varias veces en la velocidad de pulverización catódica y, por lo tanto, la velocidad de deposición.<sup>85</sup> El problema es que un simple control de flujo de gas no permite el control directo de la presión parcial de la especie de gas reactivo en la cámara.

Esto se ilustra en el comportamiento de histéresis observada en la medición de la presión parcial del gas reactivo como una función del flujo de gas, que se muestra para el caso de la deposición de TiN en la Figura 28a. Donde el TiN estequiométrico se forma bajo las condiciones de presión parcial del punto "B". Es evidente que esta condición es difícil de mantener manualmente el flujo de gas pulsante, y en el caso de pulsación lenta, es probable que la histéresis completa viaje con cada pulso, la creando películas de capas no estequiométricas.



**Figura 28.-** (a) Presión parcial del N vs gas reactivo en una descarga de Ar-N<sub>2</sub> mixta bajo control de flujo de masa, a 10 kW de destino. (b) tasa de deposición vs histéresis de flujo para la deposición TiN<sub>x</sub>, a 10 kW de destino, y descarga de Ar-N<sub>2</sub> mixta.<sup>85</sup>

Como la superficie del blanco se convierte en el compuesto recubierto, la velocidad de depósito cae rápidamente. Este efecto se puede ver mediante el trazado de la velocidad de depósito como una función del flujo de gas reactivo, Figura 28b. La inestabilidad está influenciada por otros factores. Durante la deposición de película, el blanco puede llegar a ser envenenado por completo si la presión parcial o flujo aumenta ligeramente, comúnmente ocurre durante la formación de arco ligero en la superficie del blanco. La disminución de la tasa de pulverización catódica a su vez resulta en un exceso de presión parcial de la especie de gas reactivo en frente del blanco. Otro factor que alimenta esta inestabilidad es la potencia del blanco. Con el fin de evitar que el proceso se vaya hacia arriba o abajo en la curva de histéresis, la entrada de corriente y / o voltaje debe ser ajustada para mantener una constante de potencia al blanco constante.

El problema de mantener la estequiometría de la película se ha demostrado que para la  $Ti_xN_{1-x}$  aumenta la microdureza de la película monotónicamente al aumentar la velocidad de flujo de nitrógeno hasta que TiN estequiométrico se forma (es decir, el punto "B" en la Figura 28 a y b). Una vez que se supera este caudal de nitrógeno óptimo, la microdureza cae precipitadamente y el blanco se envenena. Antes del crecimiento de la película se puede reanudar, se requiere un proceso intensivo de "Pre-Sputtering" para volver la superficie del blanco a un estado puramente metálico.<sup>86</sup>

## **1.10 Técnicas de deposición mediante Sputtering**

Desde el descubrimiento de pulverización catódica por WR Grove a mediados del siglo XIX, una serie de técnicas de deposición por pulverización catódica se han desarrollado para depositar películas delgadas de materiales diversos, y se ha escrito mucho acerca de estas técnicas. A continuación, se hablará acerca de las distintas técnicas de deposición utilizando Sputtering existentes.

### **1.10.1 Sputtering de Diodo DC**

Es la técnica más antigua de deposición mediante Sputtering que existe. Consiste en un plasma de diodo dc que puede formarse mediante la aplicación de un potencial relativamente alto (entre 300 a 5000 V) entre los electrodos de cátodo y ánodo en la presencia de una densidad de gas suficiente (10 a 500  $\mu$ bar). Bajo un potencial

eléctrico suficientemente grande, los átomos de gas entre los electrodos se ionizan y se difunden a través del plasma, sin embargo, sólo los iones en la región cerca de cátodo tendrán el efecto de la caída de potencial y por lo tanto ser acelerado a través del espacio oscuro cátodo, para desprender material de la superficie del blanco o cátodo. Son estos iones los que son responsables de la técnica de Sputtering.<sup>87,88,89</sup>

#### **1.10.1.1 Aplicaciones**

Una aplicación común de la técnica de Sputtering de Diodo DC es la deposición de películas conductoras delgadas sobre las muestras para microscopía electrónica.

#### **1.10.2 Ventajas y Limitaciones de Sputtering de Diodo DC**

En la técnica de Sputtering de Diodo DC existen dos ventajas notables:

- Una gran variedad de materiales para usar como blancos se pueden utilizar
- Es un proceso simple, tal vez su mayor ventaja.

En la técnica de Sputtering de Diodo DC existen también algunas limitaciones que se pueden presentar:

- El blanco debe ser eléctricamente conductor
- Los índices de depósito son generalmente bajos.
- Los electrones de bombardeo calentados del sustrato pueden ser significativos debido a que la descarga no se limita.
- La eficiencia energética es baja ya que desde 75 a 95% de la potencia suministrada a los blancos se disipa a través del calentamiento del blanco.<sup>87,88,89</sup>

### **1.11 Sputtering de Radio-Frecuencia**

El uso de una fuente de alimentación oscilante para generar un plasma de bombardeo iónico ofrece varias ventajas sobre los métodos de corriente directa. Principalmente, cuando la frecuencia de oscilación es mayor que aproximadamente 50 kHz, ya no es necesario que ambos electrodos sean conductores porque el electrodo se puede acoplar a través de una impedancia.<sup>90</sup> El electrodo acoplado debe ser mucho más pequeño que el electrodo directo, con el fin de que el proceso de Sputtering sea eficiente, esto generalmente se logra mediante la conexión del generador de RF directamente a las paredes de la cámara de tierra o accesorios de sustrato.

Es importante que los sistemas de RF tengan provista de una tierra adecuada, reducir al mínimo las longitudes de cable, y eliminar cualquier proyección de pestaña que no sean necesarias para reducir las pérdidas inductivas y capacitivas excesivas. Otro beneficio del uso de esta frecuencia es que los electrones en la región de resplandor negativo tienen suficiente energía para ionizar directamente los átomos del gas; así, el número de electrones requerido para sostener la descarga es sustancialmente reducido. Esto significa que las presiones de trabajo del proceso de Sputtering RF inferiores se pueden utilizar, reduciendo la posibilidad de contaminación de la película.

En frecuencias por encima del rango Mega Hertz, los iones, debido a su masa relativamente grande, ya no son capaces de oscilar a la frecuencia del potencial, y, por lo tanto, hay poca acumulación de iones en el cátodo.<sup>91</sup> Por lo tanto, cualquier frecuencia por encima de 5 MHz puede utilizarse de manera eficiente para el proceso de Sputtering; Sin embargo, las frecuencias más utilizadas son 13,56 y 27 MHz, porque estas son las frecuencias especificadas por la FCC para uso médico e industrial.

Las aplicaciones de Sputtering de Radiofrecuencia son muy variadas e incluyen la deposición de metales, aleaciones metálicas, óxidos, nitruros y carburos.<sup>92,93,94</sup>

### **1.11.1 Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Radio-Frecuencia**

Las principales ventajas de la técnica de Sputtering de Radio-Frecuencia son:

- Capacidad de aislar el proceso de Sputtering, así como casi cualquier otro material
- Accesibilidad al funcionamiento para presiones más bajas

Limitaciones:

- Las velocidades de deposición en el proceso de Sputtering RF son a menudo limitadas por la baja conductividad térmica de los materiales del blanco aislantes.
- A baja conductividad térmica de los materiales, conduce a la formación de "puntos calientes" en el blanco
- Los puntos calientes generan tensiones que provocan la fractura de los materiales del blanco.

- Las películas resultantes pueden no ser representativas de la composición del blanco inicial.<sup>95,96</sup>

## **1.12 Sputtering de Tríodo**

El Sputtering de Tríodo utiliza un cátodo separado del blanco de evaporación para sostener el plasma encendido. El electrodo del blanco, extrae los iones del plasma. Esta fuente adicional de electrones, típicamente un emisor de electrones termoiónico, proporciona un medio de mantenimiento de la descarga que es independiente de la generación de electrones secundarios en el cátodo. Por lo tanto, la descarga se puede mantener a presiones tan bajas como 0.001 Pa y con voltajes de descarga tan bajos como 40V.<sup>97</sup> Mediante la variación de la emisión de la fuente de electrones, la corriente de descarga se puede variar independientemente del voltaje, lo que permite alta densidad de iones en el blanco y el sustrato mientras se mantiene bajo el voltaje de descarga.

Esta técnica se ha utilizado con éxito para depositar películas de una gran variedad de materiales para semiconductores, resistente al desgaste, materiales ópticos, y otras aplicaciones de recubrimiento.<sup>97</sup>

### **1.12.1 Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Tríodo**

Entre las principales ventajas en el uso de esta técnica de deposición de películas delgadas, están las siguientes:

- Presiones de descarga más bajas
- Voltajes de descarga más bajos
- Velocidades de deposición más altas
- El control independiente de la densidad del plasma y de las condiciones de bombardeo del blanco de evaporación.

Las principales limitaciones de la técnica mencionada son:

- Suelen ser más complicados de usar.
- Puede aumentar la contaminación película a partir de la fuente de electrones.
- Son difíciles de escalar para el procesamiento industrial.

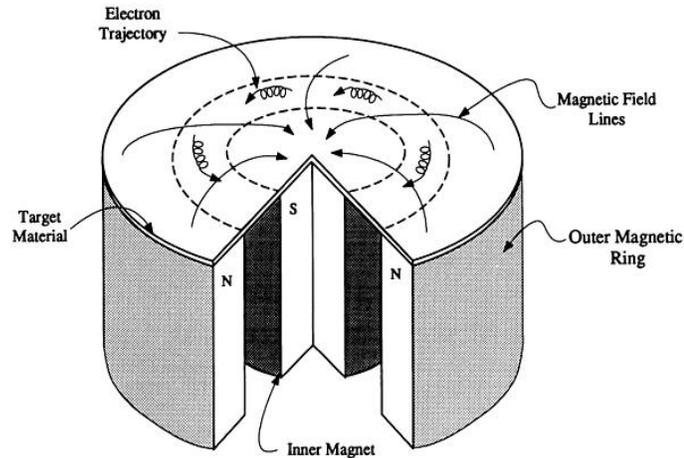
- Puede no ser adecuado en los procesos reactivos sensibles a la temperatura y debido a la fuente de electrones.

### **1.13 Sputtering de Magnetron**

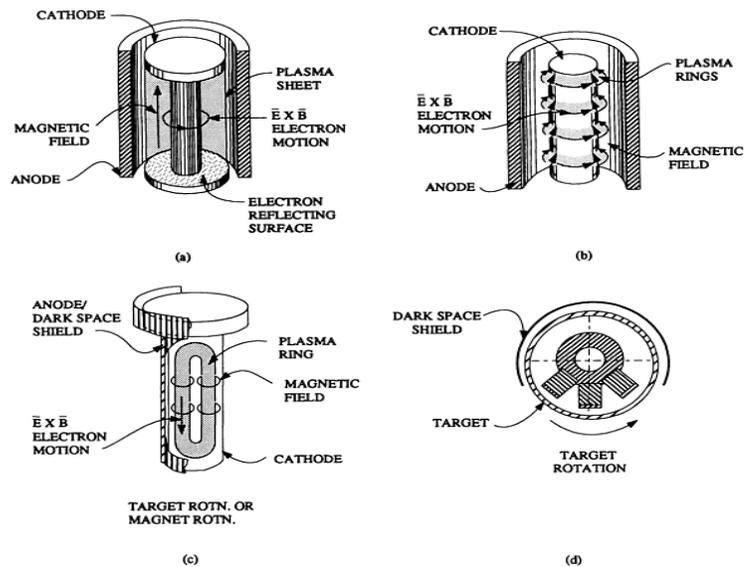
Esta técnica se diferencia de otras técnicas en que la mayor parte del plasma se limita a la región cerca del blanco. Este confinamiento de plasma se logra mediante el establecimiento de fuertes campos magnéticos en la superficie del blanco que reconfiguran la trayectoria de los electrones secundarios expulsados desde la superficie del blanco en patrones de espiral saltando a través de la superficie del cátodo. En una disposición de este tipo magnético, los electrones secundarios son atrapados y la mayor parte de su energía se difunde en la región cerca del blanco, aumentando de ionización y, por lo tanto, en gran medida, mejora la tasa de evaporación del blanco y deposición. Esta técnica de deposición tiene mucho éxito en la producción de películas delgadas de alta calidad con un muy bajo porcentaje de impurezas y con índices de depósito razonables, el desarrollo de esta técnica comenzó en la mitad de la década de los años 1970. En la técnica de Sputtering de Magnetron, así como en otras de las técnicas de Sputtering, la geometría del blanco planar son las fuentes más utilizadas, como se ilustra en la Figura 29, magnetrones planares Tanto circulares y rectangulares están disponibles comercialmente en tamaños que van desde los 2.5cm de diámetro para la configuración de la pistola del magnetron y para cátodos rectangulares hasta los 2.0m de longitud. Sin embargo, todos los magnetrones planares tienden a erosionarse preferentemente en las zonas en las que el campo magnético es paralelo a la superficie objetivo. Esto crea un patrón de erosión de tipo pista de carreras, como la que a menudo conduce a una distribución anular de átomos evaporados.<sup>98</sup>

La cuestión de la erosión de destino desigual ha sido estudiada en detalle y se han desarrollado una serie de geometrías para mejorar el uso del blanco.<sup>99,100,101</sup> Por ejemplo, la geometría del magnetron cilíndrico se aprecia en la Figura 30, la cual proporciona un mejor uso del blanco y por lo general las tasas de Sputtering más altas, al igual que la mayoría de otras geometrías no planares. Sin embargo, las aplicaciones comerciales de estos sistemas de magnetron han sido obstaculizado por las

dificultades de la producción de blancos no planares y los gastos de creación de grandes conjuntos de imanes. Algunas de las geometrías no planares comerciales de mayor éxito son variaciones del cátodo cilíndrico giratorio (Figura 30c, d).<sup>102,103</sup>



**Figura 29.-** Plano esquemático del magnetrón de cátodo, que ilustra el confinamiento magnético y las trayectorias de electrones resultantes.<sup>98</sup>



**Figura 30.-** Esquema de varias fuentes de magnetrón cilíndrico. (a) Magnetron poste cilíndrico con un campo magnético longitudinal. (b) Magnetron cilíndrico con un campo magnético radial. (c) Magnetron cilíndrico rotativo y (d) su sección transversal.<sup>102,103</sup>

Además, las fuentes de magnetrón pueden funcionar en modo Trío o el uso de una fuente de energía de RF. Por ejemplo, una descarga de cátodo hueco directamente en frente de la fuente de magnetrón se puede utilizar como el tercer electrodo de un Trío

para aumentar y mejorar el rendimiento de ionización magnetrón. Además, cuando se utiliza un voltaje de descarga de RF, es importante darse cuenta de que las funciones de fuente de magnetrón como un magnetrón "verdadero" sólo durante una parte de la oscilación de voltaje. Debido a que el vector de campo eléctrico varía en amplitud y dirección, las fuerzas que actúan sobre los electrones en el plasma varían durante el ciclo, y por tanto el plasma ya no se limita a las proximidades del blanco.<sup>104,105,106</sup>

### **1.13.1 Ventajas y Limitaciones de la Técnica de Sputtering de Magnetron**

Existen muchas ventajas de esta técnica de Sputtering:

- Aumento en las tasas de la deposición (es decir, mayores tasas de evaporación)
- Reducción de la evaporación del sustrato y de las paredes de la cámara
- Reducción de calentamiento del sustrato del bombardeo de electrones durante la deposición
- Reducción de los requisitos de presión de gas de "trabajo"
- Facilidad de conversión de procesamiento a escala industrial

Aunque también esta técnica tiene sus limitantes:

- El uso del blanco de geometría plana suele ser inferior al 40%
- Es posible la distribución de los átomos anulares bombardeados, en particular de magnetrones planares.
- Películas porosas pueden ser el resultado de grandes separaciones de blanco-sustrato a causa de reducción electrones y bombardeo de iones en el sustrato.
- Es inherente la no uniformidad en el plasma debido a los campos magnéticos del cátodo.

Para superar algunas de las limitaciones de línea de visión que son típicas de la mayoría de los procesos de Sputtering, un número de sistemas de magnetron se han desarrollado para la capa de componentes tridimensionales intercalando los componentes de un par de magnetrones colocados cara a cara. Esta técnica es muy exitosa, cuando la separación entre blanco-sustrato (dt-s) es pequeña. Los componentes también deben ser bastante pequeños. A grandes separaciones DT-s,

el bombardeo de iónico de las películas es con frecuencia insuficiente para producir microestructuras densas de películas, que da resultado revestimientos al vacío.<sup>103</sup>

### **1.13.2 Aplicaciones de las películas obtenidas por la Técnica de Sputtering**

En el campo de la microelectrónica y la optoelectrónica, películas delgadas se han utilizado ampliamente para:

- Barreras metalización y difusión en los circuitos microelectrónicos
- Capas aislantes en los circuitos microelectrónicos
- Capas de película delgada en discos compactos
- Electrodo conductores transparentes
- Resistencias de película delgada y condensadores
- Transductores piezoeléctricos
- Películas ópticas amorfas en circuitos integrados
- Láseres de capa fina
- Los dispositivos de memoria
- Superconductores de alta temperatura

Una variedad de técnicas de Sputtering se pueden utilizar en la mayoría de las aplicaciones, pero Sputtering de RF y Magnetron parecen ser las más prevalentes. Magnetrones son bastante comunes, ya que permiten temperaturas muy bajas para la deposición del sustrato. Debido a que la mayoría de las aplicaciones anteriores son planas en la naturaleza, suficiente bombardeo de iones en el sustrato no es un problema. Las películas delgadas por bombardeo iónico también se utilizan ampliamente en aplicaciones resistentes al desgaste, tales como:

- Revestimientos decorativos en monturas de gafas, cajas de relojes, y otros bienes de consumo
- Los recubrimientos protectores sobre las herramientas de corte de alta velocidad
- Recubrimientos tribológicos en superficies de apoyo
- Reflectores de calor, recubrimientos ópticos en los paneles de vidrio arquitectónico

- Múltiples capas dieléctricas como revestimientos de espejos, láser y filtros
- Reemplazos de cromo-base de cromo duro electrodepositados.<sup>103</sup>

### **1.14 Ablación LASER**

La ablación láser es un proceso físico por el cual un haz de luz láser focalizado es capaz de remover unas capas de material de la superficie de un sustrato sólido. Es un proceso multifactorial que depende tanto de las condiciones de irradiación empleadas (duración del pulso, longitud de onda, densidad de energía, coherencia y polarización del haz láser) como de las condiciones ambientales de irradiación y de las propiedades ópticas, mecánicas y termodinámicas del material.<sup>107,108</sup>

El proceso ablativo tiene diversas aplicaciones; desde aquellas orientadas a la eliminación de material no deseado depositado sobre un sustrato, hasta aquellas aplicaciones donde se busca dar una forma precisa o estructurar el sustrato.

En términos generales, la ablación láser se produce cuando la energía del haz láser absorbida por el material es lo suficientemente intensa como para que se produzca un aumento significativo de la temperatura y con ello fenómenos de sublimación, evaporación y expulsión de partículas del mismo.

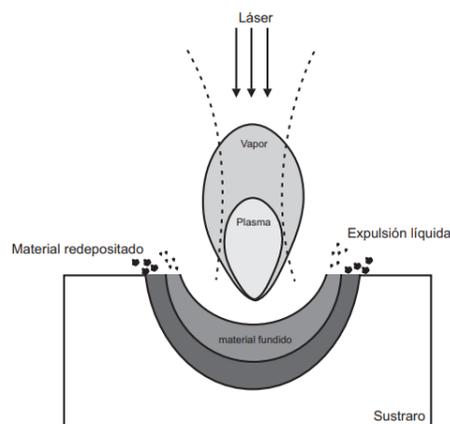
Inicialmente el proceso de interacción láser-sólido se da principalmente debido la excitación de electrones desde su estado de equilibrio hasta un estado de mayor energía debido a la absorción de fotones. Por lo general se trata de un proceso de absorción simple. A medida que aumenta la intensidad y disminuye la duración temporal del pulso, aumenta la probabilidad de la absorción multifotónica y las transiciones n-fotónicas.<sup>109</sup>

En general los materiales metálicos presentan altas conductividades térmicas y temperaturas de fusión relativamente bajas. En comparación con los polímeros, la longitud de absorción óptica es muy pequeña, típicamente del orden de 1 nm–10 nm y la longitud de difusión térmica es de 1  $\mu\text{m}$  <sup>110</sup>, lo que hace que los mecanismos térmicos dominen el proceso de ablación. Como resultado, en el procesado de metales se obtendrá una zona afectada térmicamente relativamente amplia, que dependerá de las condiciones de irradiación utilizadas y las propiedades del material, pudiendo

abarcar desde unas pocas micras hasta 40  $\mu\text{m}$  <sup>111,112</sup>. Además, en estos materiales la formación de plasma es un fenómeno importante; con una vida media superior a 1  $\mu\text{s}$ , irradia sobre el material por un período superior a la duración del pulso. Esta situación hace que se incremente la formación de material fundido y permite llevar a cabo una remoción adicional del metal, más allá del cese del pulso láser, mediante la expulsión del material fundido debido a las altas presiones locales.<sup>113</sup> Las partículas contenidas en la pluma del plasma junto al material expulsado en forma de gotas recondensarán alrededor del cráter de ablación formando una corona, ver Figura 31. Según la aplicación deseada del proceso de ablación, estos efectos podrían limitar la precisión y calidad de las estructuras generadas en el material.<sup>114,115,116</sup>

La ablación permite alterar la topografía de los metales con la consiguiente formación de una zona afectada térmicamente, HAZ. En ella, los amplios gradientes de enfriamiento establecidos en el material fundido permiten “congelar” las características microestructurales de no equilibrio, como así también generar tensiones que resultan en formación de fisuras locales alterando el estado físico de la HAZ.<sup>117,118</sup>

Asimismo, el efecto de las altas temperaturas también favorece reacciones químicas con el gas del ambiente tales como la formación de óxidos y/o nitruros en la superficie tratada que modificarán su estado químico.<sup>119,120,121</sup>



**Figura 31.-** Esquema de los mecanismos principales de la ablación foto térmica.<sup>114,115</sup>

# Capítulo 2

## **2 Técnicas de caracterización**

Cuando se investiga o se desarrollan nuevos materiales, la caracterización nos permite conocer el comportamiento de este material a partir de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Cuando leemos una etiqueta de algún envase de shampoo o aceite, o alguna etiqueta de algún material de construcción y en ella aparecen propiedades como viscosidad, coeficiente de expansión térmica, módulo de resistencia máxima, carga máxima, hasta composición química, entre otras, estamos hablando de que estos también fueron nuevos materiales y como tal fueron caracterizados para posteriormente conocer las propiedades que muchas veces vemos en las etiquetas de los productos mencionados que usamos día a día. Para los materiales cerámicos existen distintas técnicas de caracterización dependiendo del interés que despierte dicho material, cuando el material es finalmente caracterizado se puede establecer la naturaleza del mismo y sus posibles aplicaciones. Entre las técnicas más comunes y utilizadas para este proceso de caracterizar un material son Difracción de rayos X (DFX), Microscopia electrónica de barrido (MEB), Técnicas para la medición de espesores usando procesos ópticos, pruebas de corrosión, determinación de esfuerzos, y muchas veces un análisis metalográfico en donde hay un proceso de: horneado (Recocido, revenido, etc.) después un enfriamiento abrupto o no, lijado para dar acabado a las muestras, ataque químico, pruebas de dureza (Indentación) y finalmente microscopia.

### **2.1 Pruebas y Caracterización de Recubrimientos**

#### **2.1.1 Medición de Espesores Utilizando Técnicas ópticas**

Medir el espesor de películas delgadas se puede lograr de muchas maneras, pero aquí hablaremos del método óptico de elipsometría única de longitud de onda (SWE) y dos métodos de longitud de onda múltiple de reflectometría y espectroscópica elipsometría (SE). Elipsometría-longitud de onda única y reflectometría son métodos relativamente de bajo costo cuando una película se va a medir sobre un sustrato. Elipsometría-longitud de onda única es particularmente eficaz para las películas de unos pocos nanómetros de espesor hasta unos pocos cientos de nanómetros de espesor, la reflectometría es particularmente eficaz para las películas más gruesas de unos pocos

cientos de nanómetros. Elipsometría espectroscópica es un método más caro y más complejo que puede ser utilizado fácilmente con múltiples películas. Las capacidades y los principios de elipsometría y reflectometría generales se discuten en términos de métodos no destructivos para medir el espesor de películas delgadas. La película espesores para considerar será de unos pocos nanómetros a unos pocos micrómetros. Se hace hincapié en los métodos que están disponibles comercialmente en lugar de los métodos que requieren un desarrollo más especializado. Un requisito básico para el uso de métodos ópticos para la determinación del espesor de una película es que la luz debe ser capaz de alcanzar el fondo de la película y de interactuar con la capa subyacente.<sup>122,123,124,125</sup>

### **2.1.2 Reflexión**

Para una película sobre un sustrato, las reflexiones en lugar de la transmisión son la principal preocupación, como se muestra en la Figura 32, El haz de salida es una combinación de todos los rayos que salen de la película desde la interfaz de la parte superior. Cada material se caracteriza por el índice de refracción  $n_1$ . El espesor de la película es  $d$ , parte de la luz se refleja y algunos pases en el material en la interface aire-sólido. En el segundo interfaz, de nuevo, algunos se reflejan y algunos se transmite. Los diversos rayos que salen del material de la superficie superior se combinan para hacer la onda de salida. Para reflectometría, se mide la relación de la intensidad de la onda de salida a la intensidad de la onda entrante. Mediciones de reflectometría se hacen a menudo con una incidencia normal (perpendicular).

Los diversos rayos dan interferencia constructiva o destructiva, dependiendo de la longitud de onda de la luz, el espesor de la película, y las propiedades ópticas de los diversos materiales. Para la técnica de reflectometría, se mide la intensidad reflejada frente a la longitud de onda de la luz para deducir el espesor de la película. Para elipsometría, el parámetro medido es la relación de la amplitud de la onda paralelo al plano de incidencia frente a la amplitud de la onda perpendicular al plano de incidencia. El proceso de reflexión también causa un desplazamiento de fase entre estas dos ondas, y este cambio de fase se mide durante elipsometría. Las relaciones de amplitud

y cambios de fase son funciones de la longitud de onda, el espesor, las propiedades ópticas de los diversos materiales, y el ángulo de incidencia.<sup>122</sup>

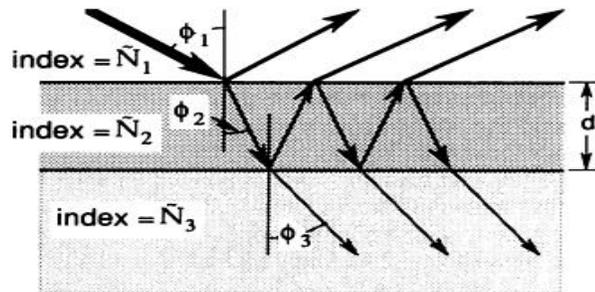


Figura 32.- Esquema de la luz reflejada y transmitida en la interfaz de la película.<sup>122</sup>

## 2.2 Evaluación de las propiedades mecánicas

Las películas delgadas o recubrimientos tienen una gran importancia al momento de analizar su resistencia mecánica. Debido a las altas tensiones que se desarrollan durante la deposición, como consecuencia de las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de las películas y sus sustratos. La Figura 33 nos muestra una curva de tensión-deformación para un ensayo uniaxial el cual nos muestra que a medida que la tensión aumenta, la deformación también lo hace en forma lineal hasta los 110 MPa aproximadamente, en donde el material empieza a fallar en su deformación a 0.2%.

El comportamiento mecánico de un material dado en forma de películas delgadas puede diferir sustancialmente de la del mismo material a granel. Se han desarrollado métodos especializados para pruebas de capa final.<sup>122</sup>

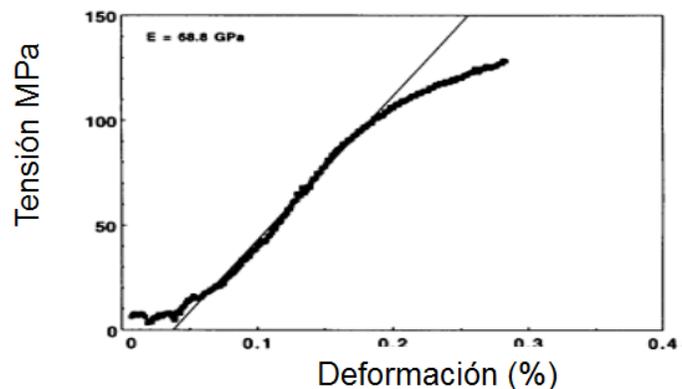


Figura 33.- Curva tensión-deformación obtenida por la prueba uniaxial de una película de aluminio recocido independiente 1  $\mu\text{m}$  de espesor.<sup>124</sup>

### 2.2.1 Ensayo de Tracción Uniaxial

Es la forma más directa para obtener relaciones de tensión-deformación de películas delgadas. Este procedimiento es análogo a las pruebas convencionales de tracción de materiales a granel, sin embargo, la fragilidad de las películas y su extrema sensibilidad a incluso los defectos más pequeños hacen a la tracción uniaxial probar una tarea difícil y, a menudo frustrante. La alta relación superficie-volumen en películas delgadas, las muestras deben ser prácticamente libre de defectos en la superficie, ya que incluso los más pequeños defectos darán lugar a un fallo prematuro. Las muestras de tracción por lo general tienen forma de "hueso de perro". Esta forma, se obtiene ya sea cubriendo el sustrato con una máscara durante la deposición o por técnicas de fotolitografía estándar.<sup>125</sup>

Un ejemplo de curvas de tracción obtenidos por pruebas uniaxial de las películas de aluminio de plasma depositado con espesor  $1\mu\text{m}$  se da en la Figura 34 (arriba). La parte inicial de las curvas de frecuencia contiene una etapa claramente perceptible que puede ser ignorada o desechada.<sup>126</sup>

La ausencia de un límite de elasticidad bien definido es característico de aluminio a granel y, evidenciado por la Figura 34, para películas delgadas.

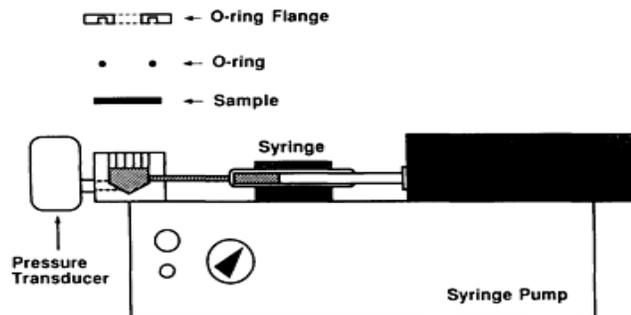


Figura 34.- Dibujo esquemático de un dispositivo de pruebas de bombeo.<sup>126</sup>

### 2.2.2 Fluencia Uniaxial y Prueba de Películas

El equipo de prueba uniaxial se puede emplear fácilmente en ensayos de fluencia de películas delgadas independientes, manteniendo la carga constante. En estas pruebas, se obtienen curvas de fluencia características que consisten en una primaria y una fase secundaria. La dependencia de la tensión y temperatura de la relación de fluencia secundaria es muy similar a la de los materiales a granel. Para altas

velocidades de deformación, velocidades de fluencia secundaria se modelan como lo representa la Ecuación 10 que expresa:

$$\dot{\epsilon} = \beta \exp - [(Q_0 - \beta\sigma) / kT] \quad \text{Ecuación 10}$$

Para bajas velocidades de deformación, la relación se describe en la Ecuación 11:

$$\frac{ADGb}{KT} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \dot{\epsilon} = n \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

$\dot{\epsilon}$  = Deformación tanto a bajas y altas velocidades

B, A,  $\beta$  y n = Ctes.

$Q_0$  = Energía de Activación al esfuerzo cero

$\sigma$  = Esfuerzo de tensión aplicado

K = Cte. de Boltzmann

T = Temperatura absoluta

D = Coeficiente de difusión (Descrito en la Ecuación 11:  $(D_0 \exp [Q_D/kT])$ )

G = Módulo de corte

B = Distancia interatómica

$D_0$  = Cte.

$Q_D$  = Energía de activación para la autodifusión

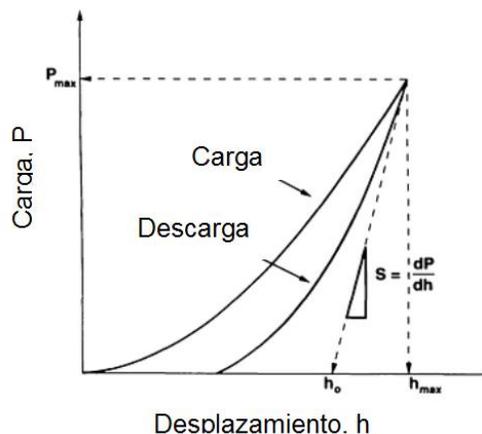
Este tipo de ensayos proporciona un medio excelente para la obtención de resultados de evaluación en términos de resistencia a la tensión y la deformación. Los resultados se pueden aplicar a las descripciones de los procesos de deformación plástica. Por otra parte, la técnica de prueba uniaxial requiere extremo cuidado en la preparación de muestras y manipulación, y los alargamientos que se pueden obtener son a menudo limitadas.<sup>127</sup>

### 2.2.3 Evaluación de películas adherentes a sus sustratos

En este apartado se verán las pruebas posibles que se le realizan a los recubrimientos tales como pruebas de dureza, para este caso son Nanoindentaciones que a comparación de una indentación normal, estas se realizan bajo condiciones más complejas y a profundidades de hasta nanómetros. También se verán ensayos para determinar los efectos de estas pruebas, así como resultados de pruebas de dureza.

### 2.3 Pruebas de Indentación

Las pruebas de Indentación de películas delgadas se asemejan a las técnicas de medición de dureza, como los ensayos de dureza Vickers y Brinell. Sin embargo, en la técnica de "Nanoindentación", las indentaciones se extienden sólo a profundidades demasiado pequeñas, como nanómetros. Un penetrador, por lo general un diamante, presiona gradualmente en la película, que se deforma primero elásticamente y después plásticamente. Tras la eliminación gradual de la carga, la deformación elástica se recupera, como podemos ver en la Figura 35. El análisis de las curvas de carga-desplazamiento proporciona información no sólo de la dureza, pero también de las propiedades elásticas y de fluencia de las películas. La técnica de Nanoindentación proporciona un registro continuo de la profundidad tanto la carga y la sangría durante la carga y descarga.<sup>128</sup>



**Figura 35.-** Curva típica de carga como una función de la profundidad de Indentador-penetración.<sup>128</sup>

El medio más común de aplicar la carga es a través de dispositivos electromagnéticos o piezoeléctricos, en los que la resolución obtenida es a menudo mejor de  $0,01 \mu\text{N}$ . Los

desplazamientos se miden típicamente mediante un dispositivo capacitivo de resoluciones de hasta 0,1nm. El penetrador más comúnmente utilizado es un diamante del tipo Berkovich.<sup>128</sup>

### 2.3.1 Determinación de Propiedades Elásticas

Indentación proporciona un medio para la determinación del módulo de elasticidad de la película. Durante la penetración, se producen deformaciones elásticas y plásticas. Tras la retirada del penetrador, la profundidad de la Indentación permanente cambia como resultado de la recuperación elástica de la película. Las curvas de descarga pueden estar relacionados de manera efectiva a las propiedades elásticas del material, es decir, el módulo de elasticidad, E, y la relación de Poisson,  $\nu$ . El módulo efectivo se obtiene de la pendiente de la curva de descarga dada por la siguiente Ecuación 12:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{AE_r} \quad \text{Ecuación 12}$$

S, P y H= están dadas en la Figura 35

S = Rigidez de contacto

A= Área de contacto del Indentador

$E_r$  = Módulo elástico efectivo

$\beta$ = Parámetro adimensional que depende de la geometría del Indentador

$\epsilon$ = depende de la geometría del indentador, si es un indentador Berkovich (esférico)= 0.75, si es cónica= 0.72

Para determinar la profundidad adecuada del Indentador, se propusieron modelos para la descarga. Para determinar el área de contacto en la punta de carga se utiliza la profundidad  $h_c$  de contacto dada la siguiente Ecuación 13:

$$h_c = h_{\max} - \epsilon \frac{P_{\max}}{\frac{dP}{dh}} \quad \text{Ecuación 13}$$

### 2.3.2 Pruebas de Dureza de las Películas

La dureza es una medida de la resistencia a la deformación local y se define por la Ecuación 14:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde P (Max) es la carga máxima aplicada a un determinado tipo de penetrador y A es el área proyectada de la impresión de dureza. La determinación de la zona de contacto A sigue el procedimiento descrito en la sección anterior. Cuando se mide la dureza de las películas depositadas sobre un sustrato, la región deformada por la indentación puede extenderse a la interfaz de película de sustrato, que afecta a las mediciones de la dureza. Como la zona de plástica debajo de la hendidura en la película llega al sustrato, la dureza medida se convierte en una función de la relación de la profundidad de penetración máxima de espesor de la película y deja de ser la verdadera dureza de la película. Una regla sugiere que la profundidad de indentación no debe exceder de 10% del espesor de la película. Debe tenerse en cuenta que el silicio, así como materiales cerámicos, pueden desarrollar grietas cuando las cepas de indentación no se alojan por deformación plástica. Estas grietas afectan las relaciones carga-desplazamiento. Para superar los efectos molestos de sustrato en películas muy delgadas, muy poco profundas técnicas de indentación se han aplicado con éxito. En este apartado se abordan temas como la medida de la fuerza por pruebas de indentación, pruebas de relajación de esfuerzo y fluencia por indentación y métodos de curvatura aplicados a películas adherentes donde la muestra es un compuesto de dos materiales, la película y el sustrato. Si se conocen las características mecánicas del sustrato, la relación tensión-deformación para el material depositado se puede deducir de la curva de carga-deflexión.<sup>128</sup>

### **2.3.3 Determinación del esfuerzo para Recubrimientos**

Recubrimientos y películas delgadas pueden ser producidas por una gran variedad de técnicas de deposición, los procesos de deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD), galvanoplastia (Ion Plating), deposición no electrolítica, anodizado, la dilatación térmica, y Sputtering.<sup>128</sup>

Nitruro de silicio, óxido de itrio y recubrimientos de óxido de circonio parcialmente estabilizados para aplicaciones aeroespaciales. Como resultado, la mayoría de los recubrimientos están en un estado de tensión interna, incluyendo los metálicos y cerámicos. El estrés puede ser o bien a la compresión o tracción. En general se reconoce que las tensiones de compresión en los revestimientos son más favorables que las tensiones de tracción, ya que aumentan la resistencia a la rotura por fatiga. Sin embargo, extremadamente a elevadas tensiones de compresión pueden causar ya sea la separación de la capa de metal base o de espalación. Si una tensión excede el límite elástico de la capa, se producen grietas en el recubrimiento perpendicular a la dirección de la tensión. Por lo tanto, la comprensión de la formación de tensiones residuales en el recubrimiento es importante para evitar que el recubrimiento se agriete durante el servicio. Además, las tensiones residuales tienen influencias significativas en las propiedades mecánicas y físicas de los recubrimientos, en particular la resistividad eléctrica, la reflectancia óptica, la fatiga y la corrosión.<sup>128</sup>

Existen tres tipos de esfuerzos residuales:

- Macro-Esfuerzos, que son casi homogéneos en las zonas macroscópicas de la materia.
- Micro-Esfuerzos, que son casi homogéneos sobre áreas microscópicas, como un grano y subgranos.
- Micro-Esfuerzos no homogéneos, que son no homogéneos incluso a nivel microscópico.

## 2.4 Difracción de polvos de Rayos X

La caracterización de difracción de polvo de rayos x de una sustancia consiste en colocar una muestra de polvo en un haz monocromático de radiación X. Para los materiales cristalinos, la difracción se lleva a cabo para producir un patrón de difracción. El patrón de difracción se registra en una película o utilizando técnicas de detector, entonces es analizada para proporcionar datos. En el análisis de XRPD, las muestras de polvo son finas en tamaños (por lo general menos de 44 micras). La radiación electromagnética incide sobre los átomos en la estructura cristalina y estos átomos responden a la radiación produciendo una dispersión de las ondas. El patrón de dispersión ocurre como resultado de estas ondas dispersas sumadas caracterizando el tipo y ubicación de los átomos dentro de la estructura cristalina. Los rayos X difractados sufren interferencias de todo tipo y dependen de la longitud de onda y ángulo de incidencia. La ley de Bragg como se ve en la Ecuación 15 establece una relación entre la distancia de los planos cristalinos (d), longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) de los rayos y la ecuación es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad \text{Ecuación 15}$$

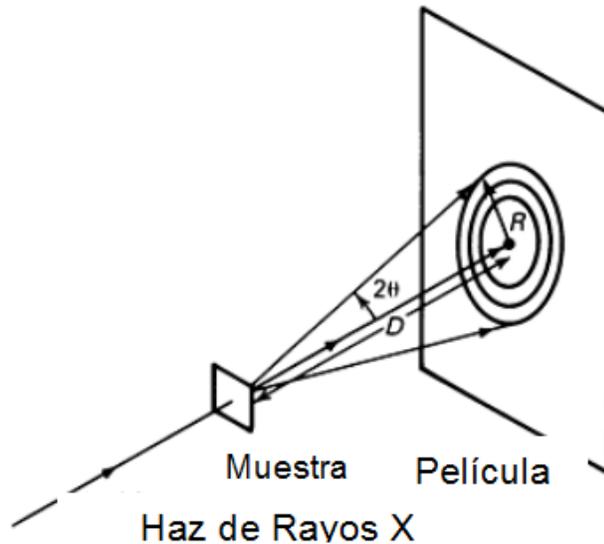
N= orden de difracción generalmente se toma iguala 1

Con esta técnica de caracterización de polvos se pretende analizar la estructura cristalográfica, tamaño de grano y orientación en muestras policristalinas o muestras de polvos sólidos. Se pueden determinar deformaciones en la estructura cristalina y orientación de las películas delgadas.<sup>129</sup>

### 2.4.1 Equipo de DRX

Cámara estenopeica / Cámara Laue. Es un aparato fotográfico más simple es la cámara estenopeica como se aprecia en la Figura 36. Esta cámara, dependiendo de la colocación de la película y el uso del tipo de radiación. Si se utiliza la radiación blanca desde el tubo de rayos x, la cámara que normalmente se usa es la cámara de transmisión de Laue. La simetría del patrón de puntos se puede utilizar para determinar la orientación del cristal único con relación al haz de la radiografía. Cuando se utiliza radiación monocromática, y la muestra es policristalina, la película mostrara una serie

de anillos concéntricos, conocidos como anillos de Debye. En este caso, el espaciado “d” se puede calcular obteniendo el ángulo de incidencia  $\theta$  con la Ecuación 16 continuación:



**Figura 36.-** Dibujo esquemático de la cámara de transmisión de Laue.<sup>129</sup>

$$\theta = \arctang \left( \frac{R}{D} \right) \qquad \text{Ecuación 16}$$

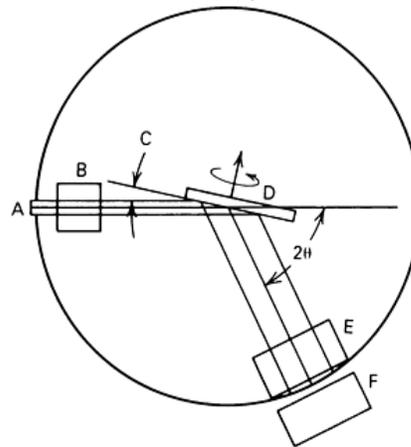
R= Radio del anillo de Debye

D= Distancia de la película a la muestra

Una vez que  $\theta$  ángulo de incidencia es conocido d puede ser calculada en la ecuación de Bragg.<sup>129</sup>

Si la superficie de la muestra se coloca en un ángulo de brillo de  $5^\circ$  a  $10^\circ$  con respecto al haz de rayos X, la penetración de los rayos X en la muestra se reduce en un orden de magnitud. Esto se puede lograr en difractómetros convencionales que tienen unidades  $\theta$  y  $2\theta$  paso a paso independientes estableciendo el ángulo  $\theta$  a un ángulo de brillo y la intensificación de  $2\theta$  en el rango deseado, Figura 37. Debido a que  $\theta$  permanece fija, los rayos X ya no se centran en la rendija de recepción, y los picos de difracción  $2\theta$  Amplían como aumenta. A altos ángulos  $2\theta$ , Es difícil determinar la

presencia de cualquier pico. La óptica del difractómetro se puede modificar mediante la eliminación de las ranuras convencionales y su sustitución por un conjunto de colimadores Soller. Esto se suele hacer referencia a la óptica como paralelas. La resolución del instrumento se determina por la distancia entre los deflectores Soller y la longitud del conjunto. Rendijas Soller secundarias se utilizan para alta intensidad y baja resolución, y rendijas Soller finas de baja intensidad y alta resolución. Esto es a menudo una modificación simple de un instrumento existente.<sup>129</sup>



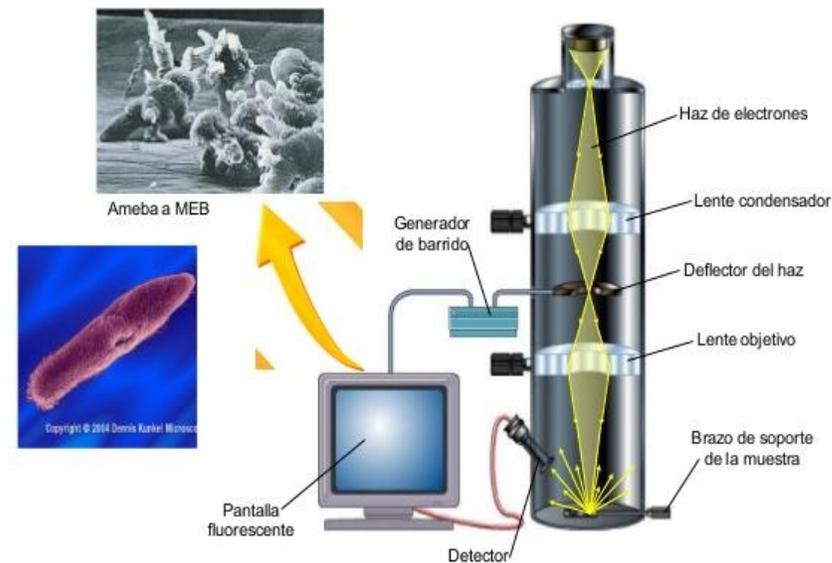
**Figura 37.-** Esquemática de un Difractómetro de película delgada. Una, fuente de línea de rayos X; B, la divergencia axial de rendija Soller; C, mirando ángulo; D, de la muestra; E, la divergencia ecuatorial rendija Soller; F, detector.<sup>129</sup>

## 2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) como se ve en la Figura 38, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El SEM está equipado con diversos detectores, los cuales son: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies. Se pueden realizar

estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.<sup>130</sup>

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.<sup>130</sup>



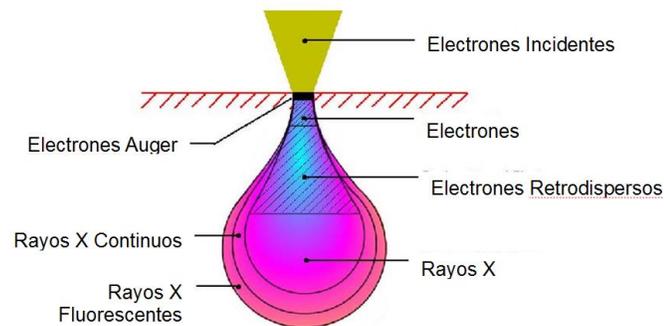
**Figura 38.-** Esquemática general de las fases que componen un Microscopio Electrónico de Barrido.<sup>130</sup>

### 2.5.1 Proceso de Barrido

El microscopio electrónico de barrido se basa en un cañón de electrones, donde los electrones son emitidos por un cátodo de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) o tungsteno. Estos electrones son acelerados hacia un ánodo, donde los electrones pueden emitirse por emisión de campo, en el cual los electrones pasan a través de una barrera de campo eléctrico. El cátodo es excitado aplicando un voltaje lo que provoca que algunos electrones rompan la barrera energética y escapen al vacío, formando una nube de electrones dispersos. El cátodo es de tungsteno ya que tiene el punto de fusión más

alto, y es posible calentarlo para emitir electrones sin llegar a la fusión. El haz de electrones que se emiten pasan a través de un par de bobinas de barrido en el lente del objetivo, en el que el haz se desvía horizontal y verticalmente lo que permite el barrido sobre la superficie de la muestra, lo que provoca la formación de diversas señales, como electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x, continuos y característicos, catodoluminiscencia, etc.<sup>131</sup>

Cuando se emite el haz de electrones, un haz primario interactúa en la superficie, perdiendo esta energía debido a la absorción y dispersión, fenómeno que ocurre con una forma de gota en la muestra conocida como “Volumen de interacción”. Ver Figura 39.<sup>132,133,134,135</sup>



**Figura 39.-** Diagrama de Interacción; Propiedades de la gota generada en la muestra por el haz primario en un Microscopio Electrónico de Barrido.<sup>131</sup>

El intercambio de energía que se produce entre el haz de electrones y la muestra en donde la emisión de electrones y radiación electromagnética son detectados para generar imágenes de la superficie de la muestra. El cañón de electrones, los lentes, los sistemas de detección y barrido están localizados dentro de una cámara de vacío llamada “Columna del Microscopio”.<sup>132–135</sup>

### 2.5.2 Electrones Secundarios

El monitoreo de electrones secundarios sirve para generar una imagen debido a su poca energía se generan a pocos nanómetros de la superficie de la muestra, su intensidad depende de la inclinación de la superficie donde incide el haz de electrones, y la superficie puede ser observada con gran resolución. Estos electrones son detectados por un aparato fotomultiplicador donde la señal resultante se entrega como una distribución de la intensidad de dos dimensiones que puede ser vista y guardada

como una imagen. La intensidad depende de la cantidad de los electrones secundarios, si el haz entra perpendicularmente a la superficie, la región activada es uniforme en relación al eje del haz y es por esto que ocurre un escape de electrones de la muestra. Esta señal es la más abundante para la formación de imágenes, por ende, en las superficies inclinadas y los bordes serán más brillantes que la superficie plana, las resoluciones que se pueden obtener son de hasta un nanómetro.<sup>132-135</sup>

### **2.5.3 Electrones Retrodispersos**

Este tipo de electrones poseen alta energía generados en el haz de electrones y se diferencian de los electrones secundarios en que estos son generados a mayor profundidad en la muestra. Estos electrones son reflejados y retrodispersados hacia fuera del volumen de interacción del espécimen y por lo tanto ofrecen menores resoluciones de imágenes, y hace posible la observación de imágenes por electrones retrodispersados. Los electrones retrodispersados se pueden utilizar para formar una imagen que determina la cristalografía de la muestra. Hay menos electrones retrodispersados que secundarios y el número de ER que se desprenden de la muestra hacia arriba es menor que los electrones que van hacia los lados. El uso de un detector de ER sobre la muestra en un arreglo tipo dona con el haz de electrones pasando a través del hueco aumenta el ángulo de recolección y permite detectar una mayor cantidad de electrones retrodispersados.<sup>132-135</sup>

### **2.5.4 Luminiscencia del Cátodo**

Este fenómeno ocurre cuando los átomos, excitados por electrones de alta energía regresan a su estado basal, este efecto es análogo a la fluorescencia UV inducida y algunos materiales como el sulfuro de zinc presentan estos fenómenos. En el Microscopio electrónico de barrido los detectores de luminiscencia pueden recolectar o toda la luz emitida por la muestra o se pueden analizar las longitudes de onda de la misma y mostrar una imagen (Espectro) en color real.<sup>132-135</sup>

### **2.5.5 Generación de Rayos X**

Los electrones con altos kilovoltios de energía que interactúa con la muestra, emite rayos x característicos de los átomos presentes. Este fenómeno es tomado en cuenta para estudiar la composición de materiales y sus fases constituyentes por la técnica de microanálisis. Lo que implica que es posible realizar análisis en áreas pequeñas del material o muestra. Es posible obtener información a partir del espectro de rayos x emitido por la muestra, como la medición de longitud de onda de los rayos x facilita la identificación de los elementos presentes.<sup>132-135</sup>

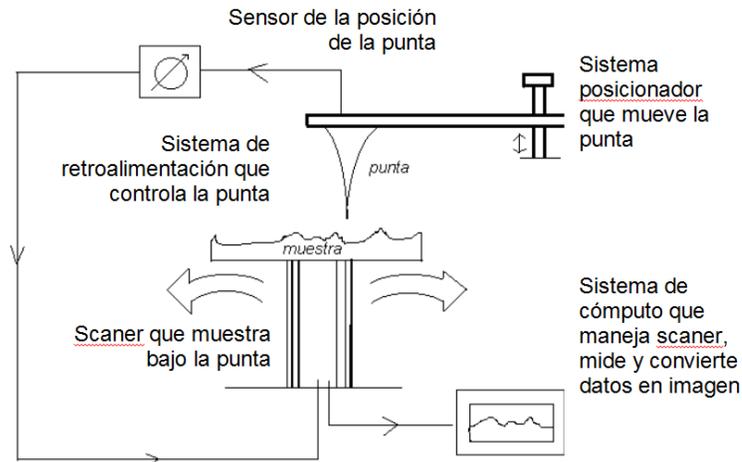
### **2.5.6 Ventajas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

- Habilidad de generar una imagen de área con gran resolución
- Capacidad para relacionarlas con otras pruebas de caracterización como DFX indentación, espectroscopia de Ramman, etc.
- Variedad de pruebas analíticas que miden composición y naturaleza de las muestras
- Las imágenes son más fáciles de interpretar que en otras técnicas como en el microscopio electrónico de transmisión

## **2.6 Microscopia de fuerza atómica**

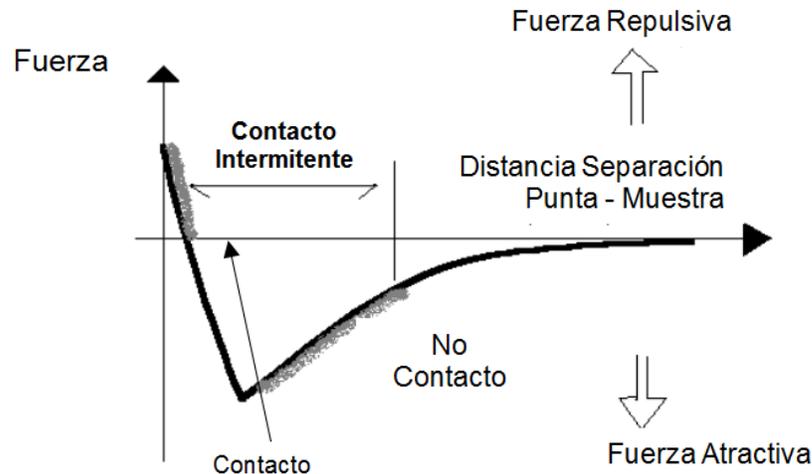
El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), como se observa en la Figura 40, es un equipo importante para el estudio de la microestructura de materiales. Se basa en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas. El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como:<sup>136</sup>

- Viscoelasticidad
- Fuerza eléctrica
- Fuerza magnética



**Figura 40.-** Diagrama general de un AFM.<sup>137</sup>

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals. La Figura 41 muestra la magnitud de deflexión del cantilever como una función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantilever se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva.<sup>137</sup>



**Figura 41.-** Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra.<sup>137</sup>

Cuando la punta se aproxima a la muestra se genera una deflexión de la sonda de acuerdo a la ley de Hooke que dice que la cantidad de deformación en un material es proporcional al esfuerzo aplicado sobre este, ver Ecuación 17:

$$\vec{F} = -K * \vec{x} \quad \text{Ecuación 17}$$

F= fuerza

X= distancia

K = constante de deformación del material

Las fuerzas medibles con el AFM incluyen la fuerza mecánica de contacto, fuerzas de Van Der Waals, fuerzas capilares, enlace químico, fuerzas electrostáticas, magnéticas, etc. La deflexión se mide utilizando el haz de luz láser reflejado en la parte superior de la aguja hacia unos detectores de luz. Usando un puente Wheatstone, el cual mide la resistencia eléctrica la deformación puede ser medida, pero no tan sencillo como el método de luz láser. La muestra se monta en un tubo piezoeléctrico el cual se mueve en el eje Z para tener fuerza constante y en los ejes X y Y para barrer la muestra. El mapa resultante del área barrida representa la topografía de la muestra.<sup>137</sup>

### 2.6.1 Modos de Operación

Los modos de operación del microscopio son el:

- Modo estático
- Modo dinámico

En el modo estático la deflexión de la punta del sensor es la señal de retroalimentación, ya que la medida de una señal estática provoca ruido y fluctuaciones y por ello se usan sondas para aumentar la señal de deflexión. Las fuerzas de atracción pueden ser grandes cerca de la superficie de la muestra, por eso en este modo se realiza en contacto donde la fuerza total es de repulsión por ello esta técnica se conoce como modo de contacto, en el cual la fuerza punta-superficie se mantiene constante durante el barrido manteniendo la deflexión.<sup>136</sup>

En el modo dinámico la sonda oscila cerca de su frecuencia de resonancia, amplitud, la fase y la frecuencia son modificadas por la fuerza de interacción entre la punta y muestra, estos cambios proveen información de las características de la muestra.

Los aspectos en este modo incluyen la modulación de la frecuencia y amplitud para la primera los cambios en la frecuencia de oscilación proveen la información respecto a las interacciones entre la punta y muestra. La frecuencia se mide con alta sensibilidad y permite el uso de sondas muy rígidas. Estas sondas proveen estabilidad muy cerca de la superficie de la muestra y el resultado esta técnica fue la primera en ofrecer una resolución atómica en condiciones de alto vacío.<sup>136</sup>

En amplitud modulada cambios en amplitud o fase de oscilación proveen retroalimentación con la señal que genera la imagen, los cambios de fase se utilizan para diferenciar diferentes materiales en la superficie de la muestra. En la técnica de AM se opera en el modo de no contacto o en el de contacto intermitente. La mayor parte de las muestras desarrollan una mínima capa de líquido por ello el mantener la punta de la sonda lo más cerca posible de la superficie para que las fuerzas de corto alcance sean detectadas mientras se evita que la punta toque la superficie. Esto representa un problema en el modo dinámico de no contacto en condiciones normales.<sup>136</sup> En el modo dinámico de contacto intermitente fue desarrollado para evitar

el problema mencionado en el punto anterior. En este modo la sonda oscila de modo que entra en contacto con la superficie de la muestra en cada ciclo y la fuerza de regreso es proporcionada por la sonda para remover la punta lejos de la muestra.<sup>137</sup>

### **2.6.2 Medición de Curvas de Fuerza – Distancia**

La medición de curvas de fuerza-distancia es una aplicación importante del AFM en el que la punta de la sonda acerca y aleja de la superficie, la deflexión estática se monitorea con una función de desplazamiento. Determinan contactos nanométricos, enlaces atómicos, fuerzas de Van Der Waals, de Casimir, pueden ser medidas con una resolución de hasta 0.1 nm.<sup>138</sup> Problemas como el que no ocurra una medición directa de la distancia de separación entre la muestra y punta de la sonda y la necesidad del equipo de utilizar sondas de baja rigidez, que chocan con la superficie para evitar eso se necesita un sensor de deflexión más sensible.<sup>139</sup>

### **2.6.3 Átomos Individuales en la Superficie**

El AFM también se utilizará para generar imágenes y manipular estructuras y átomos de muchas superficies. El átomo de la punta detecta átomos individuales en la superficie que está debajo de él, al formar enlaces químicos con cada átomo, químicamente se altera la frecuencia de vibración de la punta es posible medirlas y graficarlas. Para mejores resultados primero se deberá medir estas fuerzas más detenidamente para cada átomo en la muestra y cada átomo será identificado en la matriz mientras la punta se mueve a través de la superficie.

## **2.7 Fotoacústica**

El efecto fotoacústico es la generación de sonido mediante luz modulada o pulsos láser absorbidos por un sistema físico. La señal acústica es consecuencia de una onda a presión que viaja en el cristal, inducida por la incidencia del rayo láser. El estado de tensión mecánica del cristal, creado por la presión producida por la onda, activa tensiones y deformaciones en la red de tal manera que se esperan cambios de volumen en función de la presión. Con la técnica de fotoacústica, se puede determinar la dependencia de la temperatura con las fluctuaciones de las propiedades físicas que se acoplan con suficiente fuerza a los posibles cambios de estructura cristalina. Este es el caso de las transiciones de fase estructural, como las que ocurren en una

transición de un cerámico ferro-paraeléctrico y en aleaciones metálicas.<sup>140,141,142,143,144,145,146</sup>

Castañeda y otros informaron cambios microestructurales en materiales metálicos por PLPA (técnica fotoacústica de láser pulsado) utilizando pulsos de láser. Estos cambios se asociaron a la modificación de las propiedades ferroeléctricas.<sup>143,145,146,147,148,149,150,151,152</sup>

Aldebarran y otros, asociaron las transformaciones de fase con el comportamiento paraeléctrico de películas delgadas de ZnO-ZnS; también mencionan que las transformaciones se presentan a baja temperatura, siendo de tamaño nanométrico.<sup>151,152,153,154,155</sup>

Por otro lado, Pérez et al., Demostraron mediante estudios fotoacústicos en películas delgadas de  $V_2O_5$ , transformaciones de fase que modificaron las propiedades ópticas y superficiales de las películas delgadas.<sup>156,157,158</sup>

Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la temperatura y las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción, dureza y fotoacústica de la aleación Al 6061 a diferentes parámetros de tratamiento térmico.

# Capítulo 3

### 3 Desarrollo experimental

El desarrollo experimental de este trabajo se llevó a cabo en tres etapas. La primera etapa está relacionada con la “caracterización” de las materias primas; la segunda describe el proceso de “preparación de sustratos metálicos y deposición de películas delgadas, y la tercera y está relacionada con la caracterización de las películas delgadas, ver Figura 42.



Figura 42.- Diagrama general del trabajo de tesis que está distribuido en tres etapas.

#### 3.1 Primera etapa

Esta etapa está constituida por tres subetapas:

Caracterización de materias primas regionales (I), Preparación de muestras tipo sub size para ensayos bajo norma ASTM E8, con base al material seleccionado en la etapa anterior (II) y Tratamientos térmicos y mecánicos (III)

##### 3.1.1 Sub-Etapa I: Caracterización de materias primas

Esta etapa consistió en la caracterización del Aluminio 6061-T6 mediante ensayos de tracción y dureza de los proveedores locales. Los resultados fueron comparando con la ficha técnica y con los establecidos en la Norma ASTM B-308.<sup>159</sup>

Para esta etapa se maquinaron probetas de aluminio 6061-T6, después se procedió a realizar los ensayos de tensión a dichas probetas, de acuerdo a lo especificado en las normas ASTM E8-M-19 (Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic

Materials, 2019)<sup>160</sup> y B557-10 (Tension Testing Wrought and Cast Aluminium- and Magnesium- Alloy Products, 2010).<sup>161</sup>

Para el desarrollo de esta se adquirieron una barra de aluminio 6061 T6 de  $\frac{3}{8}$  in de diámetro, a dos proveedores diferentes de la región.

Seguidamente, se procedió al maquinado de dichas barras, para darle la forma de probeta  $\frac{3}{8}$  in bajo los estándares de la norma ASTM E8-M-19, para finalmente ensayarse en una Máquina de Ensayos Universal SHIMADZU.

La máquina utilizada cuenta con un software, en el cual se capturan las dimensiones de cada una de las probetas (longitud mm y diámetro mm) y al momento de iniciar el ensayo, va calculando automáticamente el desplazamiento y fuerza en una tabla de datos, así como una gráfica de esfuerzo-deformación, y el punto donde llega la ruptura.

Se repitió el mismo procedimiento para cada una de las probetas, que en total fueron cuatro, dos probetas por proveedor.

Posteriormente, una vez tomadas los resultados proporcionados por la máquina de tensión, se graficaron cada uno de los resultados correspondiente a cada probeta. En las gráficas se señala el límite elástico, esfuerzo máximo, zona plástica, zona elástica y punto de ruptura.

Seguidamente se calculó el porcentaje de elongación, para luego proceder con las comparaciones, según la norma ASTM B 308-10 y las fichas técnicas expedidas por cada uno de los proveedores.<sup>162</sup>

Para las pruebas de dureza, se tomaron muestras del mismo material, esto es, de la misma sección del material analizado, esto con el fin de obtener resultados confiables al momento de hacer las comparaciones. Las medidas de las dos muestras para dureza, fueron de  $\frac{3}{8}$  in de diámetro. Las muestras se realizaron en el durómetro semiautomático marca Wilson con la escala Vickers, aplicando una carga de 500 gr ( $H_{V0.5}$ ), con indentador de diamante.

Se realizaron un total de 10 pruebas en cada uno de las muestras, esto con el fin de sacar un promedio general de cada muestra.<sup>159</sup>

### 3.1.2 Sub-Etapa II: Preparación de muestras ASTM E8 para estudio

Con base a los resultados de la etapa 4.1, descrita anteriormente. Se determinó que la materia prima para esta esta fuera una placa de aluminio 6061-T6 con un espesor de 6.35 mm. Esta presentación comercial fue seleccionada en base a los positivos resultados de su caracterización en comparación con la norma ASTM B308M-20 presentes en el estudio “Análisis comparativo de las propiedades mecánicas del aluminio 6061-T6 con base a la norma ASTM B 308-20 y fichas técnicas de proveedores locales”.<sup>159,162</sup>

De esta placa se maquinaron veinte probetas tipo Sub size con las dimensiones definidas en la norma ASTM E8-M-19, tal y como se muestran en la Figura 43.

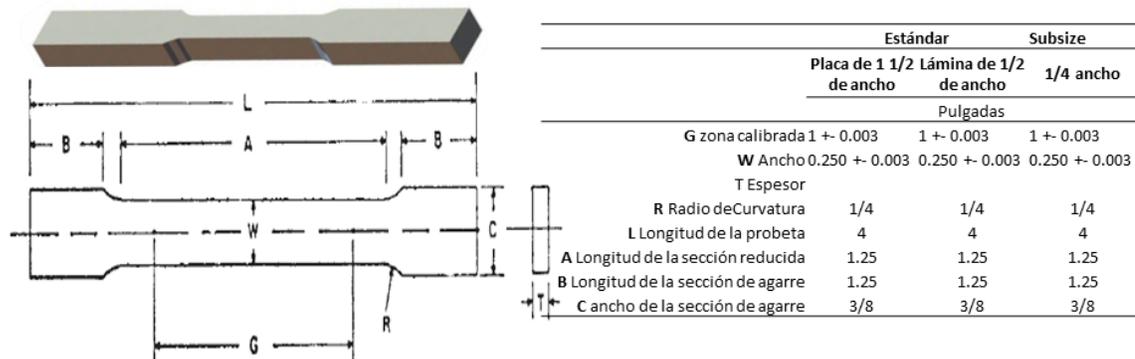


Figura 43.- Esquema de Muestra Subsize ASTM E8-19.

Las veinte probetas maquinadas, fueron divididas en dos grupos de diez, identificándolos como grupo A y grupo B (con trabajo en frío). En ambos grupos se separaron dos probetas para ensayar a tensión y tenerlas como muestras testigo del material; las dieciocho probetas restantes fueron solubilizadas a 555°C durante una hora y enfriadas en agua a temperatura ambiente, al finalizar este tratamiento se separaron dos para ensayarlas a tensión y tener muestras del material únicamente solubilizadas.

Las dieciséis probetas restantes se dividieron en tres grupos de cuatro probetas cada uno. A cada grupo se les aplicó tratamiento de envejecido en tres rangos de temperatura (150°C, 175°C, 200°C respectivamente) durante una hora, fueron enfriadas en agua a temperatura ambiente, posteriormente a dos muestras de cada

grupo se realizó el trabajo en frío al 5%, para finalizar con el ensayo de tracción de cada muestra, tal y como se muestra en la Tabla 7.

**Tabla 7.-** Control de muestras para estudio de modificación termo-mecánica de aluminio 6061 T6.

Muestra	Testigo	Solubilizado	Temperatura de Envejecimiento (°C)		
			150	175	200
<b>A1</b>	A11	A12	A13	A14	A15
<b>A2</b>	A21	A22	A23	A24	A25
			B13	B14	B15
	<b>Trabajo en frío</b>		B23	B24	B25

### 3.1.3 Sub-Etapa III: Modificación de propiedades mecánicas mediante tratamientos termo-mecánicos de aluminio 6061 T6

Una vez que fueron manufacturadas las muestras de Aluminio 6061-T6 descritas en la sección 3.1.2, se procedió a la modificación de las propiedades mecánicas, mediante tratamientos térmicos de solubilizado a 550°C, seguido de envejecidos a las temperaturas de 150°C, 175°C y 200°C y de deformación plástica al 5% del esfuerzo de cedencia, ver Tabla 7.

Para dar inicio con ésta tercera sub etapa, se consideró a un aluminio que pertenece a la serie 6000, la cual tiene como principales elementos aleantes al magnesio y silicio, la cual presenta pocas impurezas. La aleación utilizada fue la 6061-T6, de la cual se profundizo en el capítulo II, así como en trabajos previos.<sup>159,162</sup>

Los procesos de solubilizado y envejecido fueron aplicados con objetivos distintos. El primer tratamiento busca conseguir una solución sólida homogénea, mientras que el segundo, trata de mejorar y estabilizar las propiedades mecánicas del material favoreciendo la precipitación de pequeñas fases de Al, Mg o Si, entre otras.

De las veinte muestras se tomaron dieciséis para ser solubilizadas de las cuales cuatro (A11, A21, B11 y B21) quedarían como referencia de dicho tratamiento térmico, para posteriormente aplicar el tratamiento térmico de envejecido a las doce restantes,

cuatro muestras por cada temperatura seleccionada y deformación al 5% de la siguiente manera:

150°C: A13, A23, B13 y B23.

175°C: A14, A24, B14 y B24.

200°C: A15, A25, B15 y B25.

### **3.1.3.1 Solubilizado**

Se introdujeron las dieciséis muestras (A12, A22, A13, A23, A14, A24, A15, A25, B12, B22, B13, B23, B14, B24, B15 y B25) en un horno para tratamiento térmico C1228/PM4 previamente calentado a 555°C.

Una vez alcanzada la temperatura se introdujeron las dieciséis muestras, ya que se estabilizó la temperatura se comenzó a contabilizar el tiempo de permanencia de homogenización que fue de 1 hora.

### **3.1.3.2 Enfriamiento Rápido**

Cumplido el tiempo de permanencia del tratamiento de solubilizado, se procedió a realizar el enfriamiento de las mismas, para este fin las muestras fueron sacadas del horno con ayuda de unas pinzas y se colocaron de manera horizontal dentro de un recipiente con agua con 20 cm de altura a temperatura ambiente (20°C aproximadamente).

### **3.1.3.3 Envejecido**

Después del homogenizando de las muestras se seleccionaron dos muestras de referencia con este tratamiento. El resto de las muestras fueron clasificadas como se describe en el apartado 3.1.2 las cuales serán sometidas a tratamientos de envejecido. Ver Tabla 7. El tratamiento de envejecido consiste en el calentamiento de las muestras a 150°C, 175°C y 200°C con una hora de permanencia a cada temperatura, siguiendo la misma metodología descrita en sección 3.1.2, para finalmente enfriarse rápidamente en agua, en este tratamiento se tuvieron las muestras (A13, A23, A14, A24, A15, A25, B13, B23, B14, B24, B15 y B25) como se indica en la nomenclatura de la Tabla 7.

#### **3.1.3.4 Deformación Plástica**

Para esta etapa fue necesario conocer el límite elástico proporcional al 5%, el cual se calculó con base a la gráfica de esfuerzo – deformación obtenida de las muestras testigo, solubilizadas obtenidas en las secciones 4.1 de esta misma sección.

Tal como se menciona en el capítulo I, subtema 1.2.2; el trabajo en frío o endurecimiento por acritud es una manera eficaz de moldear materiales metálicos mientras se incrementa su resistencia. Esto se logrará sacrificando un porcentaje de la ductilidad del material.

El proceso se realizó en las seis muestras que fueron envejecidas a las temperaturas de 150°C, 175°C y 200°C por una hora correspondientes a las muestras con las nomenclaturas (B13, B23, B14, B24, B15 y B25), ver Tabla 7.

Para el desarrollo de esta subetapa, las muestras fue necesario dimensionar el espesor (W) y la longitud calibrada (G) de la probeta, tal y como se muestra en la Figura 43. Estos datos fueron alimentados al software de la Máquina Universal de Ensayos Mecánicos SHIMADZU. Es importante mencionar que el 5% de deformación, se tomó como referencia la carga aplicada a los 5mm. Esto se repitió con las seis muestras envejecidas ya mencionadas anteriormente.

#### **3.1.3.5 Ensayo de Tracción**

Una vez completados los tratamientos térmicos y trabajo en frío, y antes de proceder con los ensayos de tensión, se tomaron las medidas a cada una de las probetas; ya que estas se capturaron en el software. Ingresada la información de cada una de las probetas en el software.

Es importante mencionar que las veinte muestras fueron ensayadas hasta su ruptura con una velocidad de deformación de 0.5 mm/min.

De las curvas esfuerzo-deformación resultantes, se identificaron los valores de esfuerzo a la cedencia, máximos y a la ruptura con sus respectivos valores de deformación, para posteriormente determinar las propiedades elásticas y plásticas, como, el módulo de Young, la resiliencia, plasticidad y tenacidad mediante las ecuaciones descritas en el capítulo I, subtema 2.2.1.

### **3.1.3.6 Pruebas de Dureza**

Por ultimo las muestras se les realizo un ensayo de dureza Vickers, que consiste en la aplicación de una fuerza de 4.9 N. Se tomaron 5 indentaciones por cada espécimen, tal como lo dicta la norma ASTM E92 – 17 <sup>163</sup>.

Es importante mencionar que esta prueba de dureza se realizó en dos equipos en un equipo semiautomático Wilson Hardness Tukon 1102 <sup>164</sup>, y otro automático Shimadzu Twin Mod 123 <sup>165</sup>, con las mismas condiciones y a todas las muestras. Finalmente, se obtuvo el promedio de los resultados y se contrastaron.

A manera de resumen la primera etapa del desarrollo experimental constó de dos etapas; la primera en la que se caracterizó el material de los proveedores mediante ensayos de tensión, dureza y metalografía, seguida de la preparación de muestras sub size ASTM E-8 las cuales fueron modificadas termo mecánicamente mediante tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido a 150°, 175° y 200°C, y deformación mecánica al 5%, para finalmente medir sus propiedades mecánicas a la tracción y dureza.

## **3.2 Segunda etapa**

Es importante mencionar que esta segunda etapa se desarrolló con la colaboración de la Dra. Rosalba Castañeda y el Dr. Ignacio Figueroa, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnologías ICAT – UNAM y del IIM instituto de investigación de materiales IIM – UNAM, respectivamente.

Para esta segunda etapa se tomaron en cuenta los resultados obtenidos de la sección 3.1; que fueron publicados en “Study Of The Mechanical-Photoacoustic Properties Of Thermally Modified Al-6061-T6” <sup>6</sup> en el que se determinó que el tratamiento térmico de solubilizado a 555°C y envejecido a 150°C son los más promisorios en cuanto propiedades mecánicas de los sustratos metálicos de aluminio 6061 T6. Así como los resultados publicados en “Development of AlN and TiB<sub>2</sub> Composites with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> as Sintering Aids” en el que se determinó que el cerámico nanoestructurado más promisorio para esta investigación es el diboruro de Titanio dopado con zirconio (TiB<sub>2</sub>-Zr).<sup>166</sup>

Esta esta etapa consta de dos subetapas, ver Figura 42; la primera que está relacionada con la preparación de sustratos de aluminio 6061 T6, desarrollada en FCITEC - UABC (I), la segunda enfocada en la deposición de películas delgadas de cerámico de  $TiB_2$ -Zr mediante ablación laser, realizada en el ICAT-UNAM.

### 3.2.1 Preparación de sustratos metálicos

Esta etapa consistió en la preparación de sustratos de los sustratos de aluminio 6061 T6, para tal fin y con base a los resultados obtenidos de la primera parte descritos en la sección 3.1, se adquirió una lámina de aluminio 6061 T6 de la cual se cortaron secciones de lámina de 20mm de ancho por los 30cm de largo, ver Figura 44a, una vez que seccionadas estas se llevaron a una fresa con control numérico para ser cortadas y rectificadas para obtener secciones de lámina de 20 mm<sup>2</sup> y de 1mm de espesor, ver Figura 44b.

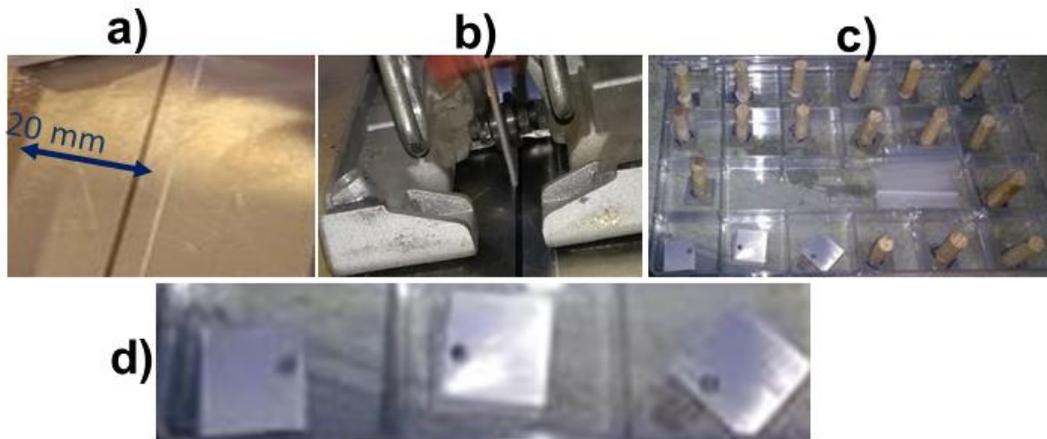


Figura 44.- Descripción grafica de preparación de placas de sustrato.

#### 3.2.1.1 Tratamientos térmicos

Una vez cortadas los sustratos con las dimensiones antes mencionadas, y tomándose en cuenta los resultados de la sección 3.1.3, en la que se determinaron que las condiciones más óptimas de propiedades mecánicas de los tratamientos térmicos de solubilizado a 550°C por una hora y envejecido a 150°C por una hora.

Es importante mencionar que se elaboraron un total de 100 muestras aunque el 30% de las muestras se dejaron como testigo (30 muestras de material virgen); el resto de las muestras se solubilizaron a 550°C por una hora, de las cuales el 20% de éstas se

separaron (15 muestras de material solubilizado); de las 55 muestras sobrantes fueron envejecidas a 150°C por una hora y también se separaron (15 muestras de material solubilizado y envejecido), para que el resto de las muestras fueran desbastadas y pulidas para que fungieran como sustratos metálicos, ver Figura 44c y Figura 44d.

### 3.2.1.2 Selección de material cerámico de blanco TiB<sub>2</sub>-Zr

En estudios previos se determinó que el aluminio 6061 T6 era posible cambiar sus propiedades mecánicas a bajas temperaturas. De la misma forma, Constantino <sup>166</sup> logro sintetizar materiales cerámicos de TiB<sub>2</sub>-Zr, densos y con propiedades refractarias y mecánicas respetables.

Por lo que se consideró que estos dos resultados serían útiles en la generación de películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr en sustratos metálicos de Aluminio con propósito ingenieriles; es decir un aluminio modificado térmicamente con propiedades mecánicas aceptables y tribológicas que fuese resistente al desgaste y a la temperatura.

### 3.2.2 Deposición de película delgada de TiB<sub>2</sub>-Zr por Ablación Laser

Esta etapa inicio con la limpieza previa de la cámara – reactor, la cual se limpió con acetona presurizándose al alto vacío para eliminar todas las impurezas y evitar contaminaciones de las películas. Paralelamente los sustratos fueron limpiados con la ayuda de un equipo de ultrasonido por 10 minutos en un recipiente con acetona, ver imagen Figura 45 respectivamente.

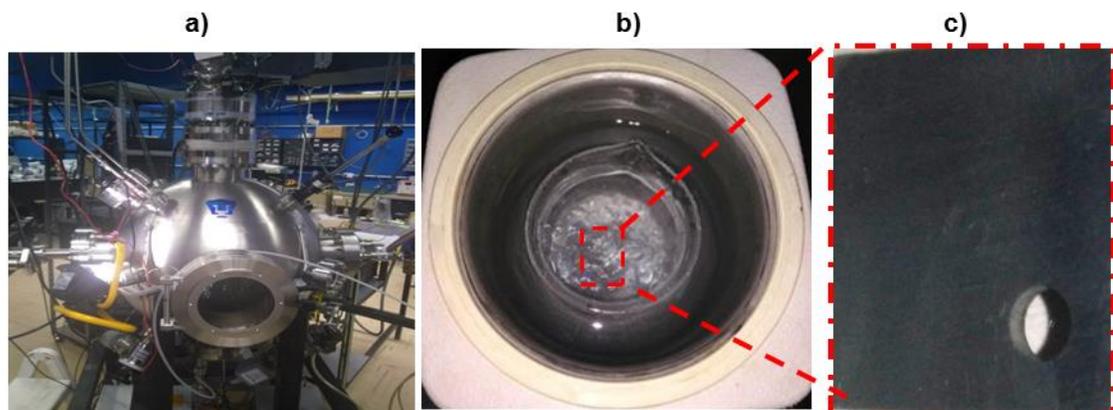
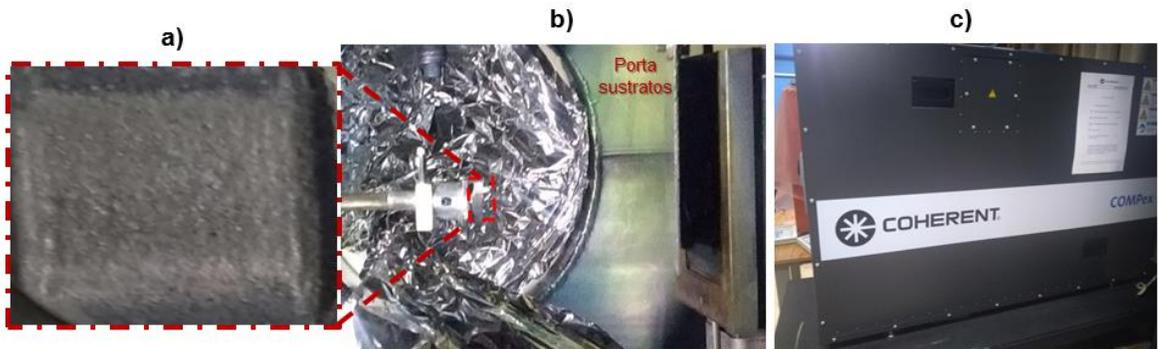


Figura 45.- Cámara – reactor de vacío para depósito de películas delgadas.

Una vez que se tuvieron los equipo limpios se procedió a ensamblar el arreglo “blanco – laser – sustrato”, en el cual en un extremo está el porta blancos, y en el otro extremo alineado está el portasustratos, y el láser COMPex, que incidirá sobre el blanco con la energía necesaria para formar el plasma necesario para la deposición del desplazado del blanco al sustrato, ver Figura 46.



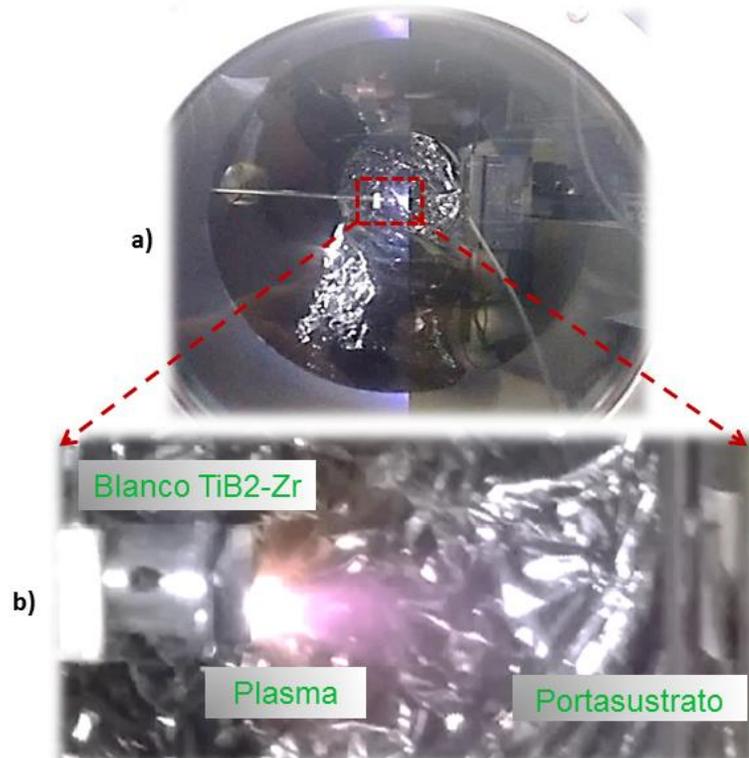
**Figura 46.-** Arreglo de blanco sustrato laser.

Es importante destacar que la limpieza de la cámara, la alineación del láser y la instalación del blanco es solo una vez y antes de la primera corrida, ya que en los procesos subsecuentes solo se mueve el portasustratos.

El tiempo que tarda en alcanzar el medio vacío y el alto vacío de  $1 \times 10^{-6}$  mtorr oscila entre 2 y 3 horas; que son las condiciones de presión con las que se calibro las pulsaciones del láser para generar el plasma, con el que se favorece la deposición de las películas delgadas de  $TiB_2-Zr$ , como se aprecia en la Figura 47.

Estudios previos realizados por la Castañeda, ha demostrado que 30 minutos con una energía de un láser de  $1 \text{ J/cm}^2$  y  $2 \text{ J/cm}^2$  con un spot de 10 Hertz/seg a una distancia de trabajo de 5cm a una presión de vacío de  $10^{-6}$  torr, son suficientes para obtener películas delgadas de hasta 100nm.<sup>146,147</sup>

Con el propósito de no interferir o generar cambios significativos en los sustratos metálicos se determinó que la temperatura de deposición fuera de  $110^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$  por un tiempo de 30 minutos, de tal manera que para éste estudio se utilizaron 6 muestras tal cuya nomenclatura se muestra en la Tabla 8.



**Figura 47.-** Vista de plasma generado por incidencia del láser sobre el blanco deTiB<sub>2</sub>-Zr.

**Tabla 8.-** Parámetros de deposición de TiB<sub>2</sub>-Zr en Al-6061-T6 mediante ablación laser.

TiB <sub>2</sub> -Zr	110°C	120°C	130°C
1 J/cm <sup>2</sup>	T1	T2	T3
2 J/cm <sup>2</sup>	T4	T5	T6

### 3.3 Tercera etapa

Una vez que se obtuvieron las películas delgadas en los sustratos de Aluminio, se prosiguió con la preparación con el acondicionamiento para su caracterización por Fotoacústica, DRX y MEB.

Es importante mencionar que el resultado de las técnicas de caracterización en conjunto, se podrá evidenciar en primera instancia si la película delgada se generó con las condiciones seleccionadas, y en segundo plano se podrán hacer algunas mediciones como el espesor, la estructura cristalina, la dureza, homogeneidad de la película delgada por mencionar algunas.

### **3.3.1 Preparación para muestras de Fotoacústica**

Para el caso de fotoacústica fue necesario cortar una sección del sustrato con la delgada. Con la ayuda de un disco de diamante para cortar secciones de 2mm por 2mm.

De igual manera se utilizaron los parámetros definidos en estudios previos, en el que el análisis de fotoacústica del Al 6061-T6 solubilizado y del Al 6061-T6 solubilizado y envejecido serán un punto de referencia para estos sustratos con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr.

La configuración experimental fotoacústica empleada consistió en un láser pulsado Nd:YAG (Ekspla 3100, con un ancho de pulso de 5 ns y una tasa de repetición de 10 Hz a una longitud de onda de 355 nm); un divisor de haz y un detector piroeléctrico; un horno de tubo eléctrico comercial conectado a un control de temperatura PID; y una cerámica piezoeléctrica acoplada a la muestra a través de una barra de cuarzo. Las señales promediadas (150 escaneos) fueron monitoreadas con un osciloscopio digital.<sup>140-142</sup> La velocidad de calentamiento empleada fue de 3°C/min en un intervalo de 23°C a 140°C en el horno de tubo horizontal OTF 1200X.

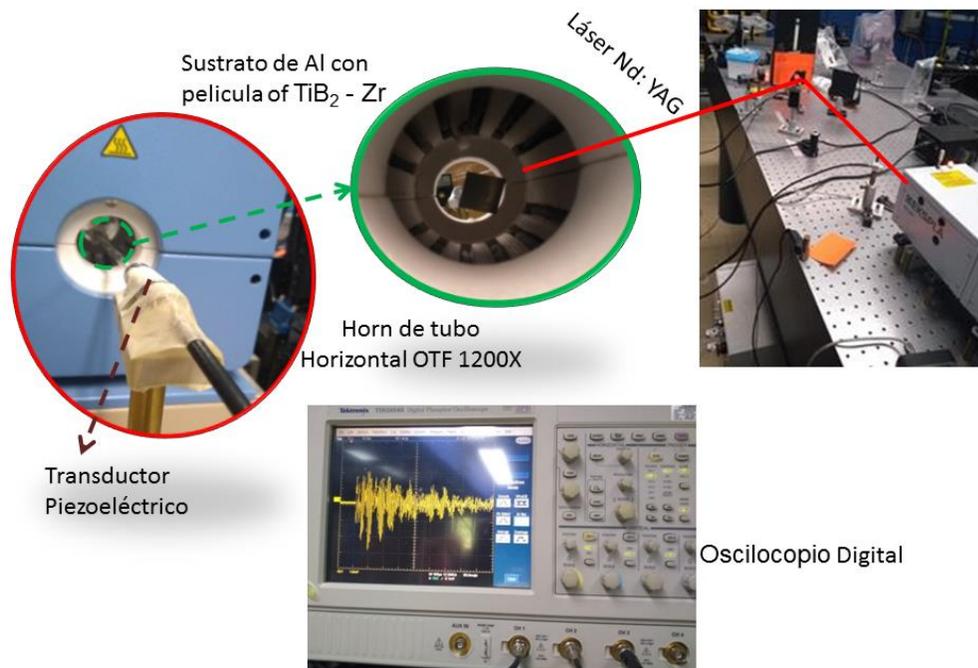
Las lecturas de longitud de onda se registraron cada 2°C. La señal acústica de salida detectada por un transductor piezoeléctrico se generó en aluminio adherido a la varilla de cuarzo. Estos experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento tan lenta como para considerarlos eventos de temperatura constante. Ver Figura 48.

Los resultados de estas pruebas, se muestran en dos tipos de gráficos, uno del valor de la “indicación” normalizada Vs temperatura y una segunda en la que grafica la “indicación” Vs temperatura.

### **3.3.2 Preparación para muestras por DRX**

Para este caso no fue necesario preparar los sustratos con películas delgadas, ya que solo se requería identificar las fases presentes en la superficie de éste. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Philips X'PERT, modelo PW-3040 con las siguientes condiciones experimentales: temperatura ambiente, radiación K $\alpha$  de cobre,

rango de barrido  $2\theta$  de  $10\text{--}80^\circ$ , tamaño de paso de  $0.03^\circ 2\theta$ , con un voltaje de 40 kV y 100 mA de corriente.



**Figura 48.-** Corte de muestras de películas delgadas para su evaluación mediante fotoacústica de la de las películas delgadas de  $\text{TiB}_2\text{-Zr}$ .

### 3.3.3 Preparación para muestras MEB

Para MEB se utilizaron dos tipos de muestras, una para analizar la morfología superficial de la película y la otra de perfil para medir el espesor de la película depositada formado.

Las muestras para análisis de perfil se montaron en resina epóxica EPOFIX, de tal manera que la muestra tuviese una posición perpendicular a la superficie del molde.

La preparación materialográfica consistió en dos etapas esenciales, desbaste y pulido. El desbaste se hizo manualmente con papel abrasivo (lijas) de carburo de silicio del número 80, 120, 240, 320, 400, 600, 1200 y 2400, usando agua como lubricante.

Posteriormente las muestras fueron pulidas en paños de pelo corto Microcloth, con suspensiones de alúmina con tamaños de partícula de 1, 0.3 y  $0.05\ \mu\text{m}$ . Para finalmente limpiarlas con alcohol durante 5 minutos en un baño de ultrasonido.

Todas las muestras fueron recubiertas con grafito electrolítico, en una evaporadora de vacío marca Jeol modelo JEE-400, a una presión de  $1 \times 10^{-4}$  Pa, con 50 A de corriente y un rango de evaporación de 20–30 seg.

Se empleó un microscopio marca Philips, modelo XL30 ESEM, al alto vacío, con 20 kV de voltaje de aceleración, con un rango de corriente de 65–80  $\mu$ A y una distancia de trabajo de 10mm.

Los microanálisis semicuantitativos se realizaron con un programa computacional marca Falcon, modelo EDAX de ventana delgada, con un tiempo de incidencia de 30 segundos.

#### **3.3.4 Pruebas de nanoindentación**

La Nanoindentación se realizó utilizando un indentador de punta esférica Berkovich. El radio de la punta se determina, a partir de la calibración de la forma del indentador en un estándar de sílice fundida. El indentador Berkovich mostró un redondeo de punta de 750 nm y el penetrador como tenía un radio de punta nominal de 25 micras con una carga de 200gr por 15 segundos. Las indentaciones se llevaron a cabo utilizando una medición continua rigidez (CSM) módulo con el fin de determinar dinámicamente la dureza y el módulo de Young como una función del desplazamiento del indentador <sup>167</sup>.

# Capítulo 4

## 4 Resultados

Tal y como se describe en el capítulo anterior, los resultados se presentan en tres etapas.

Los resultados de la primera etapa son producto de pruebas mecánicas, como es el ensayo a la tensión, del cual se obtuvieron curvas de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ), y se determinaron propiedades mecánicas del aluminio 6061 T6, como lo son modulo elástico, esfuerzo a la cedencia máximo y a la ruptura con sus respectivas deformaciones; para que con dichos valores finalmente se calculen propiedades elasto - plásticas como la resiliencia, la plasticidad y la tenacidad, los cuales son comparados con los de la ficha técnica y la norma ASTM B 308-10.<sup>159,162,168</sup>

Los resultados de esta etapa fueron fundamentales para continuar con la manufactura de muestras para ensayos de tensión en muestras de aluminio 6061 T6 modificadas térmicamente mediante un solubilizado, envejecido y deformación mecánica. De las curvas de esfuerzo deformación obtenidas se identificaron el modulo elástico, esfuerzo a la cedencia máximo y a la ruptura con sus respectivas deformaciones, así como la resiliencia, plasticidad, tenacidad y dureza Con base a los resultados anteriores, se determinó que las muestras a 150°C presentaban los valores muy promisorios o potencialmente con aplicaciones ingenieriles.<sup>6</sup>

Dichas condiciones se usaron como base en la segunda etapa, en la que se prepararon sustratos de aluminio 6061 T6 modificados térmicamente, en los que se depositaron películas cerámicas nanoestructurados de Diboruro de Titanio ( $TiB_2$ ).<sup>44,166</sup>

Los resultados de tercera etapa corresponden a la caracterización de dichos sustratos mediante fotoacústica, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

### 4.1 Caracterización de proveedores locales de aluminio 6061 T6

En la Figura 49 y Figura 50 muestran las curvas de esfuerzo deformación del aluminio 6061 T6 de los proveedores 1 y 2 de materia prima. En ellas muestran los resultados del límite elástico, módulo de elasticidad ( $E$ ), esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}$ ) y ruptura ( $\sigma_{rup}$ ), así como la zona elástica y plástica para las seis muestras de los proveedores uno y

dos. Se puede ver que el límite elástico y módulo de Young ( $E$ ) son aproximadamente iguales para cada una de las muestras.

Es importante señalar que el esfuerzo de ruptura es diferente en cada una de las muestras. Se observa que el esfuerzo máximo de mayor valor, corresponde a la muestra D (línea negra) para el proveedor uno y B (línea amarilla) para el proveedor dos. Por otro lado, para ambos proveedores, el esfuerzo de ruptura tiene pequeñas variaciones en la deformación, pero aproximadamente el mismo valor en el esfuerzo dado en MPa; cuyos resultados serán comparados con la norma ASTM B 308-10 y las fichas técnicas de cada proveedor.<sup>162</sup>

En las Tabla 9 y Tabla 10 se presentan el promedio de los valores del límite elástico, módulo de Young, esfuerzo máximo, deformación máxima, esfuerzo a la ruptura, deformación a la ruptura, tenacidad, resiliencia y porcentaje de elongación de las seis muestras correspondiente al proveedor 1 y 2 respectivamente.

## **4.2 Primera Etapa: Propiedades mecánicas de los materiales aluminio 6061 T6**

Con base a los resultados de la etapa 4.1, se continuo con la caracterización de las muestras de aluminio 6061 T6 modificado térmica y mecánicamente descritos en la sección 3.1.3.4 Los resultados de tensión y dureza se describen a continuación.

### **4.2.1 Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \epsilon$ )**

Los resultados del ensayo de tensión corresponden a las 16 muestras que fueron modificadas térmicamente.

#### **4.2.1.1 Muestras Testigo**

La Figura 51 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio Testigo, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_o = 299 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 315 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 275 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_P$  y energía de tenacidad  $E_r$  que se obtiene de

esta gráfica se calcularon con las ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.

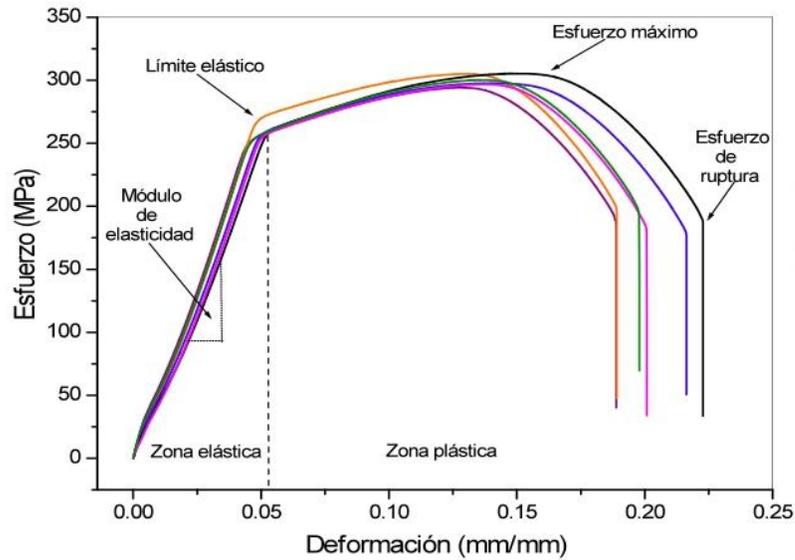


Figura 49.- Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de Proveedor 1.

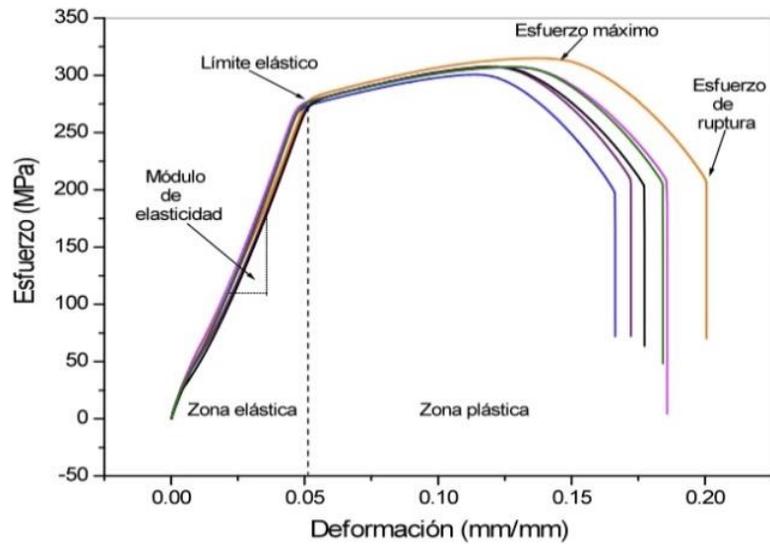


Figura 50.- Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \varepsilon$ ) de Proveedor 2.

**Tabla 9.-** Propiedades mecánicas del Aluminio 6061 T6 de cada proveedor 1.

	Proveedor 1	Cumple Norma	Norma ASTM B 308	Ficha técnica
<b>Esfuerzo máximo</b>	300.2 MPa	Si	260 MPa	315.15 MPa
<b>Deformación máxima</b>	0.2026 mm			
<b>Esfuerzo a la ruptura</b>	187.07 MPa			
<b>Módulo elástico</b>	5.5248 GPa			
<b>Resiliencia</b>	6.271			
<b>Tenacidad</b>	31.571			
<b>Elongación</b>	17.085 %	Si	10%	9.26%
<b>Límite elástico</b>	256.39 MPa	Si	240 MPa	282.20 MPa

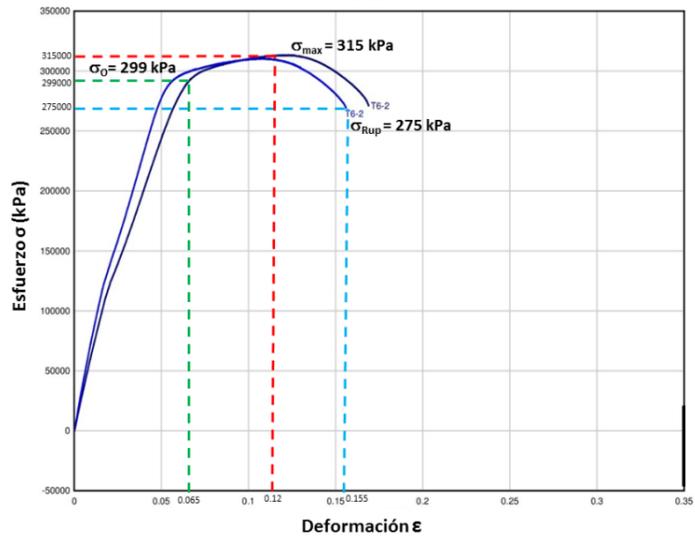
**Tabla 10.-** Propiedades mecánicas del Aluminio 6061-T6 de cada proveedor 2.

	Proveedor 1	Cumple Norma	Norma ASTM B 308	Ficha técnica
<b>Esfuerzo máximo</b>	307.74 MPa	Si	260 MPa	311.22 MPa
<b>Deformación máxima</b>	0.1808 mm			
<b>Esfuerzo a la ruptura</b>	203.99 MPa			
<b>Módulo elástico</b>	5.5698 GPa			
<b>Resiliencia</b>	6.711			
<b>Tenacidad</b>	30.214			
<b>Elongación</b>	14.299 %	Si	10%	14.89%
<b>Límite elástico</b>	271.72	Si	240 MPa	276.47 MPa

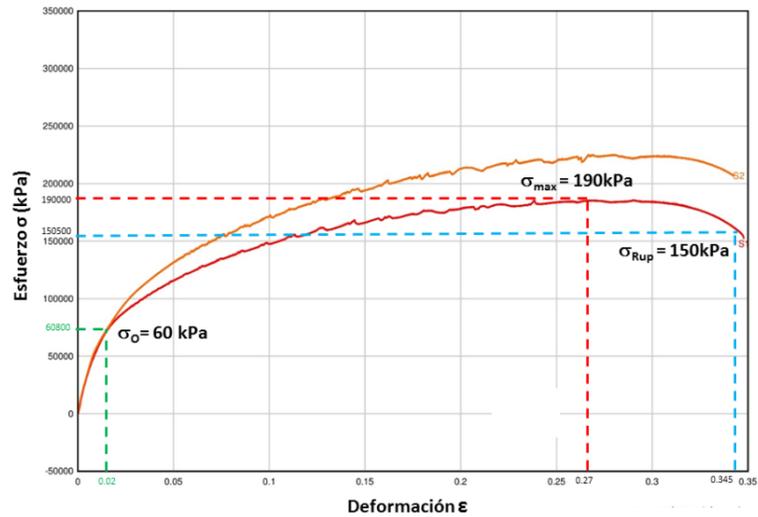
#### 4.2.1.2 Solubilizado con TT 555°C

La Figura 52 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio solubilizada con TT 555°C, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_o = 60 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 190 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 150 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía

de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_P$  y energía de tenacidad  $E_r$  que se obtiene de esta gráfica se calcularon con las ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.



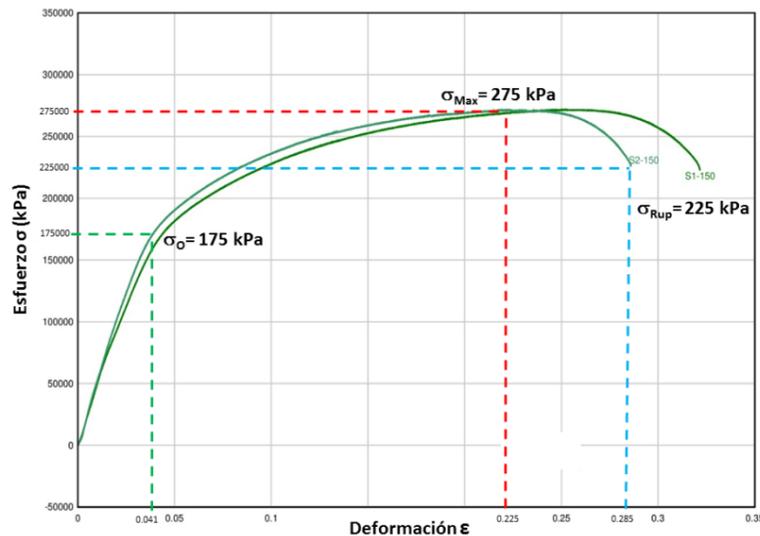
**Figura 51.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra testigo.



**Figura 52.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra solubilizadas con TT 555°C.

#### 4.2.1.3 Solubilizado a 555°C y envejecida a 150°C

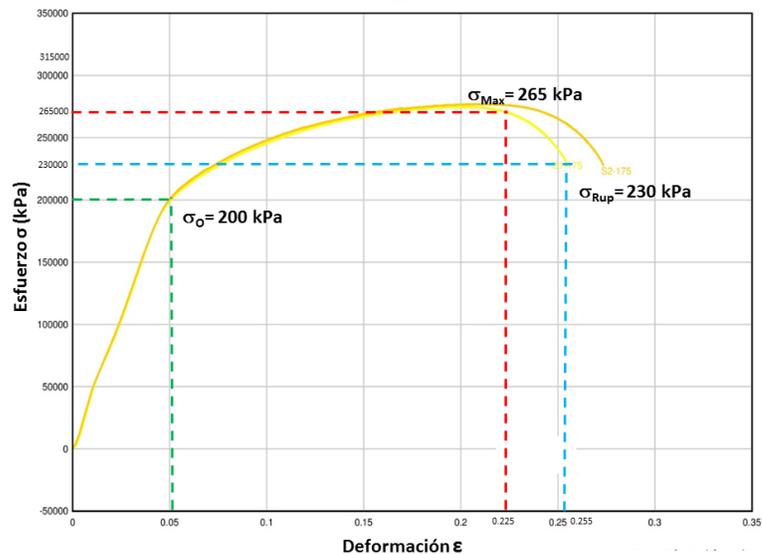
La Figura 53 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio solubilizada con TT 555°C y envejecida a 150°C, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_o = 175 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 275 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 225 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_P$  y energía de tenacidad  $E_T$  que se obtiene de esta gráfica se calcularon con las ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.



**Figura 53.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C y envejecida a 150°C.

#### 4.2.1.4 Solubilizada con TT 555°C y envejecida a 175°C

La Figura 54 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio solubilizada con TT 555°C y envejecida a 175°C, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_o = 200 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 265 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 230 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_P$  y energía de tenacidad  $E_T$  que se obtiene de esta gráfica se calcularon con las ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.



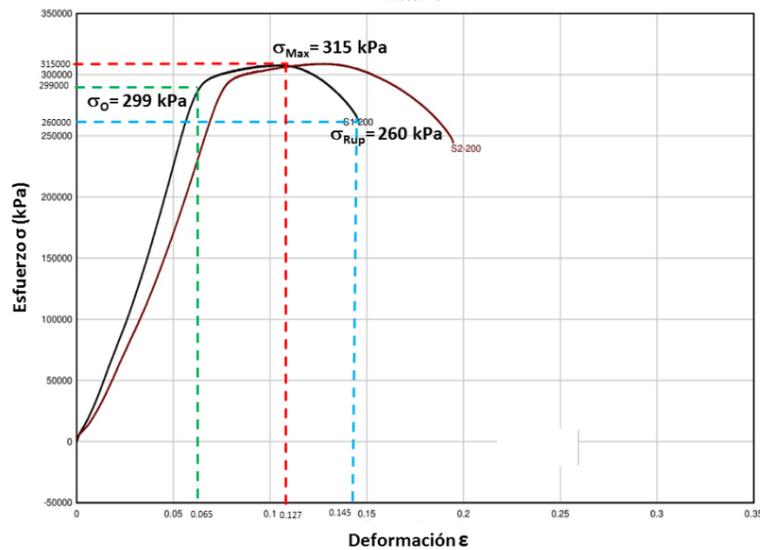
**Figura 54.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C y envejecida a 175°C.

#### 4.2.1.5 Solubilizada con TT 555°C y envejecida a 200°C

La Figura 55 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio solubilizada con TT 555°C y envejecida a 200°C, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_o = 299 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 315 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 260 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_p$  y energía de tenacidad  $E_r$  que se obtiene de esta gráfica se calcularon con las ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.

#### 4.2.2 Curvas de esfuerzo-deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) con endurecimiento por Deformación (Trabajo en Frio)

Los resultados de esta etapa corresponden a los de la etapa descrita en sección 3.1.3.4, cuyas muestras corresponden a la modificación de las propiedades mecánicas con tratamientos termomecánicos.



**Figura 55.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C y envejecida a 200°C.

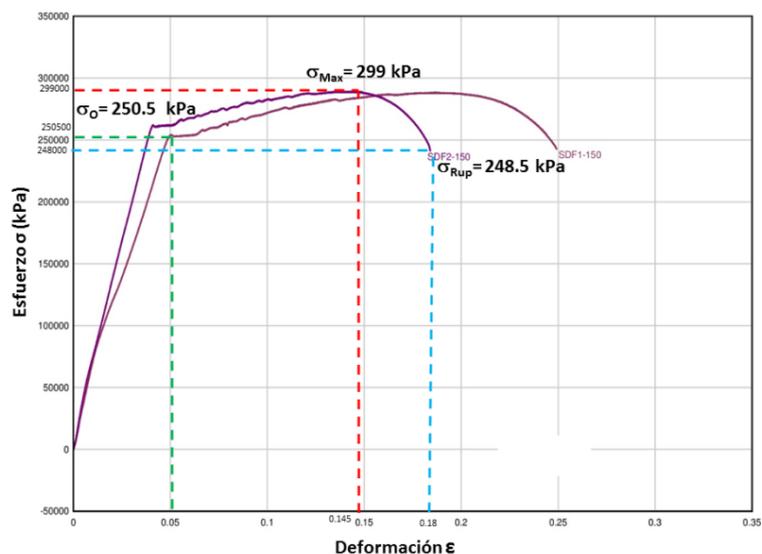
#### 4.2.2.1 Solubilizada con TT 555°C, envejecida a 150°C y trabajo en frío

La Figura 56 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio solubilizada con TT 555°C, envejecida a 150°C, y trabajo en frío, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_0 = 250 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 299 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 248 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_P$  y energía de tenacidad  $E_T$  que se obtiene de esta gráfica se calcularon con las ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.

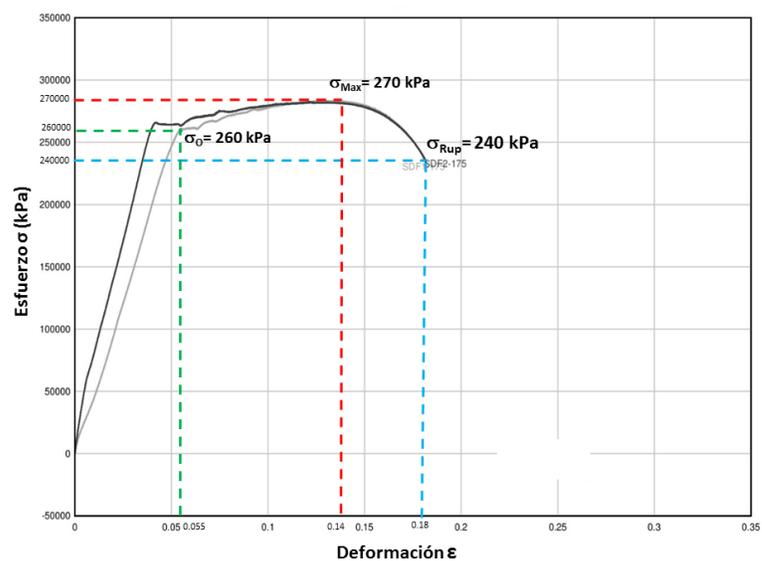
#### 4.2.2.2 Solubilizada con TT 555°C, envejecida a 175°C y trabajo en frío

La Figura 57 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio solubilizada con TT 555°C, envejecida a 175°C, y trabajo en frío, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_0 = 260 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 270 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 240 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_P$  y energía de tenacidad  $E_T$  que se obtiene de esta gráfica se calcularon con las

ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.



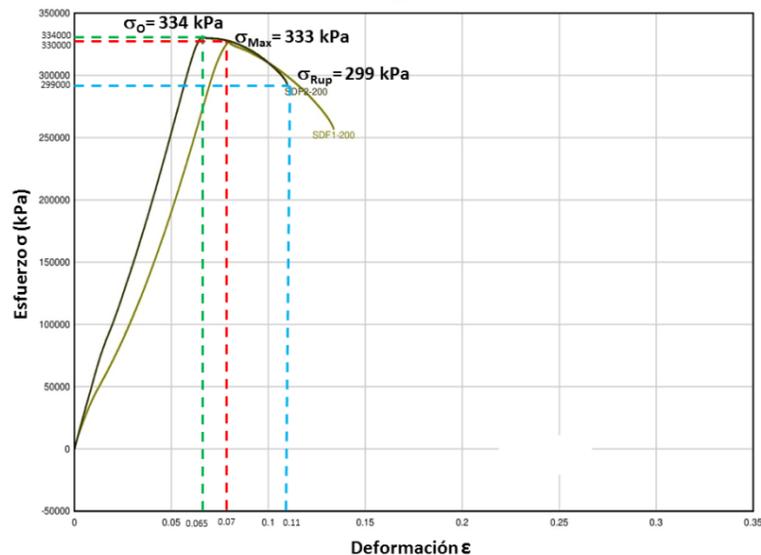
**Figura 56.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C, envejecida a 150°C y trabajo en frío.



**Figura 57.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C, envejecida a 175°C y trabajo en frío.

### 4.2.2.3 Solubilizada con TT 555°C, envejecida a 200°C y trabajo en frío

La Figura 58 muestra la curva de esfuerzo deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de la muestra de aluminio solubilizada con TT 555°C, envejecida a 200°C, y trabajo en frío, en la que se puede apreciar la zona elástica, delimitada por el esfuerzo de cedencia de  $\sigma_o = 334 \text{ kPa}$  (línea verde) y la zona plástica en la que se identifica el esfuerzo máximo de  $\sigma_{max} = 333 \text{ kPa}$  (línea roja) y el esfuerzo a la ruptura de  $\sigma_{rup} = 299 \text{ kPa}$  (línea azul). Los valores del módulo elástico  $E$ , energía de resiliencia  $E_R$ , energía de plasticidad  $E_P$  y energía de tenacidad  $E_T$  que se obtiene de esta gráfica se calcularon con las ecuaciones descritas en el apartado del desarrollo experimental y se muestran en la Tabla 11.



**Figura 58.-** Curva de Esfuerzo – Deformación ( $\sigma - \epsilon$ ) de muestra solubilizada con TT 555°C, envejecida a 200°C y trabajo en frío.

### 4.2.3 Concentrado de Datos propiedades mecánicas

La Figura 59 muestra todas las curvas de ( $\sigma - \epsilon$ ) en la que se puede contrastar que las curvas testigo y solubilizadas son las que mayor elongación tienen, es decir son más elongadas.

Es importante destacar que las curvas con trabajo en frío presentan un endurecimiento por lo que su plasticidad es menor pero su esfuerzo de cedencia es más alto tal y como se observa en las curvas con los picos de las curvas de ( $\sigma - \epsilon$ ) de la Figura 59.



#### 4.2.4 Resultados de Dureza

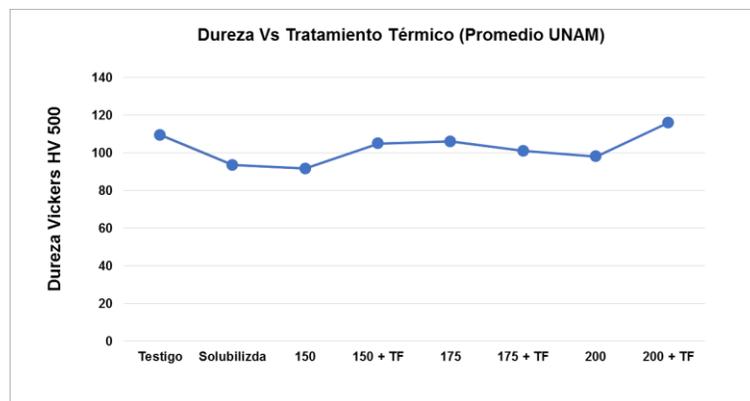
La Tabla 12 muestra los valores de dureza promedio obtenidos en dos diferentes equipos de dureza Vickers. El equipo automático Shimadzu del Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) y con el equipo análogo Wilson del FCITEC-UABC. En la que se puede destacar que los valores promedio son similares, cuya tendencia se puede observar en las Figura 60 y Figura 61 así como la Tabla 12 respectivamente.

Es importante mencionar que los ensayos de dureza se hicieron a todas las muestras bajo la norma ASTM E92 – 17.<sup>163</sup>

Las Figura 62 y Figura 63 muestran los valores de dureza por muestra, en la que se observa la dispersión de las medidas de dureza, evidenciándose que en las muestras con trabajo en frío muestran una dispersión mayor, es decir los valores están más separados.

**Tabla 12.-** Valores de Dureza promedio ( $H_{V500}$ ).

	Testigo	Solubilizada	50	150 + TF	175	175 + TF	200	200 + TF
<b>Shimadzu</b>	109	93	91	104	106	101	98	116
<b>Wilson</b>	99	85	90	78	95	93	106	115



**Figura 60.-** Comportamiento de dureza Vs tratamiento térmico (Shimadzu).

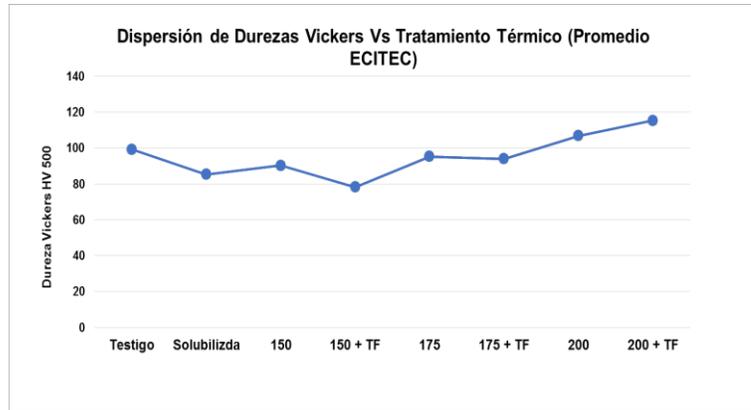


Figura 61.- Comportamiento de dureza Vs tratamiento térmico (WILSON).

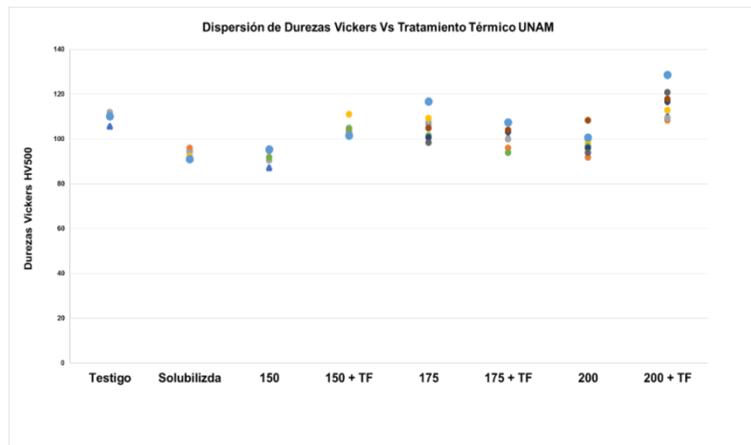


Figura 62.- Dispersión de dureza Vs tratamiento térmico (Shimadzu).

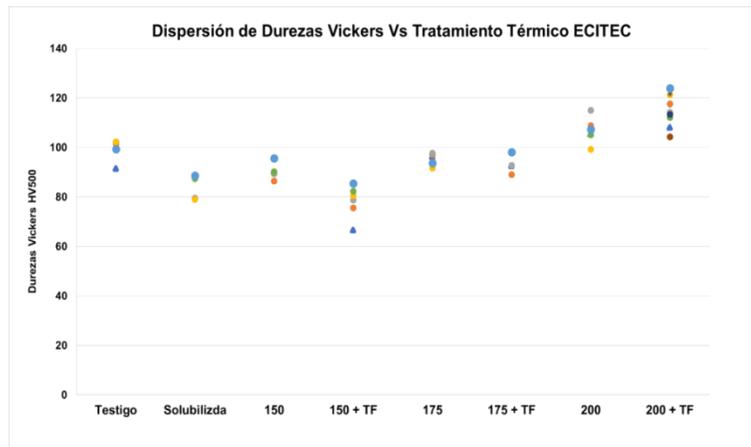
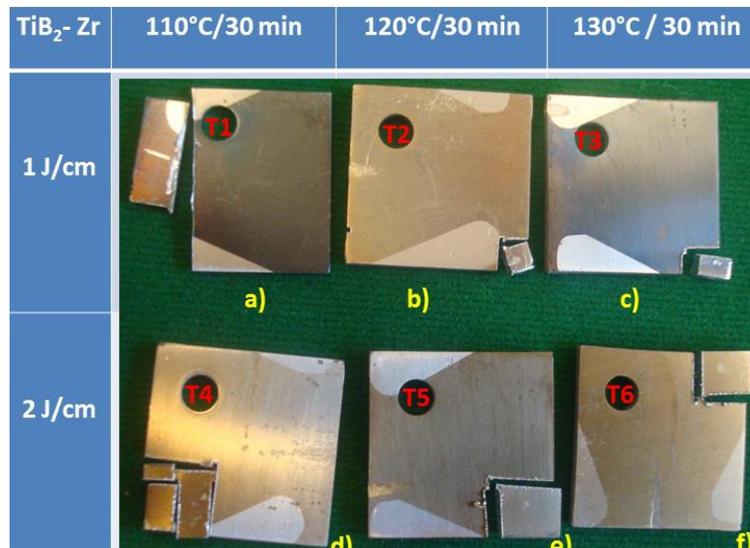


Figura 63.- Dispersión de dureza Vs tratamiento térmico (WILSON).

### 4.3 Caracterización de Películas delgadas

En la Figura 64 se muestra los 6 sustratos con las películas delgadas, así como las condiciones de deposición, en esta imagen se puede apreciar dos tonalidades de color de películas una de color gris oscuro como la presentada en las sustratos con un  $1 \text{ J/cm}^2$  a  $110^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$  y otra de color dorado con diferentes intensidades mostradas en el resto de las sustratos.



**Figura 64.-** Aspecto de las películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr sobre sustratos de Al 6061 T6 con 1 y 2 J/cm<sup>2</sup> obtenidas.

#### 4.3.1 Fotoacústica

Para el análisis de señales *fotoacústica*,  $PA(t, T_1)$  es la señal fotoacústica promedio de  $N$  señales a una temperatura “ $T_1$ ”. Cuando se repite este procedimiento para diferentes temperaturas, se obtuvieron las funciones  $PA(t, T_2)$ ,  $PA(t, T_3)$ . Se asumió que la correlación entre  $PA(t, T_i)$  y  $PA(t, T_{i+1})$  revelará los cambios que ocurren en la muestra en función de la temperatura experimental. Por tanto, se puede construir la función  $f(T)$  con un valor de correlación máximo para cada temperatura (que representa el valor cuadrático medio). Esta función  $f(T)$ , construida a través de las señales fotoacústicas promedio, contiene la información del comportamiento de la muestra en función de la temperatura. El índice  $t$  indica el tamaño de la señal temporal. En conclusión, la correlación entre las señales  $PA(T_i)$  y  $PA(T_1 + i)$  indica el rango de temperatura sobre el que tienen lugar las transformaciones de fase.

#### **4.3.1.1 Sustratos de Aluminio puro, Aluminio testigo y solubilizado y envejecido a 150°C**

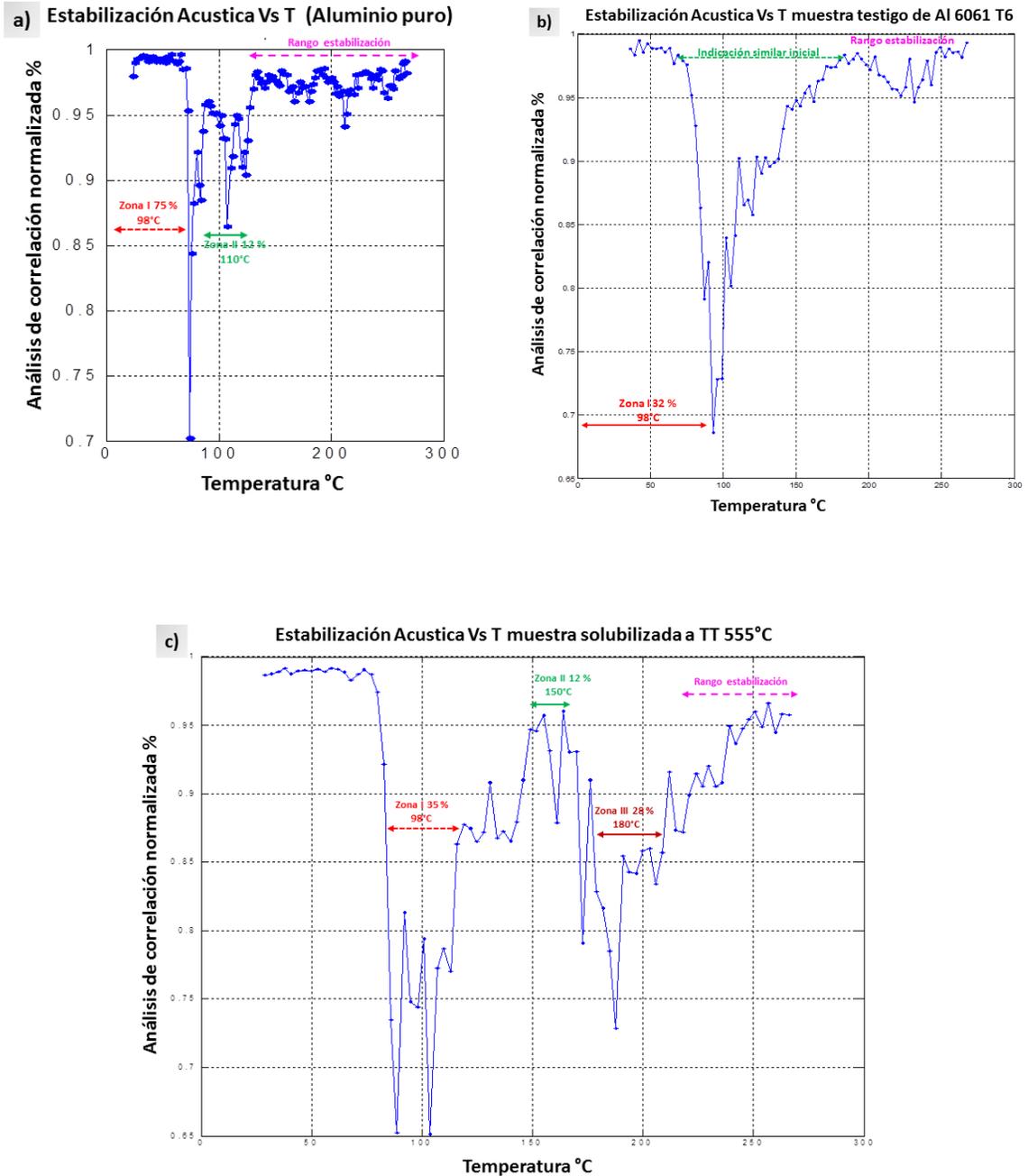
En la Figura 65a se presenta la gráfica que permite dar seguimiento al comportamiento de la señales de estabilidad acústica versus temperatura de la muestra de aluminio puro, en la que se aprecia un valle que está asociado a un cambio en la amplitud de la señal acústica y este a su vez, a un cambio de microestructura cercano al 30%, que ocurre el máximo a una temperatura de 98°C (Zona I). Una segunda depresión de esta gráfica se manifiesta a 110°C (Zona II) con un cambio del 12%. Después de los 150°C la transformación se estabiliza y la indicación es similar a la obtenida a la temperatura ambiente.

En la Figura 65b, se puede apreciar la gráfica que muestra el comportamiento de las señales de estabilidad acústica versus temperatura de la muestra de aluminio testigo, en la que se aprecia un valle que está asociado a un cambio en la amplitud de la señal acústica y a su vez a un cambio de microestructura cercano al 32% que ocurre en el intervalo de los 98°C (Zona I). Después de los 150°C la transformación se estabiliza y la indicación es similar a la obtenida a la temperatura ambiente. Es importante mencionar que, entre los 120°C y 150°C, existe una cresta la cual se asocia a una transformación.<sup>6</sup>

La Figura 65c muestra el comportamiento de las señales de estabilidad acústica versus temperatura de la muestra de aluminio solubilizado a 550°C por una hora, en la que se aprecia un valle que está asociado a un cambio en la amplitud de la señal acústica y a su vez a un cambio de microestructura cercano al 35% que ocurre en el intervalo de los 98°C a los 105°C (Zona I). Una segunda depresión de esta gráfica se manifiesta en el intervalo de temperaturas de 130°C a 150°C (Zona II) con un cambio del 12%, seguida por un tercer valle que ocurre entre los 180°C y 220°C, asociado al 28% de la transformación (Zona III). Después de los 250°C la señal se estabiliza y la indicación es similar a la obtenida a la temperatura ambiente.<sup>6</sup>

Contrastando estas gráficas podemos apreciar que con el tratamiento de solubilizado se propician la zona II y III a 150°C y 180°C respectivamente. Es importante mencionar

que la indicación presentada a 98°C está presente tanto en la muestra de aluminio puro, testigo y solubilizado.



**Figura 65.-** Graficas de Estabilidad Acústica Vs Temperatura de: a) Aluminio Puro, b) Aluminio Testigo y c) Aluminio solubilizado.

#### **4.3.1.2 Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante PLPA, con 1J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C**

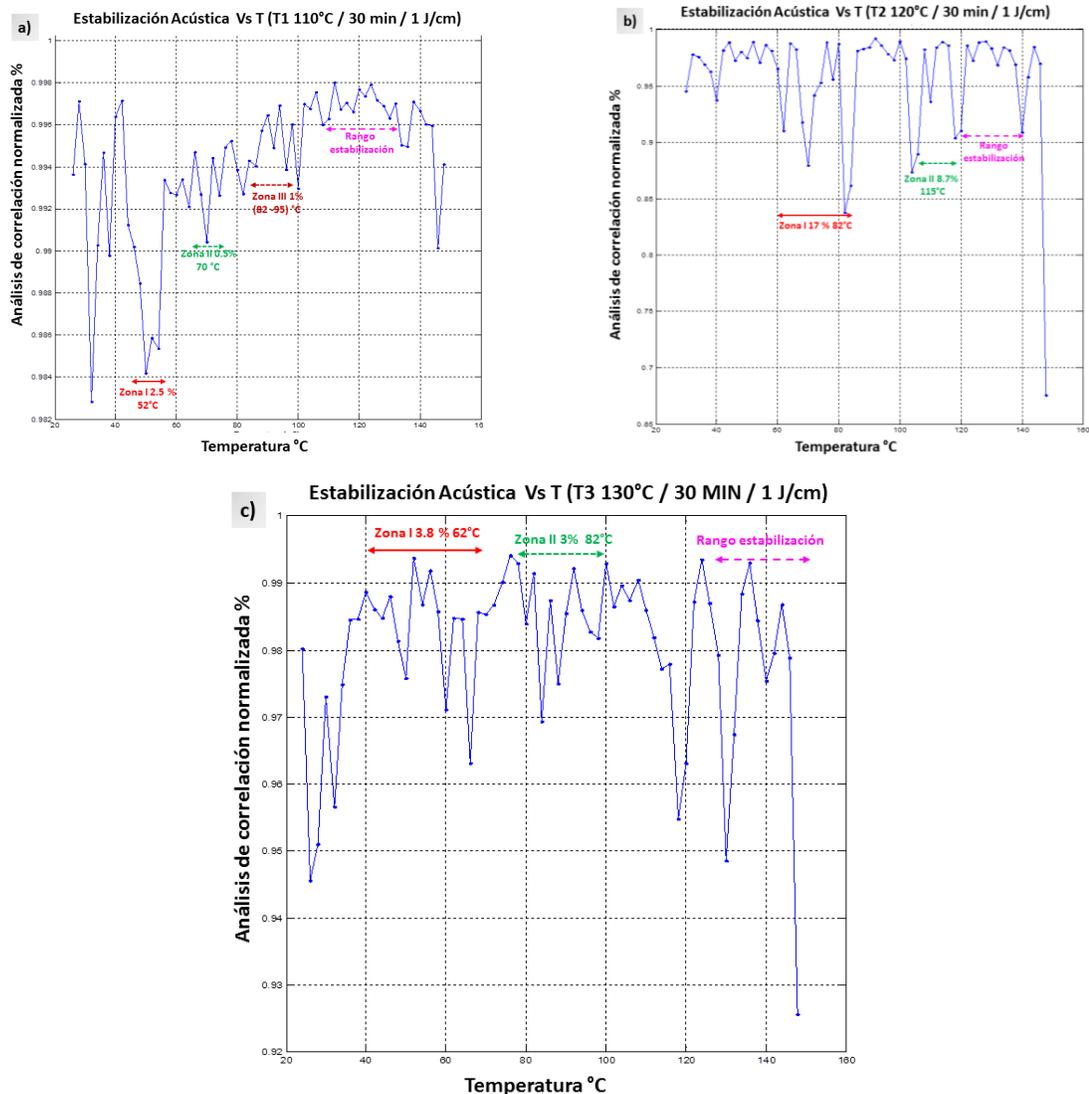
Figura 66, presenta las curvas obtenidas del análisis de fotoacústica realizados a sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 1J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°, 120° y 130°C. En la que se observan tres principales valles que están asociados a cambios en la amplitud de la señal acústica y esta a su vez a cambios de microestructura.

Figura 66a corresponde al sustrato identificado como T1, depositado a 110°C, en la que se identifican tres indicaciones, la “zona I” que corresponde al 2.5% que ocurre entre los 42° y 58°C; la “zona II” identificada con el valle del 0.5% de transformación que ocurre a 70°C y una “zona III” con una indicación del 1% que ocurre entre los 82° y 95°C.

La Figura 66b corresponde sustrato identificado como T2, se puede apreciar el grafico obtenido en, depositada a 120°C, en donde se identificó un valle con un 17% de transformación que ocurre a 82° (Zona I), un segundo valle que corresponde el 8.7% de transformación que ocurre a 110°C (Zona II)

Finalmente, la Figura 66c corresponde al sustrato T3, depositada a 130°C, en el que la “zona I” está identificada con una depresión del 3.8% que ocurre en el intervalo de temperaturas de 50°C a los 62°C, seguida de una segunda depresión, “zona II”, identificada a 82°C y el 3% de transformación.

Las películas depositadas mediante aplicación de laser a 1 J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos, presentan un comportamiento similar en cuanto a sus reacciones de transformación en las muestras depositadas a 120° y 130°C dos zonas. Es importante destacar que el cambio microestructura a 98°C evidenciado en la película depositada a 110°C coincide con el de las muestras de aluminio puro, testigo y solubilizado.



**Figura 66.-** Gráficas de Estabilidad Acústica Vs Temperatura de Aluminio-película de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada con un 1 J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a: a) 110°C, b) 120°C y c) 130°C.

#### 4.3.1.3 Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub> depositada mediante PLPA, con 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C

Figura 67, ofrece la serie de gráficos que muestra el comportamiento de las señales de estabilidad acústica versus temperatura de sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°, 120° y 130°C.

La Figura 67a corresponde a la gráfica de estabilidad acústica versus temperatura del sustrato con película depositada a 110°C, en la que es posible distinguir un valle que está asociado a un cambio en la amplitud de la señal acústica y de microestructura

cercano al 1.5% a 72°C (Zona I). Una segunda indicación de esta gráfica se manifiesta a 92°C (Zona II) con un cambio del 1%.

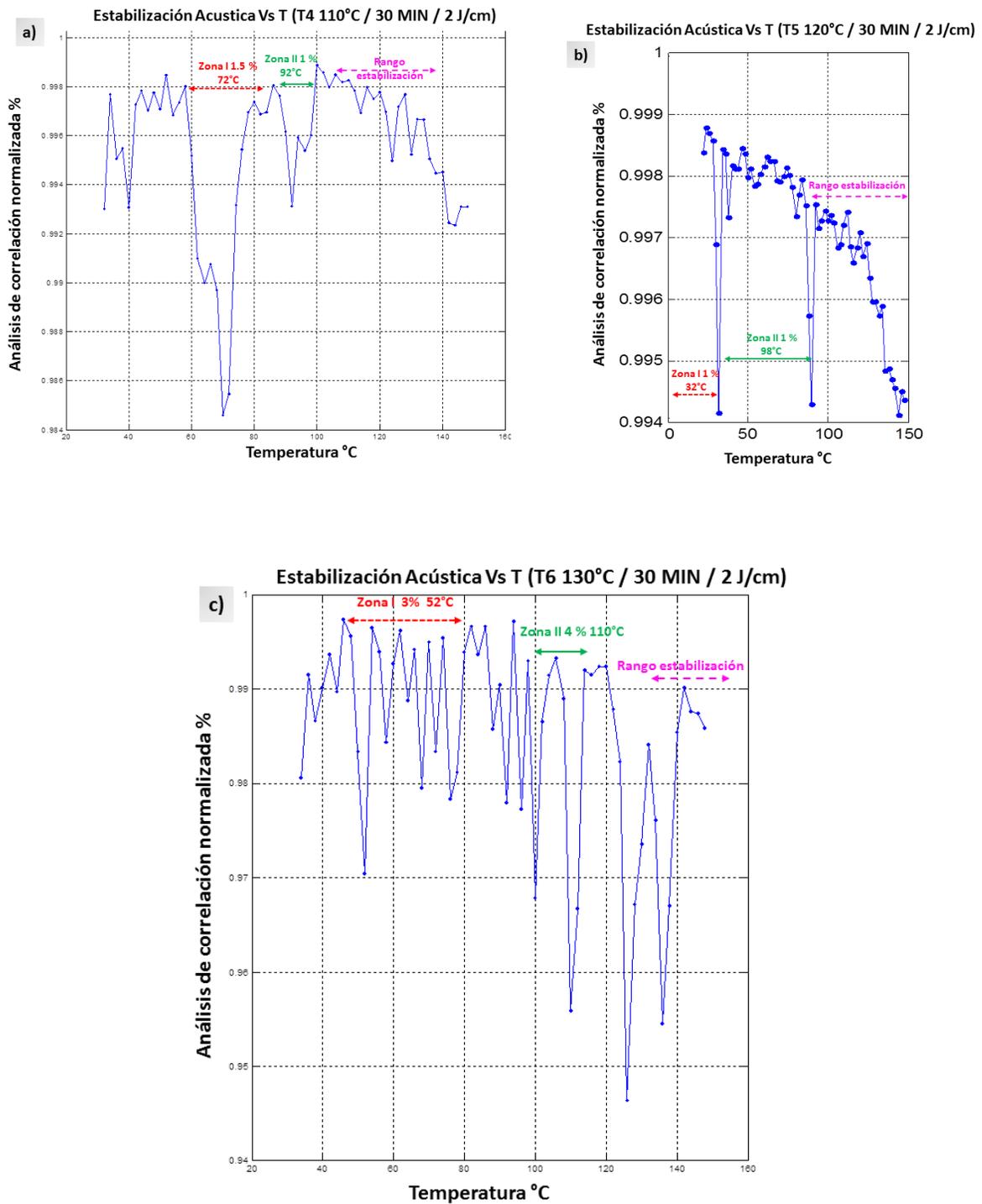
La Figura 67b corresponde a la gráfica de estabilidad acústica versus temperatura del sustrato con película depositada a 120°C, en la que es posible distinguir un valle que está asociado a un cambio en la amplitud de la señal acústica y de microestructura cercano al 1% a 32°C (Zona I). Una segunda indicación de esta gráfica se manifiesta a 98°C (Zona II) con un cambio del 1%.

La Figura 67c corresponde a la gráfica de estabilidad acústica versus temperatura correspondiente al depósito a 130°C, es posible apreciar el cambio en la amplitud de la señal acústica y a su vez a un cambio de microestructura cercano al 3% a los 52°C (Zona I). Una segunda indicación de esta gráfica se manifiesta a 110°C (Zona II) con un cambio del 4%.

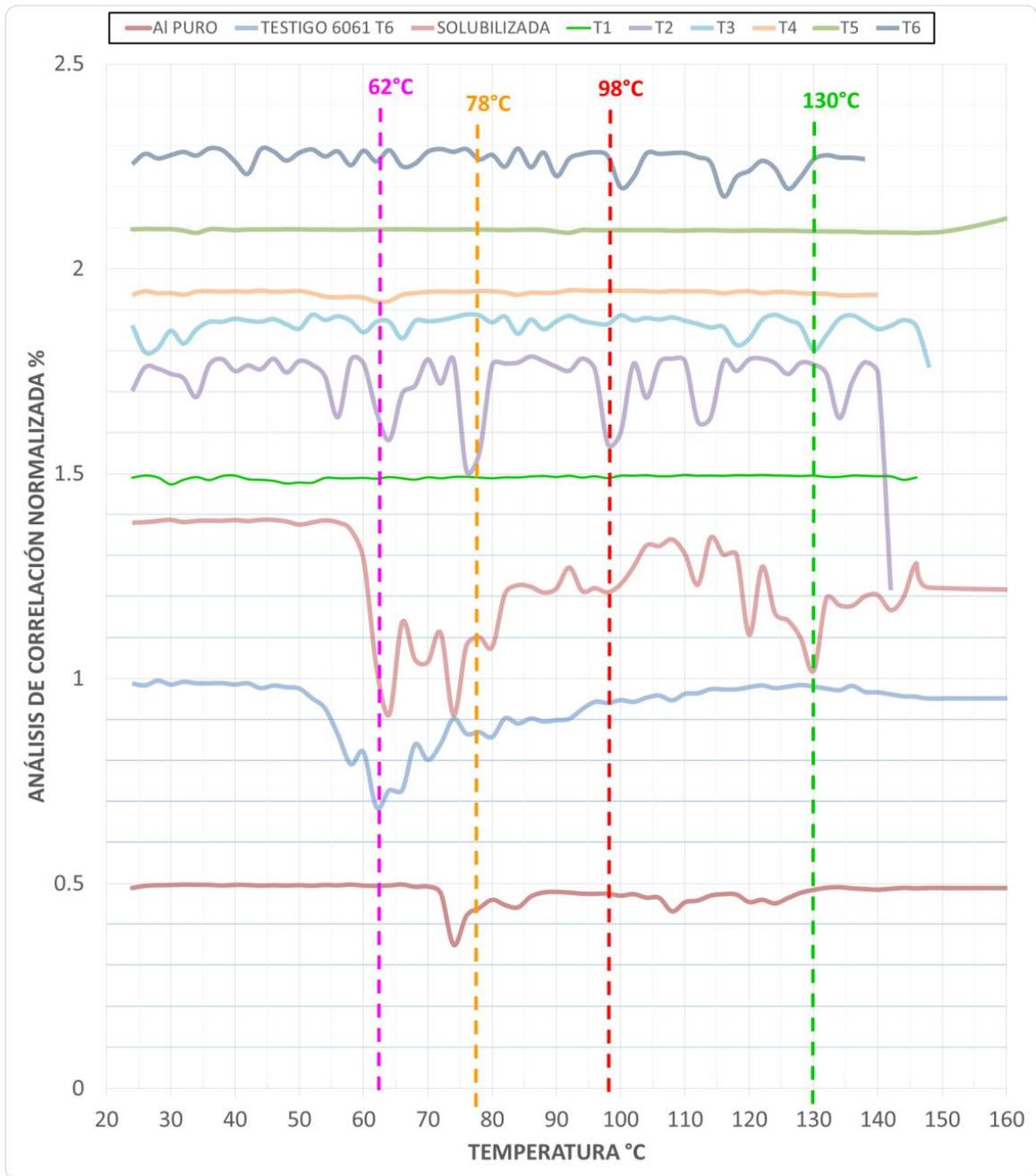
Conforme a estudios previos (González et al. 2021) que presenta sobre análisis de piezas de aluminio puro, testigo y solubilizados a 555°C; y los materiales con se evidencia con mayor detalle que el espectro de las muestras T1, T4 y T5 tiende a ser casi plano, poco apreciables las detecciones, lo que se atribuye a una señal fotoacústica no fue detectada debido a la interferencia de la película delgada de TiB<sub>2</sub>. Se destaca también que las indicaciones a 98°C se muestran representadas en todo el resto de las muestras, ver línea roja vertical de la Figura 68.

Es importante destacar que las indicaciones a 62°C, 78°C, 98°C y 130°C se muestran representadas en la mayoría de las curvas, excepto en la T1, T4 y T5 ver líneas punteadas de la Figura 68.

La Tabla 13 muestra un concentrado Indicaciones de % de Transformación (%T) Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub> depositada mediante la técnica de ablación laser PLPA, en la que se puede apreciar que en la mayoría de las muestras se identificaron tres zonas, las cuales ocurren a las temperaturas de 58°C, 88°C, 98°C.



**Figura 67.-** Graficas de Estabilidad Acústica Vs Temperatura de Aluminio-película de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada con un 2 J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a: a) 110°C, b) 120°C y c) 130°C.



**Figura 68.-** Comparativo de las gráficas de fotoacústica, en la que se puede apreciar que las muestras T1, T4 y T5 no prestan cambios de microestructura.

**Tabla 13.-** Porcentaje de Transformación (%T) Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr.

TiB <sub>2</sub> -Zr	Aluminio							1 J/cm <sup>2</sup>				2 J/cm <sup>2</sup>						
	Puro		Testigo		Solubilizado 550°C		T1 110°C		T2 120°C		T3 130°C		T4 120°C		T5 120°C		T6 130°C	
	% T	°C	% T	°C	% T	°C	% T	°C	% T	°C	% T	°C	% T	°C	% T	°C	% T	°C
Zona 1	30	98	32	98	35	102	2.5	32	17	82	3.8	62	1.5	72	1	32	3	52
Zona 2	12	110	-	-	12	150	0.5	70	8.7	110	3	82	1	92	1	98	4	110
Zona 3	-	-	-	-	28	180	1	82-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 4.3.2 Difracción de Rayos X

Con base a los resultados de la etapa 4.3, se continuo con la caracterización de las muestras de aluminio 6061 T6 con películas delgas de TiB<sub>2</sub>-Zr en la sección 3.3.2.

Los resultados de difracción de rayos x DRX se describen a continuación. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Philips X'PERT, modelo PW-3040 con las siguientes condiciones experimentales: temperatura ambiente, radiación K $\alpha$  de cobre, rango de barrido 2 $\theta$  de 10–80°, tamaño de paso de 0.03°2 $\theta$ , con un voltaje de 40 kV y 100 mA de corriente.

El análisis mineralógico de la serie de materiales de Aluminio con película cerámica de TiB<sub>2</sub>-Zr se realizó por medio de la técnica de DRX, identificándose la fase predominante mayoritaria de Aluminio (01-071-4008) que se atribuye corresponde al soporte de la película de TiB<sub>2</sub>-Zr y de manera parcial las fases secundarias; Al<sub>3</sub>Ti (03-065-2667) que se considera su formación durante el proceso de reacción térmica entre el soporte metálico de aluminio que presenta conductividad térmica mayor que el cerámico a base de TiB<sub>2</sub>-Zr y tiende a reaccionar en bajo porcentaje con el Titanio para generar dicha fase. Efecto similar en lo térmico se presenta con el compuesto cerámico TiB<sub>2</sub>-Zr que de igual forma en bajo porcentaje reacción con el oxígeno presente durante el depósito de la película para formar la fase de TiO<sub>1.195</sub> (01-073-1778).

#### 4.3.2.1 Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante PLPA con 1J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C

En la Figura 69, se presenta las curvas obtenidas del análisis de DRX realizados a sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 1J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C. Los principales ángulos 2θ de difracción se aprecian a 38°, 44°, 65°y 78°.

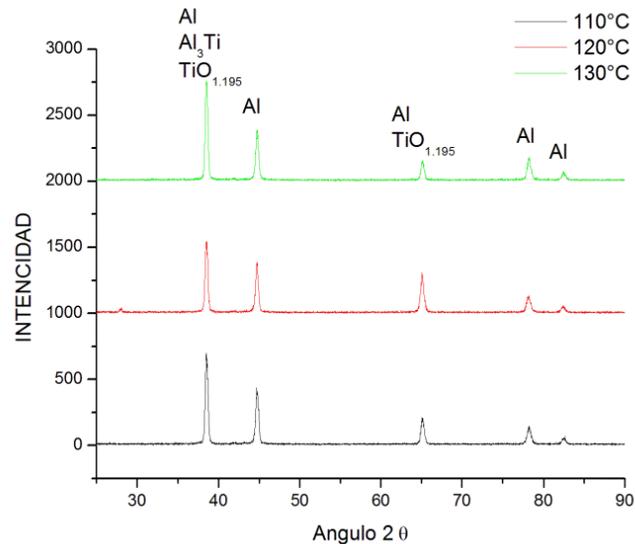
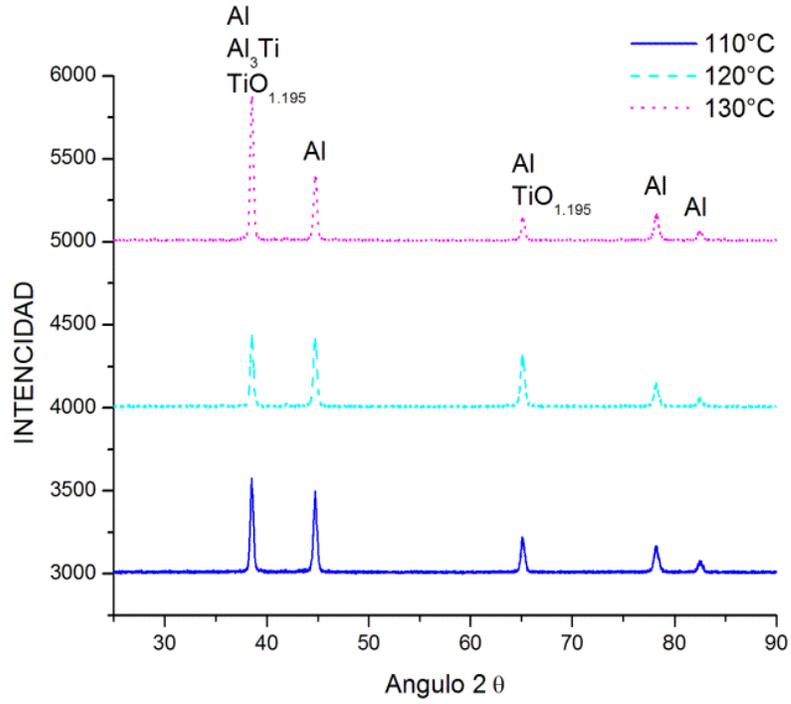


Figura 69.- Difractogramas: Aluminio-TiB<sub>2</sub>-Zr depositada por PLPA a 1J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos.

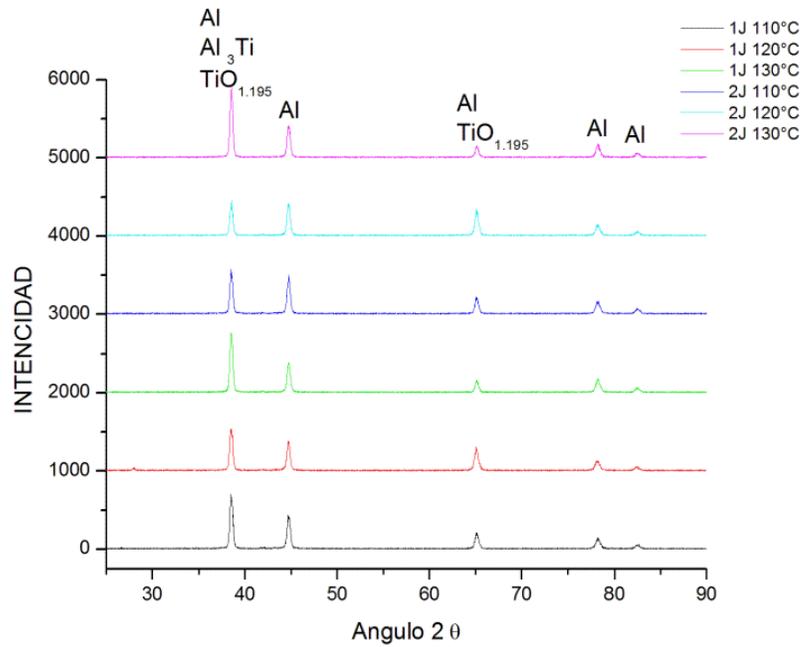
#### 4.3.2.2 Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante PLPA con 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C

En la Figura 70, se presenta las curvas obtenidas de los análisis de fotoacústica realizados a sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C. Los principales ángulos 2θ de difracción se aprecian a 38°, 44°, 65°y 78°.

En la Figura 71 se presenta el comparativo de los patrones de DRX de los sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 1J/cm<sup>2</sup> y 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C. Los principales ángulos 2θ de difracción se aprecian a 38°, 44°, 65°y 78°, que corresponden a las fases de Al (01-071-4008), Al<sub>3</sub>Ti (03-065-2667) y TiO<sub>1.195</sub> (01-073-1778).



**Figura 70.-** Difractogramas: Aluminio-TiB<sub>2</sub>-Zr depositada por PLPA a 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos.



**Figura 71.-** Comparativo de las gráficas de DRX, en la que se puede apreciar que todas las muestras prestan las mismas fases cristalinas.

### 4.3.3 Nanoindentación de recubrimientos

Con base a los resultados de la etapa 4.3 se continuó con la caracterización de las muestras de aluminio 6061-T6 con películas delgas de TiB<sub>2</sub>-Zr en la sección 3.3.4.

La Tabla 14 muestra un concentrado de los resultados de módulo elástico E (GPa) y dureza H<sub>V200</sub> (GPa) obtenidos de los ensayos de nanoindentación de las películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr.

**Tabla 14.-** Concentrado de nanoindentación en películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr sobre en Sustratos de Aluminio.

	1 J/cm <sup>2</sup>			2 J/cm <sup>2</sup>		
	T1 110°C	T2 120°C	T3 130°C	T4 120°C	T5 120°C	T6 130°C
<b>E (GPa)</b>	81.02 ±13.17	82.19 ±13.45	82.84 ±11.59	91.43 ±16.65	78.67 ±12.58	83.37 ±13.75
<b>Dureza H<sub>V200</sub> (GPa)</b>	1.45 ±0.159	1.52 ±0.167	1.32 ±0.185	1.79 ±0.202	1.31 ±0.144	1.59 ±0.175

### 4.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido MEB

Con base a los resultados de la etapa 4.3, se continuo con la caracterización de las muestras de aluminio 6061 T6 con películas delgas de TiB<sub>2</sub>-Zr en la sección 3.3.3 Los resultados de MEB se describen a continuación.

Se empleó un microscopio marca Philips, modelo XL30 ESEM, al alto vacío, con 20 kV de voltaje de aceleración, con un rango de corriente de 65–80 µA y una distancia de trabajo de 10mm. Los microanálisis semicuantitativos se realizaron con un programa computacional marca Falcon, modelo EDX de ventana delgada, con un tiempo de incidencia de 30 segundos.

#### 4.3.4.1 Sustratos de Aluminio

En principio, se analiza el sustrato a base de Aluminio, se aprecia la superficie rugosa que se requiere para que se pueda adherir adecuadamente la película de material cerámico. En la Figura 72 se presenta un par de imágenes, una corresponde a micrografía de superficie de soporte de Aluminio, y al espectro EDS, identificándose la composición elemental y en la Tabla 15 la relación de los elementos químicos detectados.

En Figura 73, se puede apreciar de manera individual imágenes subsecuentes correspondientes microanálisis por dispersión de los elementos químicos detectados.

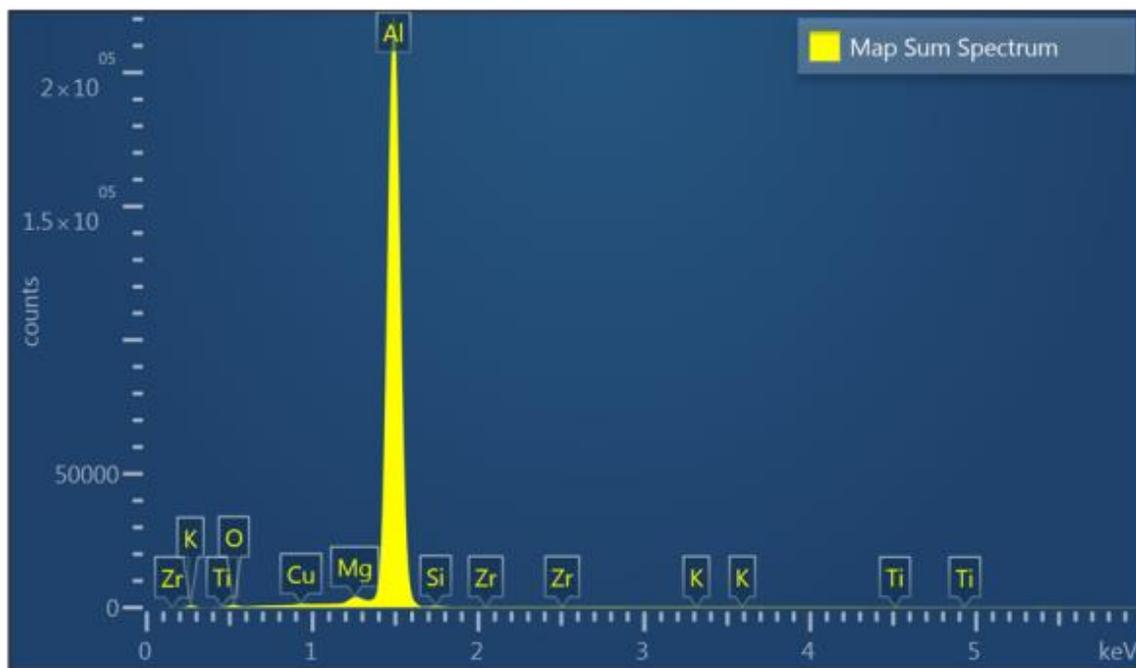
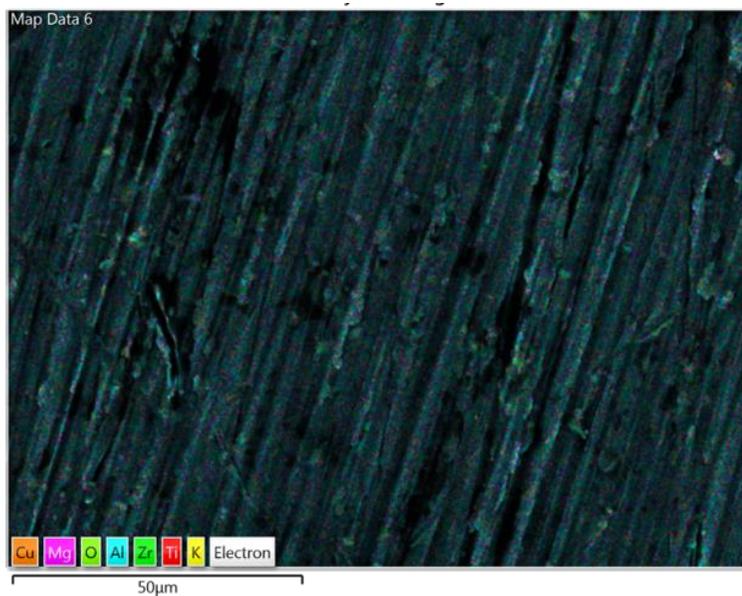
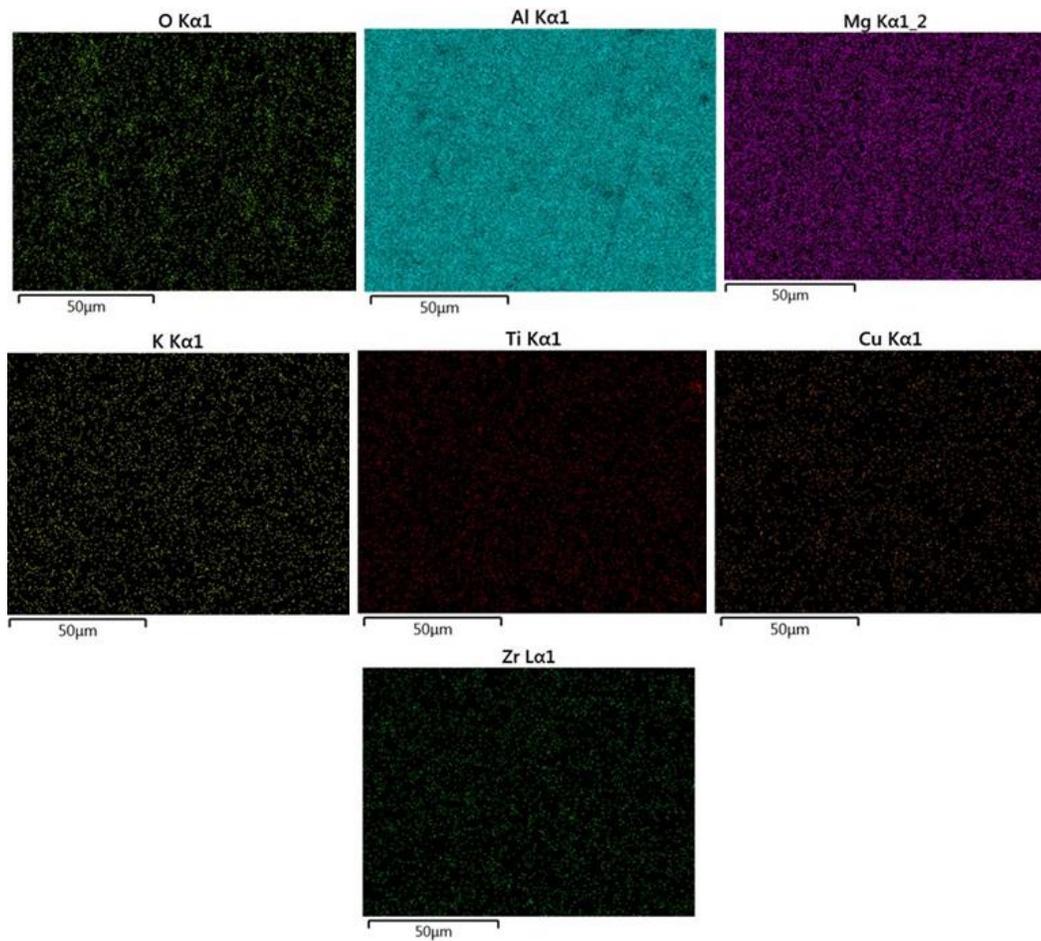


Figura 72.- Micrografía superficial de soporte de Aluminio y Espectro EDS.

**Tabla 15.-** Composición Química elemental cuantitativa en Superficie de aluminio.

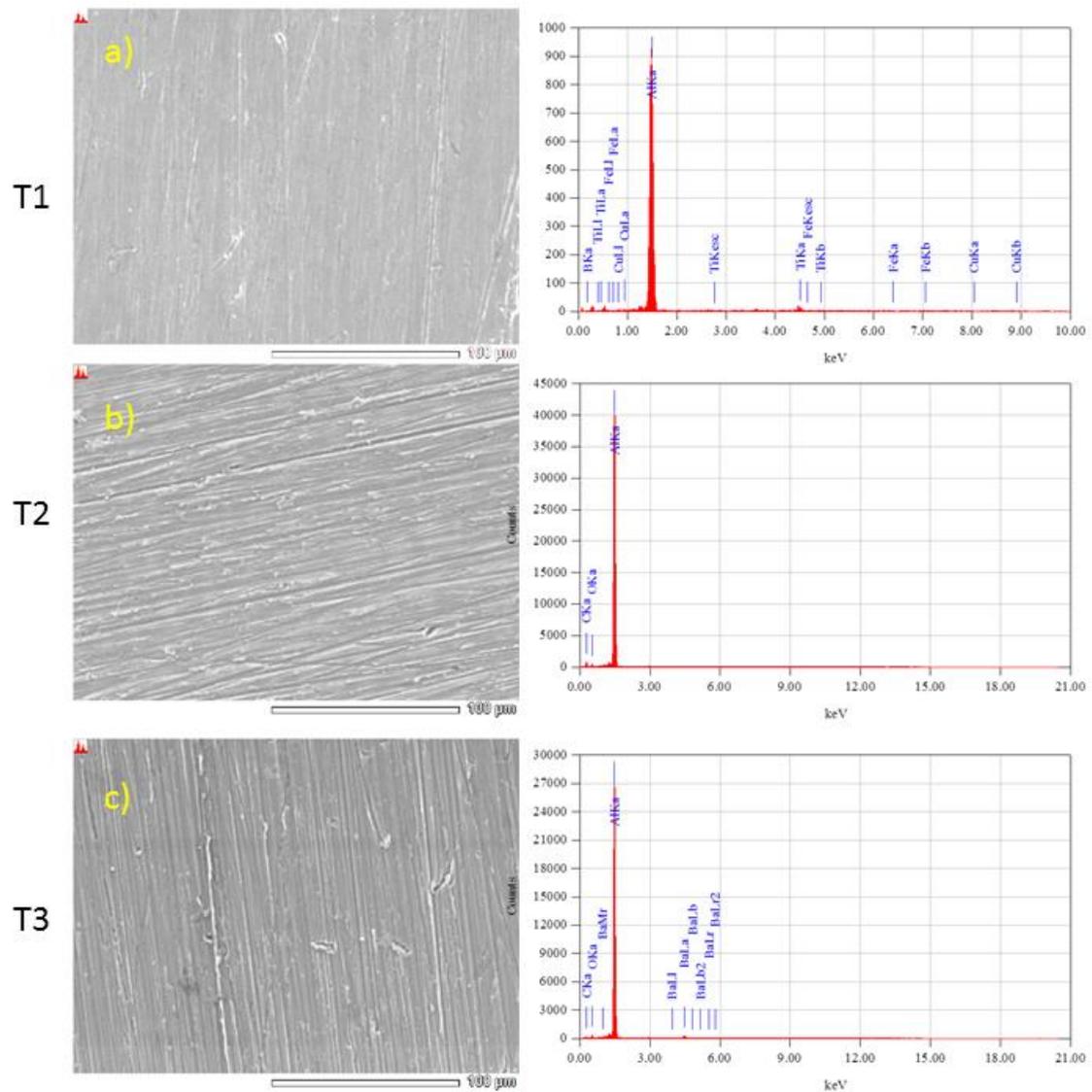
Elemento	% en peso	Wt% Sigma	% atómico
O	2.31	0.08	3.84
Mg	0.92	0.02	1.00
Al	95.72	0.11	94.40
Si	0.59	0.03	0.56
K	0.00	0.02	0.00
Ti	0.04	0.02	0.02
Cu	0.36	0.04	0.15
Zr	0.05	0.06	0.01
<b>Total:</b>	100.00		100.00



**Figura 73.-** Mapeo de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio.

#### 4.3.4.2 Sustratos de Aluminio con películas delgadas de $\text{TiB}_2\text{-Zr}$ depositada mediante la técnica de ablación laser con $1\text{J}/\text{cm}^2$ por 30 minutos a $110^\circ\text{C}$ , $120^\circ\text{C}$ y $130^\circ\text{C}$

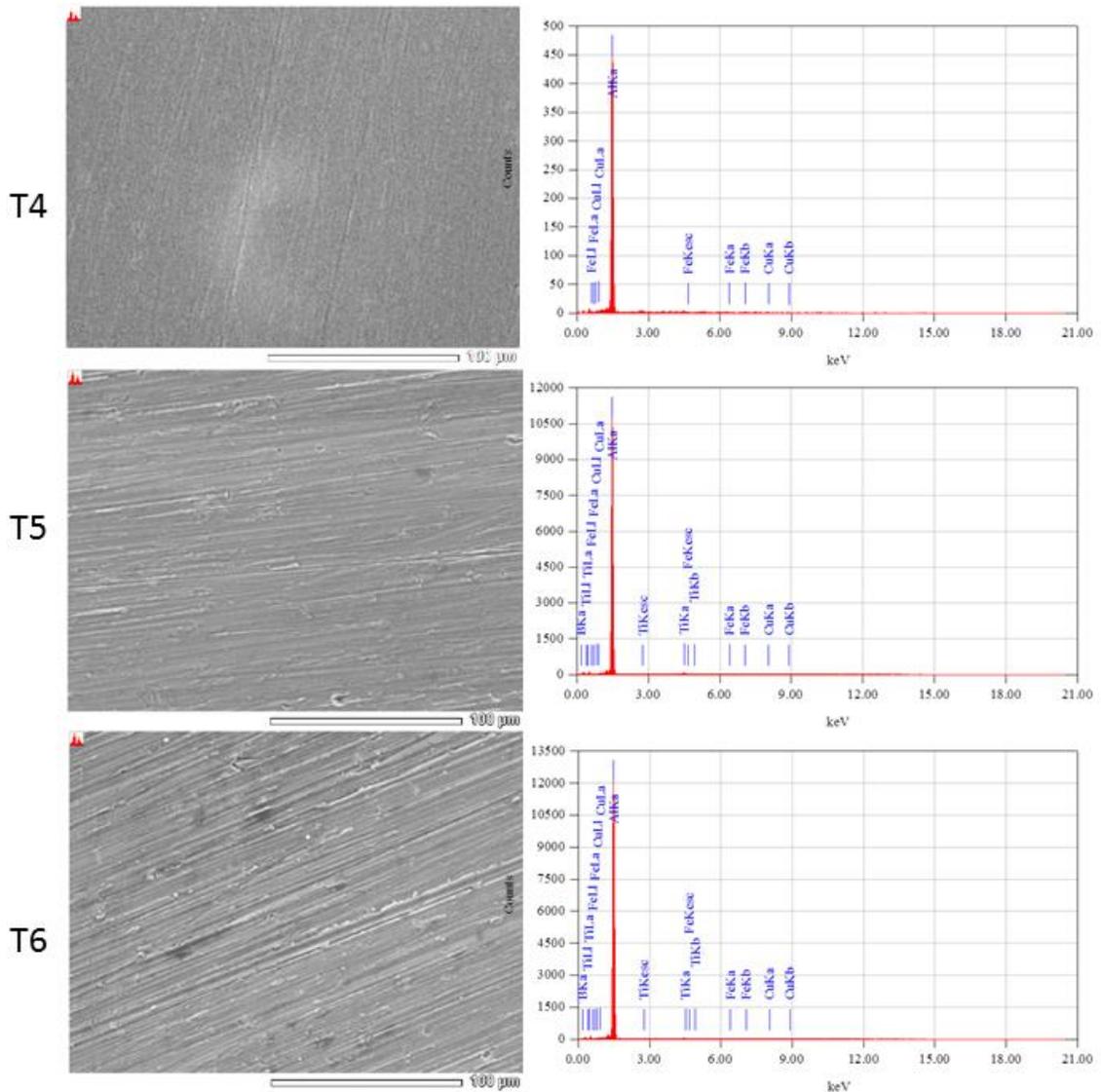
En la Figura 74 se presenta un par de imágenes, una corresponde a micrografía y espectro EDS de superficie sustratos de Aluminio con películas delgadas de  $\text{TiB}_2\text{-Zr}$  depositada mediante la técnica de ablación laser con  $1\text{J}/\text{cm}^2$  por 30 minutos a  $110^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$ .



**Figura 74.-** Aspecto de la superficie de sustratos Aluminio-TiB<sub>2</sub>-Zr depositada por PLPA a  $1\text{J}/\text{cm}^2$  por 30 minutos.

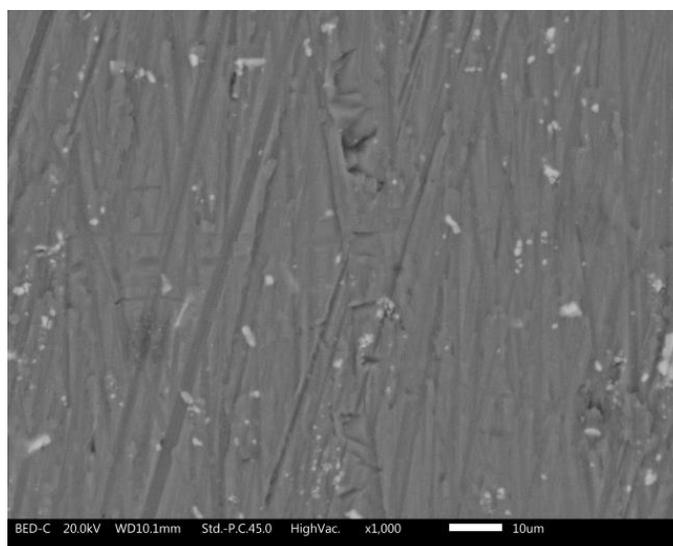
#### 4.3.4.3 Sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C

En la Figura 75 se presenta un par de imágenes, una corresponde a micrografía y espectro EDS de superficie sustratos de Aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C.



**Figura 75.-** Aspecto de la superficie de sustratos Aluminio-TiB<sub>2</sub>-Zr depositada por PLPA a 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos.

El análisis morfológico superficial de las películas cerámicas aplicadas permite el poder constatar el aspecto que se presenta, se observa que se mantiene la superficie rugosa, la película si bien visualmente presenta un vire de color que permite estimar presencia de película, a escala microscopia se observa una morfología heterogénea con la presencia de dos zonas predominantes, una oscura y otra de pequeñas partículas blancas. En la Figura 76 se presenta una micrografía superficial del material obtenido en la muestra denominada como T4 ( $2\text{J}/\text{cm}^2$  por 30 minutos a  $110^\circ\text{C}$ ), y en la Tabla 16 composición química elemental de las dos áreas predominantes, superficie rugosa y partículas obtenidas mediante análisis por EDS.

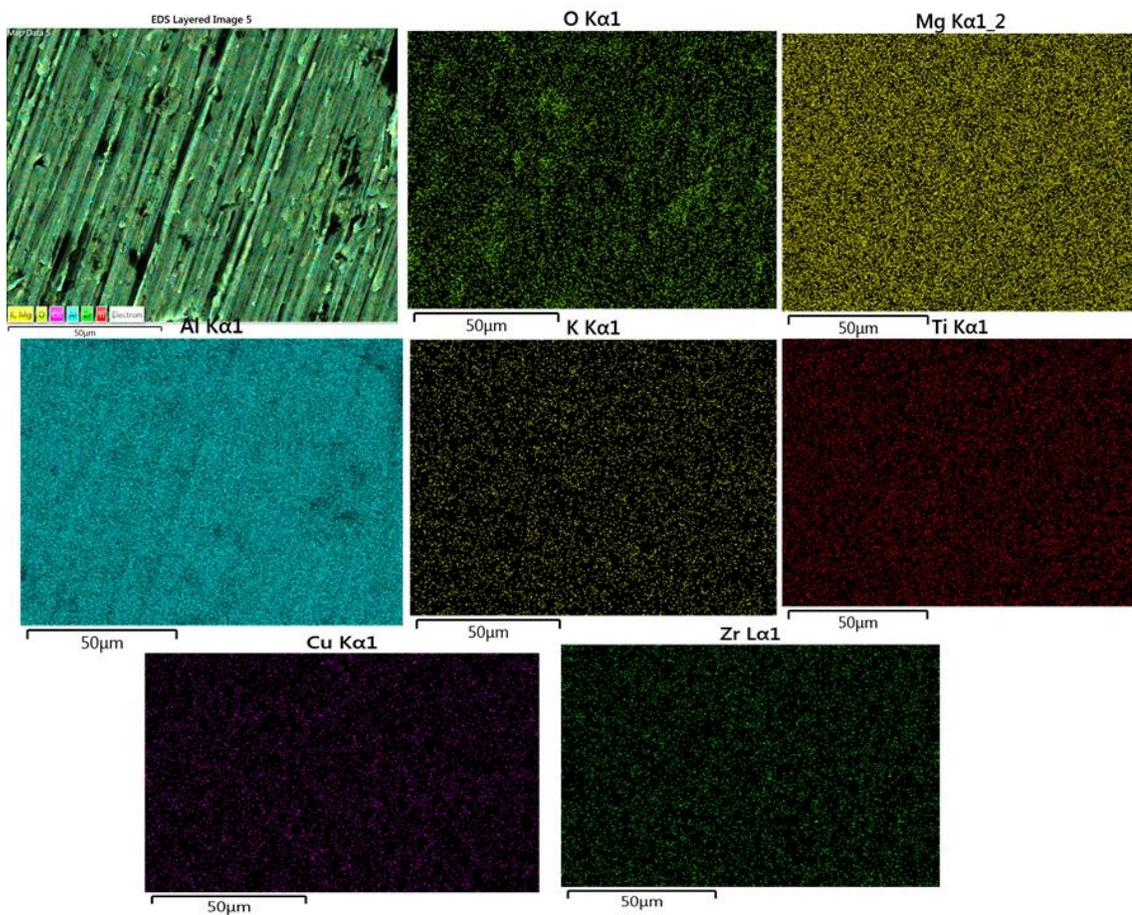


**Figura 76.-** Aspecto de la superficie de sustratos Aluminio-TiB<sub>2</sub>-Zr depositada por PLPA a  $2\text{J}/\text{cm}^2$  por 30 minutos a  $110^\circ\text{C}$ .

La película obtenida en T5 ( $2\text{J}/\text{cm}^2$  por 30 minutos a  $120^\circ\text{C}$ ) presenta un efecto similar en cuanto a su análisis morfológico superficial, se observa que se mantiene la superficie rugosa, la película si bien visualmente se presenta diferente color soporte-película, a escala microscopia se observa una morfología heterogénea con la presencia de dos zonas predominantes, una oscura y otra de pequeñas partículas blancas. En la Figura 77 se presenta serie de imágenes, una corresponde a micrografía de superficie y subsecuentes las correspondientes microanálisis por dispersión de los elementos químicos detectados.

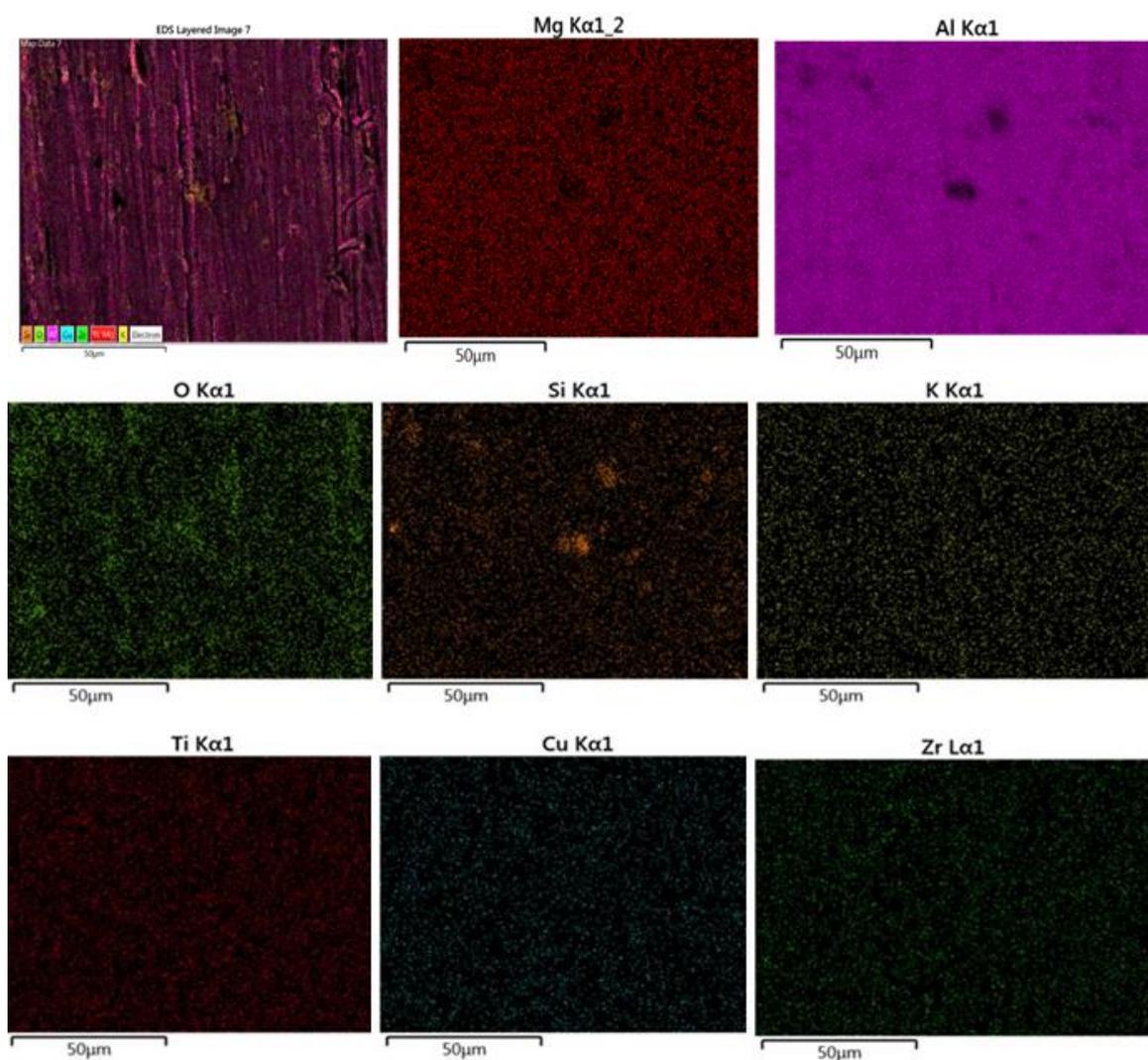
**Tabla 16.-** Composición Química elemental cuantitativa de superficie de sustratos Aluminio-TiB<sub>2</sub>-Zr depositada por PLPA a 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C.

Elemento	% en peso	Wt% Sigma	% Atómico	% en peso	Wt% Sigma	% Atómico
<b>C</b>	25.49	1.18	48.74	47.84	1.63	57.85
<b>O</b>	19.97	0.56	28.66	43.60	1.57	39.59
<b>Na</b>	0.00	0.00	0.00	0.26	0.68	0.16
<b>Cl</b>	0.16	0.08	0.10	0.00	0.00	0.00
<b>K</b>	0.09	0.09	0.05	0.04	0.25	0.02
<b>Ti</b>	1.62	0.13	0.78	5.41	0.43	1.64
<b>Fe</b>	52.67	0.91	21.66	2.85	0.54	0.74
<b>Total:</b>	100.00		100.00			



**Figura 77.-** Mapeo de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio T5 (2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 120°C).

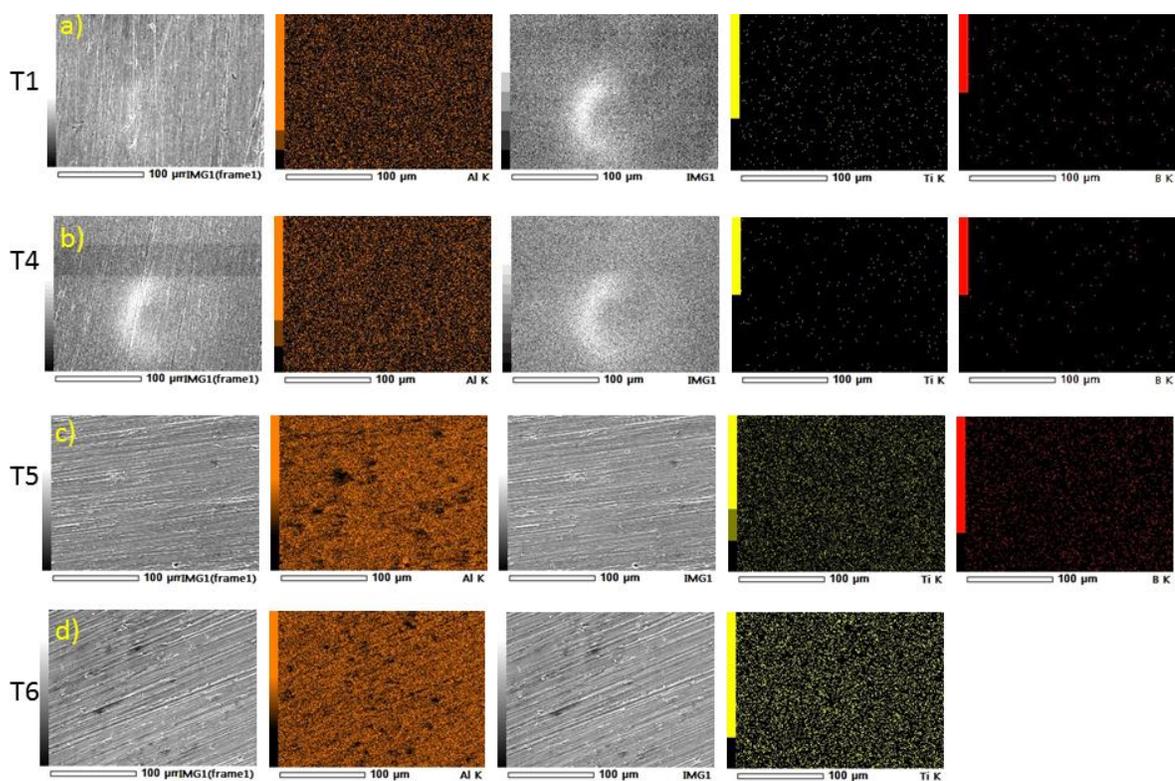
Finalmente, La película obtenida en T6 ( $2 \text{ J/cm}^2$  por 30 minutos a  $130^\circ\text{C}$ ) se obtiene un material que presenta similar; superficie rugosa, la película de color visible. A escala microscopía se observa una morfología heterogénea de igual forma con la presencia de dos zonas predominantes, una oscura y otra de pequeñas partículas blancas. En la Figura 78 se presenta un par de imágenes, una corresponde a micrografía de superficie y la serie de imágenes, una corresponden a microanálisis por dispersión de los elementos químicos detectados.



**Figura 78.-** Mapeo de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio T5 ( $2 \text{ J/cm}^2$  por 30 minutos a  $130^\circ\text{C}$ ).

En la Figura 79 se presenta el comparativo de los mapeos del análisis semicuantitativo de los sustratos de Aluminio con películas delgadas de  $TiB_2-Zr$  depositada mediante la técnica de ablación laser con  $1J/cm^2$  y  $2J/cm^2$  por 30 minutos a  $110^\circ C$ ,  $120^\circ C$  y  $130^\circ C$ , en esta imagen se puede apreciar que en las muestras T1, T4 y T5 se pudo detectar el boro, elemento químico de la película delgada.

Es importante señalar que los mapeos en los sustratos T2 y T3 a  $1J/cm^2$  por 30 minutos a  $110^\circ C$  y  $120^\circ C$  no se realizaron, ya que durante la inspección visual no se observó una película homogénea, ver Figura 64.



**Figura 79.-** Mapeos de los elementos químicos detectados en superficial de soporte de Aluminio T1, T4, T5 y T6 ( $1J/cm^2$  y  $2J/cm^2$  por 30 minutos a  $110^\circ C$ ,  $120^\circ C$  y  $130^\circ C$ ).

# Capítulo 5

## 5 Análisis de Resultados

De las curvas ( $\sigma - \epsilon$ ), se determinó el esfuerzo y la deformación a la cedencia, el esfuerzo máximo y el esfuerzo a la ruptura, de los cuales se determinó, la energía necesaria para deformar el material en la zona elástica, plástica y su tenacidad, las cuales están relacionadas con resiliencia, plasticidad y tenacidad respectivamente y están representadas con el área bajo la curva de ( $\sigma - \epsilon$ ), de donde se evidenció que:

La muestra a 200°C con trabajo en frío (200°C+TF) presentó los valores de esfuerzo de cedencia, máximo, ruptura, y la resiliencia más alto de 33.4 MPa, 33.3MPa, 29.9 MPa y 10855 J/m<sup>3</sup> respectivamente. Es importante destacar que dichos valores son muy similares a los obtenidos en las muestras testigo.

Los valores obtenidos de plasticidad y tenacidad en la muestra a 150°C son los más altos con 61873 J/m<sup>3</sup> y 60537 J/m<sup>3</sup> los cual corresponde al área bajo la curva de ( $\sigma - \epsilon$ ) de la Figura 59 y Tabla 11.

Mediante el análisis fotoacústica se logró evidenciar el cambio microestructura a 98°C en la película depositada a 110°C, la cual coincide con el de las muestras de aluminio puro, testigo y solubilizado.

Es importante señalar que comparando los espectros obtenidos por fotoacústica de aluminio puro, testigo y solubilizados a 555°C y los de los sustratos T1, T4 y T5 se evidencia que estos últimos son casi planos, es decir poco apreciables las detecciones, a lo que lo que se atribuyó a una señal fotoacústica no detectada, debido a la interferencia de la película delgada de TiB<sub>2</sub>-Zr. Se destaca también que las indicaciones a 98°C se muestran representadas en todo el resto de las muestras, y que en la mayoría de las muestras se identificaron tres zonas, las cuales ocurren a las temperaturas de 62°C, 78°C, 98°C.

Por lo que se asume que las condiciones de deposición por ablación laser PLV de la película delgada de TiB<sub>2</sub>-Zr es de 1J/cm<sup>2</sup> y 2J/cm<sup>2</sup> a 110°C por 30 minutos, con un spot de 10 Hertz/seg a una distancia de trabajo de 5 cm y presión de vacío de 10<sup>-6</sup> torr, son sufrientes para obtener películas delgadas de hasta 100nm.

Del análisis por difracción de rayos X, DRX, de los sustratos de aluminio con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr depositada mediante la técnica de ablación laser con 1J/cm<sup>2</sup> y 2J/cm<sup>2</sup> por 30 minutos a 110°C, 120°C y 130°C. Los principales ángulos de difracción se aprecian a 38°, 44°, 65° y 78°, que corresponden a las fases de Al (01-071-4008), Al<sub>3</sub>Ti (03-065-2667) y TiO<sub>1.195</sub> (01-073-1778).

Con base a lo anterior se determinó que ambos proveedores regionales cumplen con las especificaciones de un aluminio 6061 T6, establecidas en la norma ASTM B 308-10. Una vez establecida esta condicionante, se procedió a la modificación termo-mecánica del aluminio en mención. Posteriormente mediante ensayos mecánicos de tensión y dureza, se determinó que se obtuvo los valores más altos de resiliencia y tenacidad se presentan en muestras tratadas térmicamente a 150°C.

Dichos resultados fueron de gran provecho, ya que estos se utilizaron para el desarrollo de la investigación de la segunda etapa, en donde se generaron los sustratos metálicos de aluminio 6061-T6 para la deposición películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr.

De los análisis cuantitativos por EDS del análisis mediante MEB, se obtuvieron mapeos de composición química de B, Zr, Ti, Al, O, con los que se identificó la distribución y presencia de dichos elementos en la superficie de los sustratos. La identificación del B, Ti y Zr son indicativos de la existencia de la película delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr; con las que se asume que las condiciones de deposición utilizados en la muestra T1, T4 y T5 son las más promisorias, que coinciden con los resultados de nanoindentación en donde la muestra T4 presenta el valor más alto de dureza de Dureza H<sub>V200</sub> 1.79 ±0.202 GPa y modulo elástico E de 91.43 ±16.65 GPa.

Los análisis de DRX, fotoacústica y nanoindentación de estas muestras convergen en que las condiciones de deposición por ablación laser PLV de la película delgada de TiB<sub>2</sub>-Zr es de 1J/cm<sup>2</sup> y 2J/cm<sup>2</sup> a 110°C por 30 minutos, con un spot de 10 Hertz/seg a una distancia de trabajo de 5 cm y presión de vacío de 10<sup>-6</sup> torr, son suficientes para obtener películas delgadas de hasta 100 nm.

## Conclusiones

Los principales resultados de esta investigación están enfocados con la “caracterización” de las materias primas, con el proceso de “preparación de sustratos metálicos y deposición de películas delgadas, y la caracterización de las películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr.

Las conclusiones consideradas conforme a resultados:

### Primera parte: Caracterización de materias primas y tratamientos termo – mecánicos.

Con base a lo anterior, se determinó que ambos proveedores regionales cumplen con las especificaciones de un aluminio 6061 T6, establecidas en la norma ASTM B 308-10.

Una vez estudiadas y determinadas las propiedades mecánicas de esfuerzos de cedencia, máximos y de ruptura, para determinar la elasticidad, plasticidad y tenacidad en la variedad de materiales a base de tratados de homogenizado - solubilizado y trabajo en frío. Fue posible concluir que los mejores resultados dentro de propiedades mecánicas de resiliencia y tenacidad del aluminio 6061 – T6, se definió aquel que fue solubilizado a 550°C y envejecidos a 150°C.

### Segunda parte: Caracterización de sustratos metálicos con películas delgadas de TiB<sub>2</sub>-Zr.

Se determinaron variedad de parámetros de deposición de películas delgadas de cerámicos nanoestructurados mediante procesos de ablación laser (PLV), concluyendo mediante el análisis de resultados por fotoacústica los porcentajes de transformación en los materiales compuestos T1 a T4, resaltando el mejor comportamiento de materiales T1 y T4 son muy pequeños en contraste al resto de las muestras (T2 y T3), este patrón se da debido a película delgada de TiB<sub>2</sub>-Zr homogénea y de espesor considerable que no permite detectar la señal acústica, por lo que se asume que las condiciones de deposición por ablación laser PLV de la película delgada de TiB<sub>2</sub> es de 1J/cm<sup>2</sup> y 2J/cm<sup>2</sup> a 110°C por 30 minutos, con un spot de 10 Hertz/seg a una distancia de trabajo de 5 cm y presión de vacío de 10<sup>-6</sup> torr, son sufrientes para

obtener películas delgadas de hasta 100 nm. Con los que se obtuvieron los siguientes resultados.

La composición mineralógica de la serie de materiales compuestos obtenidos por medio de Difracción de Rayos X, fue posible detectar la presencia de fases predominantes de Aluminio que se atribuye corresponde al soporte cerámico y de manera parcial las fases secundarias;  $Al_3Ti$  que se considera su formación durante el proceso de reacción térmica entre el soporte de Aluminio y cerámico de  $TiB_2-Zr$ , la fase  $TiO_{1.195}$  que se atribuye a efecto de liberación de fracción de Oxígeno.

De los análisis cuantitativos por EDS del análisis mediante MEB se identificó la distribución y presencia B, Ti y Zr, indicativos de la existencia de la película delgadas de  $TiB_2-Zr$ ; con lo que se asumió que las condiciones de deposición en T4 es la más promisorias ya que en este sustrato se obtuvieron los valores de dureza de Dureza  $Hv_{200}$  y modulo elástico más alto.

Con base a los análisis de DRX, fotoacústica, nanoindentación y MEB de los sustratos se concluye que dichos resultados más promisorios convergen con el sustrato obtenidos en la muestra T4, cuyas condiciones de deposición por ablación laser PLV de la película delgada de  $TiB_2-Zr$  es de  $1J/cm^2$  y  $2J/cm^2$  a  $110^\circ C$  por 30 minutos, con un spot de 10 Hertz/seg a una distancia de trabajo de 5 cm y presión de vacío de  $10^{-6}$  torr, son suficientes para obtener películas delgadas de hasta 100 nm.

Como trabajos futuros de esta investigación se propone que se desarrollen sustratos metálicos con películas delgadas y se les aplique pruebas tribológicas y de conductividad térmica para buscar una aplicación industrial como las planteadas en los objetivos de esta investigación.

## Referencias bibliográficas

- <sup>1</sup> Aveston, G.A. Cooper, and A. Kelly, **Cerámicos Avanzados Generalidades** J.Proc. Conf. on Properties of Fibers and Composites, IPC Science and Technology Press, Guildford, ASM Handbook Volume 2 1971 pág. 2781–2782.
- <sup>2</sup> Murtha S. **New 6XXX aluminum alloy for automotive body sheet applications**. Int. Congr. Expo., Detroit, Michigan: SAE International; 1995
- <sup>3</sup> Polat A, Avsar M, Ozturk F. **Effects of the artificial-aging temperature and time on the mechanical properties and springback behavior of AA6061** // Mater Technol. 2015. V. 49. P. 487–93
- <sup>4</sup> Bohórquez C., Sierra Cetina M., Lemus J. **Influencia del tratamiento térmico de envejecimiento en las propiedades mecánicas de los aluminios 6061 T6 y 6063 T5** // Avances Investigación en Ingeniería. 2011. Vol. 13. P. 6–11. DOI: [10.18041/1794-4953/avances.1.341](https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.1.341)
- <sup>5</sup> Liang Zhenglong, Zhang Qi. **Microstructure and Mechanical Properties of A356 Aluminum Alloy Prepared by Casting Combined with Back Extrusion**. Physics of Metals and Metallography // 2020. V. 121, No. 2. P. 164–172.
- <sup>6</sup> González-Vizcarra, I. A. Figueroa, O. Novelo-Peralta, A. Delgado-Hernández, M. Siqueiros-Hernández, R. Castañeda-Guzmán, G. C. Díaz, **Study Of The Mechanical-Photoacoustic Properties Of Thermally Modified Al-6061-T6**. Physics of Metals and Metallography // 2021. V. 122, No. 1. P. 72–77
- <sup>7</sup> Maisonnète D., Suery M., Nelias D., Chaudet P., Epicier T. **Effects of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of a 6061 aluminium alloy** // Mater Sci Eng A. 2015. V. 28. P. 2718–24
- <sup>8</sup> Yuanchun Huang, Liangchun Liu, Zhengbing Xiao, Sanxing Wang. **Hot Deformation Behavior of 6063 Aluminum Alloy Studied Using Processing Maps and Microstructural Analysis**. Physics of Metals and Metallography // 2019, V. 120. No. 11, P. 1115–1125
- <sup>9</sup> Demir H., Gündüz S. **The effects of aging on machinability of 6061 aluminium alloy** // Mater Des. 2009. V. 30 P. 1480–3
- <sup>10</sup> Callister Jr WD. **Introducción a La Ciencia e Ingeniería de Los Materiales**. Segundo Vo. Editorial Reverté; 2007.
- <sup>11</sup> Piris Nuria M. **Ciencia de Materiales Para Ingenieros**. PEARSON; 2012
- <sup>12</sup> Callister Jr WD. **Introducción a La Ciencia e Ingeniería de Los Materiales**. Segundo Vo. Editorial Reverté; 2007
- <sup>13</sup> Askeland DR, J. Wright W. **Ciencia e Ingeniería de Los Materiales** 2. 7ta Edition.CENGAGE, 2016.
- <sup>14</sup> Budynas Jr RG. **Diseño En Ingeniería Mecánica**. 9na Edición. McGraw Hill.
- <sup>15</sup> Maffia EGD. **Estructura y Propiedades de Las Aleaciones, Aluminio y Sus Aleaciones**.; 2013

- 
- <sup>16</sup> Hidalgo Najjar Claudia Michelle, **Estudio del Efecto de los tratamientos Termo-Mecánicos de (Solubilizado – Envejecido – Trabajo en frío) en las propiedades Mecánicas de Aluminios, para su uso en aplicaciones Ingenieriles**, Agosto de 2019. Universidad Autónoma de Baja California, FCITEC.
- <sup>17</sup> **Sialones Cerámicos Avanzados**.pdf File 1.
- <sup>18</sup> K. M. Prewo, J. J. Brennan, and G. K. Layden, **Fiber Reinforced Glasses and Glass Ceramics for High Performance Applications**, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 65 (No. 2), 1986, pág.305–313.
- <sup>19</sup> S. Kalpakjian, S. R. Schmid. **Manufactura, Ingeniería y Tecnología**. Pearson Prentice Hall. (2008)
- <sup>20</sup> **Structural and Chemical Composition of Si-Al OxyNitride Coatings Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering**, by Ramón Álvaro Vargas-Ortiz and Francisco Javier Espinoza-Beltrán.
- <sup>21</sup> J. Gómez-García, **“Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica”**. Tesis en Universidad Rey Juan Carlos. Julio 2009. <https://tecnoatocha.wordpress.com/recubrimientos-de-barrera-termica>.
- <sup>22</sup> <http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>.
- <sup>23</sup> Raúl Pasten Espinoza, **Obtención de los Parámetros en la Síntesis de Blancos de Si – Al para la Deposición de películas delgadas de SiAlON mediante la técnica de Sputtering para aplicaciones Aeroespaciales**, Mayo de 2016. Universidad Autónoma de Baja California, ECITEC.
- <sup>24</sup> Mijangos, C.; Moya, J. S. **Nuevos Materiales en la Sociedad del Siglo XXI**. Madrid, España, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. P. 122. **2007**
- <sup>25</sup> <http://www.soest.hawaii.edu/HIGP/Faculty/zinin/Superhard.html>
- <sup>26</sup> Zambrano, G.; Riascos, H.; Prieto, P. **Multicapas de Metal-Cerámico-Carbono Tipo Diamante (DLC): Un Camino para la Obtención de Recubrimientos Superduros**. Rev. Acad. Coulomb. Cienc. 27 (103). 225–231. **2003**.
- <sup>27</sup> Pecharroman, C.; Esteban-Betegon, F.; Bartolome, J. F.; Richter, G.; Moya, J. S. **Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticle Composites**. Nano Lett. 4 (4). 747–751. **2004**.
- <sup>28</sup> Zambrano, G. Op. cit., p. 226.
- <sup>29</sup> Pérez T., J. A. **Propiedades Estructurales y Ópticas de Compuestos (AlN, GaN, InN)**. Revista Tumbaga. 6.201–214. **2011**.
- <sup>30</sup> Auger, M. A.; Sánchez, O.; Albella, J. M. **Recubrimientos protectores de TiN y AlN: comportamiento frente a temperatura**. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45 (2). 75–79. **2006**
- <sup>31</sup> Perez-Taborda, J. A.; Landázuri, H. R.; Jiménez García, F. N.; Caicedo Angulo, J. C. **Análisis Estructural y Morfológico de Películas de Nitruro de Aluminio**

---

**Obtenidas por Deposición de Láser Pulsado.** Ciencia e Ingeniería Neogranadina. 20-2. 107–115. 2010

<sup>32</sup> Sumitani, K.; Ohtani, R.; Yoshida, T.; Mohri, S.; Yoshitake, T. **X-ray Diffraction Study of Cubic-Phase AlN Thin Films Grown on Sapphire (0001) Substrates by Pulsed Laser Deposition.** Materials Science and Engineering. 24. 012017. 2011

<sup>33</sup> Kazan, M.; Ruffle, B.; Zgheib, C.; Masri, P.. **Oxygen Behavior in Aluminum Nitride.** J. Appl. Phys. 98. 103529. 2005

<sup>34</sup> Carlotti, G.; Gubbiotti, G.; Hickernell, F. S.; Liaw, H. M.; Socino, G. **Comparative Study of the Elastic Properties of Polycrystalline Aluminum Nitride Films on Silicon by Brillouin Light Scattering.** Thin Solid Films. 310. 34–38. 1997

<sup>35</sup> Harima, H. **Properties of GaN and Related compounds Studied by Means of Raman Scattering.** J. Phys. Condns. Matter. 14. R967-R993. 2002

<sup>36</sup> Petrov, I.; Mojab, E.; Powell, R. C.; Greene, J. E. **Synthesis of Metastable Epitaxial Zinc-Blende-Structure AlN by Solid-State Reaction.** Appl. Phys. Lett. 60 (20). 2491–2493. 1992.

<sup>37</sup> Taylor, K. M. **Hot Pressed Boron Nitride.** Industrial and Engineering Chemistry. 47 (12). 2506–2509. 1955.

<sup>38</sup> D. Stinton, T. Besmann, and R. Lowden, **Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques,** Ceram. Bull., Vol 67 (No. 2), 1988, pág. 350–355. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1482

<sup>39</sup> Königshofer, R.; Fürnsinn, S.; Steinkellner, P.; Lengauer, W.; Haas, R.; Rabitsch, K.; Scheerer, M. **Solid- State Properties of Hot-Pressed TiB<sub>2</sub> Ceramics.** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 23. 350–357. 2005

<sup>40</sup> Li, L-H.; Kim, H-E.; Kang, E. S. **Sintering and Mechanical Properties of Titanium Diboride with Aluminum Nitride as a Sintering Aid.** Journal of the European Ceramic Society. 22. 973–977. 2002

<sup>41</sup> Zhao, G.; Huang, C.; Liu, H.; Zou, B.; Zhu, H. Wang, J. **Microstructure and Mechanical Properties of TiB<sub>2</sub>-SiC Ceramic Composites by Reactive Hot Pressing.** Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 42. 36–41. 2014.

<sup>42</sup> Park, J.-H.; Lee, Y.-H.; Koh, Y.-H.; Kim, H.-E. **Effect of Hot-Pressing Temperature on Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride with Silicon Nitride as a Sintering Aid.** J. Am. Ceram. Soc. 83 (6). 1542–1544. 2000.

<sup>43</sup> Tampieri, A.; Bellosi, A. **Oxidation of Monolithic TiB<sub>2</sub> and of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> Composite.** Journal of Materials Science. 28. 649–653. 1993.

<sup>44</sup> González Crisostomo José Constantino, **Síntesis De Materiales Nanoestructurados Para Uso En Cerámica Estructural,** Octubre 2017, Universidad Autónoma de Baja California.

<sup>45</sup> ASM International Handbook Committee, Machining, Volume 16, 1995, pág. 204–217.

- 
- <sup>46</sup> D. Bauerle, Ed., Springer-Verlag, 1984 / R. Solanki et al. **Laser-Induced Chemical Vapor Deposition, Solid State Technology**, Vol 28, June 1985, pág.220–226. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1475–1476
- <sup>47</sup> ASM International Handbook Committee, Surface Engineering Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1384.
- <sup>48</sup> **Acuratus Data sheet Propiedades SIALON** /<http://accuratus.com/sialon.html> File 13.
- <sup>49</sup> G. Pauer, H. Altena, and B. Lux, **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CVD with Organic Al-Donors**, Int. J. Refract. Hard Metals, Vol 5 (No. 3), 1986, pág.165–170
- <sup>50</sup> **Cerámicas estructurales Nitruro de Silicio**. <http://www4.tecnun.es/asignaturas/pulvimetal/docs/Tema14.pdf> File 12
- <sup>51</sup> J. Marks, D. Witty, A. Short, W. Laford, and B. Nguyen, **Properties of High Quality Nitride Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition**, Proc. 11th Int. Conf. on CVD, K. Spear and G. Cullen, Ed., Electrochemical Society, 1990, pág.368–373 37. S. Choi, C. Kim, J. Kim, and J. Chun, **Nucleation and Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Si in the CVD Process**, Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on CVD, M. Robinson et al., Ed., Electrochemical Society, 1984, pág.233–241.
- <sup>52</sup> K. K. Shuegraf, Ed., **Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques**, Noyes Publications, ASM Handbook Surface Engineering Volume 5, 1988, pág.1472
- <sup>53</sup> D. Bhat, **Techniques of Chemical Vapor Deposition, Surface Modification Technologies-An Engineer's**, Vol 28, June 1985, pág.220–226. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1475–1476
- <sup>54</sup> F. Langlais and C. Prebende, **On the Chemical Process of CVD of SiC-based Ceramics from the Si-C-H-Cl System**, Proc. 11th Int. Conf. on CVD, K. Spear and G. Cullen, Ed., Electrochemical Society, 1990, pág.686–695.
- <sup>55</sup> J. Marks, D. Witty, A. Short, W. Laford, and B. Nguyen, **Properties of High Quality Nitride Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition**, Proc. 11th Int. Conf. on CVD, K. Spear and G. Cullen, Ed., Electrochemical Society, 1990, pág.368–373 37. S.
- <sup>56</sup> B. Gorowitz, T. B. Gorczyca, and R. J. Saia, in **Solid State Technology**, Vol 28 (No. 6), 1985, pág.197. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1524
- <sup>57</sup> M. Rand, in J. Vac. Sci. Technol., Vol 16, 1979, pág.420. R. Reif, **in Handbook of Plasma Processing Technology**, S. Rosnagel, J. Cuomo, and W. Westwood, Ed., Noyes Publications, 1990, Chapter 10. A.D. Huelsman, L. Zien, and R. Reif, in Appl. Phys. Lett., Vol 52, 1988, pág.726
- <sup>58</sup> A. R. Reinberg, **in The Electrochem. Soc. Extended Abstracts**, Vol 74-1, Abs. No. 6, 1974.
- <sup>59</sup> D. M. Mattox, **Surface Preparation for Film and Coating Deposition Processes**, Chapter 3, Deposition Processes for Films and Coating, 2nd ed., R. Bunshah, Ed.,

---

Noyes Publications, 1994. ASM Handbook **Surface Engineering** Volume 5 pág.1536–1537

<sup>60</sup> W. P. Strickland, "**Optical Thin Film Technology: Past, Present and Future**", Society of Vacuum Coaters 33rd Ann. Tech. Conf. Proc., 1990, pág.22. R. Glang, **Vacuum Evaporation**, Chapter 1, Handbook of Thin Film Technology, L. I. Maissel and R. Glang, Ed., McGraw-Hill, 1970, pág.1–26. ASM Handbook **Surface Engineering** Volume 5 pág.1572.

<sup>61</sup> ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1572–1573

<sup>62</sup> W. Kern, **in Microelectronic Materials and Processes**, C.R. Levey, Ed., NATO ASI Series E, Vol 164, Kluwer Academic Publishers, 1989, Chapter 5; see also, Vol 8 (No. 7), 1985, pág.12.

<sup>63</sup> A. Kiermasz, A. A. Chambers, and A. McQuarrie, **Semiconductor International in Research and Development**, Vol 29 (No. 12), 1987, pág.71. R. S. Rosler and G. M. Engle, Solid State Technol., Vol 24 (No. 4), 1981, pág.172 A.D. Weiss, Semiconductor International, Vol 6, July 1983, pág.88.

<sup>64</sup> ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1591–1598

<sup>65</sup> ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1599–1612

<sup>66</sup> J. E. Harper, **Ion Beam Sputtering, Thin Film Processes**. J. L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, pág.175–206.

<sup>67</sup> R. E. Lee, **Microfabrication by Ion Beam Etching**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 16 (No. 2), 1979, pág.164–170

<sup>68</sup> R. W. BERRY, P. M HALL, M. F. HARRIS, **Thin Film Technology**, Van Nostrand 1968

<sup>69</sup> ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1607–1608.

<sup>70</sup> L. I. Maissel, **The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering, Physics of Thin Films**. G. Hass and R. E. Thun, Ed., Vol 3, Academic Press, 1966, pág.61–127. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

<sup>71</sup> G. K. Wehner, **Sputtering by Ion Bombardment, Advances in Electronics and Electron Physics**, Vol 7, Academic Press, 1955, p 239–298 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

<sup>72</sup> J. L. Vossen and J. J. Cuomo, **Glow Discharge Sputter Deposition, Thin Film Processes**, J. L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, pág.12–73. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

<sup>73</sup> C. R. Weissmantel, **Deposition of Metastable Films by Ion Beam and Plasma Techniques**, Proc. 9th Int. Vacuum Congress and 5th Int. Conf. on Solid Surfaces (Madrid),1983, pág.229–308. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

- 
- <sup>74</sup> J. L. Vossen and W. Kern, Ed., **Thin Film Processes**, Academic Press, 1978 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>75</sup> L. I. Maissel and R. Glang, Ed., Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, 1970. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>76</sup> R. F. Bunshah, J. M. Blocher, T. D. Bonifield, J. G. Fish, P. B. Ghate, B. E. Jacobson, D. M. Mattox, G. E. McGuire, M. Schwartz, J. A. Thornton, and R. C. Tucker, **Deposition Technologies for Thin Films and Coatings**, Noyes Publications, 1982. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>77</sup> R. W. Berry, P. M. Hall, and M. F. Harris, **Thin Film Technology**, Van Nostrand, 1968. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>78</sup> J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, and H. R. Kaufman, Ed., Handbook of Ion Beam Processes, Noyes Publications, 1989. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>79</sup> S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, Ed., Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publications, 1990. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>80</sup> W. D. Westwood, **Calculation of Deposition Rates in Diode Sputtering Systems**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 15 (No. 1), 1978, pág.1–9. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611
- <sup>81</sup> J.A. Thornton, **Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 11 (No. 4), 1974, pág.666–670. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1611
- <sup>82</sup> D. M. Mattox, **Fundamentals of Ion Plating**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 10 (No. 1), 1973, pág.47–52. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>83</sup> D. M. Mattox and G. J. Kominiak, **Structure Modification by Ion Bombardment**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 9 (No. 1), 1972, p 528–532. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- <sup>84</sup> L. Hultman, G. Håkansson, U. Wahlström, J.-E. Sundgren, I. Petrov, F. Adibi, and J. E. Greene, **Transmission Electron Microscopy Studies of Microstructural Evolution, Defect Structure, and Phase Transitions in Polycrystalline and Epitaxial Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N and TiN Films Grown by Reactive Magnetron Sputter Deposition, Thin Solid Films**, Vol 205, 1991, pág.153–164. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1614–1615.
- <sup>85</sup> W. D. Sproul, **High Rate Reactive Sputtering Process Control, Surf. Coat. Technol.**, Vol 33, 1987, pág.73–81. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1612–1615.
- <sup>86</sup> W.-D. Münz and D. Hofman, **Production of Hard Decorative Gold-Colored Titanium Nitride Coatings by Means of High-Power Cathode Sputtering**, Metalloberfläche, Vol 37 (No. 7), 1983, pág.279–285. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1612–1615.

- 
- <sup>87</sup> J. L. Vossen and J. J. Cuomo, **Glow Discharge Sputter Deposition, Thin Film Processes**, J. L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, pág.12–73. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>88</sup> R. P. Howson, H. A. J'affer, and A. G. Spencer, **Substrate Effects from an Unbalanced Magnetron, Thin Solid Films**, Vol 193/194, 1990, pág.127–137. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>89</sup> G. N. Jackson, R. F. **Sputtering, Thin Solid Films**, Vol 5, 1970, pág.209–246. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1615–1621
- <sup>90</sup> R. J. Hill, Ed., **Physical Vapor Deposition**, Temscal, 1986. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>91</sup> J. A. Thornton, **Coating Deposition by Sputtering, Deposition Technologies for Thin Films and Coatings**, R. F. Bunshah, Ed., Noyes Publications, 1982, pág.170–243. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>92</sup> J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, and H. T. G. Hentzell, **Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide II: Morphology and Structure, Thin Solid Films**, Vol 105, 1983, pág.367–384 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1615–1621.
- <sup>93</sup> J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, and S.-E. Karlsson, **Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide I: Influence of Process Parameters on Film Composition, Thin Solid Films**, Vol 105, 1983, pág.353–366. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>94</sup> J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, and H. T. G. Hentzell, **Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide III: Influence of Substrate Bias on Composition and Structure, Thin Solid Films**, Vol 105, 1983, pág.385–393. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>95</sup> J. L. Cecchi, **Introduction to Plasma Concepts and Discharge Configurations**, Handbook of Plasma Processing Technology, S. M. Rossmagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, Ed., Noyes Publications, 1990, p 14–69 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>96</sup> J. S. Logan, **RF Diode Sputter Etching and Deposition**, Handbook of Plasma Processing, S. M. Rossmagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, Ed., Noyes Publications, 1990, pág.140–159. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621.
- <sup>97</sup> S.L. Rohde, S.A. Barnett, and C.-H. Choi, **an Ultrahigh Vacuum, Low-Energy Ion-Assisted Deposition System for III-V Semiconductor Film Growth**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 7 (No. 3), 1989, pág.2273–2279. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615–1621
- <sup>98</sup> R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, **Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 2 (No. 2), 1984, pág.500–503. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611

- 
- <sup>99</sup> S. Swann, **Spatial Distribution of Sputtered Atoms from a Magnetron Source**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 5 (No. 4), 1987, p 1750–1754. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág. 1622.
- <sup>100</sup> A. G. Spencer, C. A. Bishop, and R. P. Howson, **The Design and Performance of Planar Magnetron Cathodes, Vacuum**, Vol 37 (No. 3–4), 1987, pág.363–366. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.
- <sup>101</sup> Y. Yong-Kang, **A Method of Increasing the Utilization Ratio of Planar Magnetron Sputtering Targets**, Surf. Coat. Technol., Vol 37 (No. 3), 1989, p 315–319 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622
- <sup>102</sup> J. A. Thornton, **Magnetron Sputtering: Basic Physics and Application to Cylindrical Magnetrons**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 15 (No. 2), 1978, p 171–177. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622
- <sup>103</sup> M. Wright and T. Beardow, **Design Advances and Applications of the Rotatable Cylindrical Magnetron**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 4 (No. 3), 1986, pág.388–392. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.
- <sup>104</sup> J. J. Cuomo and S. M. Rossnagel, **Hollow-Cathode-Enhanced Magnetron Sputtering**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 4 (No. 3), 1986, pág.393–396. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.
- <sup>105</sup> W. D. Westwood, **Reactive Sputter Deposition**, Handbook of Plasma Processing Technology, S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, Ed., Noyes Publications, 1990. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.
- <sup>106</sup> R. K. Waits, **Planar Magnetron Sputtering, Thin Film Processes**, J. L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, p 131–173 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1622
- <sup>107</sup> D. W. Bäuerle. Laser Processing and Chemistry. Springer, 2011
- <sup>108</sup> Fiorucci Maria Paula, **Aplicación de la ablación mediante láser pulsado de nanosegundo a la limpieza y texturizado de materiales**, 2015, Universidad Da Coruña.
- <sup>109</sup> P. Schaaf, editor. **Laser Processing of Materials. Fundamentals, Applications and Developments**, volume 139 of Springer Series in Materials Science. Springer, 2010.
- <sup>110</sup> E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O. W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger, and E. Neske. **The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films**. Applied Physics A, 58(2):129136, 1994.
- <sup>111</sup> A. Luft, U. Franz, L. Emsermann, and J. Kaspar. **A study of thermal and mechanical effects on materials induced by pulsed laser drilling**. Applied Physics A, 63(2):93101, 1996
- <sup>112</sup> R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczkiewicz, and R. Fortunier. **Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy**. Applied Physics Letters, 80(21):38863888, 2002.

- 
- <sup>113</sup> A. Semerok, B. Sallé, J.-F. Wagner, and G. Petite. **Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: Laser plasma and crater investigation.** Laser and Particle Beams, 20:6772, 2002
- <sup>114</sup> M. R. H. Knowles, G. Rutterford, D. Karnakis, and A. Ferguson. **Micro-machining of metals, ceramics and polymers using nanosecond lasers.** The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 33(1–2):95102, 2007
- <sup>115</sup> S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling. **Ablation of metals by ultrashort laser pulses.** Journal of the Optical Society of America, 14(10):27162722, 1997.
- <sup>116</sup> B. Sallé, C. Chaléard, V. Detalle, J. L. Lacour, P. Mauchien, C. Nouvellon, and A. Semerok. **Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses.** Applied Surface Science, 138139(0):302305, 1999.
- <sup>117</sup> A. Kurella and N. B. Dahotre. Review paper: **Surface modification for bioimplants: The role of laser surface engineering.** Journal of Biomaterials Applications, 20(1):550, 2005.
- <sup>118</sup> J. Ion. **Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application.** Butterworth-Heinemann, 2005.
- <sup>119</sup> M. Bereznaï, I. Pelsöczy, Z. Tóh, K. Turzó, M. Radnai, Z. Bor, and A. Fazekas. **Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material.** Biomaterials, 24(23):41974203, 2003.
- <sup>120</sup> D. S. Milovanović, S. M. Petrović, M. A. Shulepov, V. F. Tarasenko, B. B. Radak, S. S. Miljanić, and M. S. Trtica. **Titanium alloy surface modification by excimer laser irradiation.** Optics & Laser Technology, 54(0):419427, 2013.
- <sup>121</sup> D. P. Adams, V. C. Hodges, D. A. Hirschfeld, M. A. Rodriguez, J. P. McDonald, and P. G. Kotula. **Nanosecond pulsed laser irradiation of stainless steel 304L: Oxide growth and effects on underlying metal.** Surface and Coatings Technology, 222:18, 2013.
- <sup>122</sup> José Manuel Marco Hernández, **“Análisis de estructuras multicapa depositadas sobre vidrio para control óptico y energético: comportamiento en procesos de templado y curvado”**, Zaragoza, Enero 2004.
- <sup>123</sup> Hans Joachim Gläser, **“Large area glass coating”**, Dresden, Von Ardenne, 2000
- <sup>124</sup> H. G. Tompkins, A User's Guide to Ellipsometry, Academic Press, 1993. ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1731.
- <sup>125</sup> ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1727–1770
- <sup>126</sup> A. J. Griffin, Jr., F. R. Brotzen, and C. F. Dunn, **in Thin Solid Films**, Vol 150, 1987, pág.237–244. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1761.
- <sup>127</sup> F. R. Brotzen, C. T. Rosenmayer, C. G. Cofer, and R. J. Gale, **Thin Solid Films in Vacuum**, Vol 41, 1990, pág.1287–1290. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1761.

- 
- <sup>128</sup> ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1727–1770
- <sup>129</sup> Metals and Handbook, ASM Handbook Materials Characterization Volume 10, 1992, pág.681.
- <sup>130</sup> <http://mty.cimav.edu.mx/sem>.
- <sup>131</sup> <http://urus-28.deviantart.com/journal/Electronic-Microscopy-462654632>.
- <sup>132</sup> **Manual del Microscopio Electrónico de Barrido PHILIPS, Modelo XL30 ESEM.**
- <sup>133</sup> G. Mendoza S., **Notas del curso Técnicas de Caracterización**, Cinvestav IPN Unidad Saltillo. México 1999.
- <sup>134</sup> J. L. Rodríguez Galicia, **Notas del curso Técnicas de Caracterización**. Cinvestav IPN Unidad Saltillo México, 2001.
- <sup>135</sup> P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, **Electron Microscopy and Analysis**, Taylor and Francis, USA, 1992.
- <sup>136</sup> F. Giessibl, **Advances in Atomic Force Microscopy**, Reviews of Modern Physics 75, 2003 pág.949–983.
- <sup>137</sup> Q. ZHONG, D. INNIS, K. KJOLLER, V. B. ELINGS, Surf. Sci. Lett. 290, 1993 688.
- <sup>138</sup> P. HINTERDORFER, Y. F. DUFRENE, Nature Methods, 2006.
- <sup>139</sup> P. M HOFFMANN, A. ORAL, R. A. GRIMBLE, H. O. OZER, S. JEFFERY, J. B. PETHICA, Proc. Royal Soc, 2001, pág.1161.
- <sup>140</sup> Bedoya E., Gordillo-Delgado F. **Thermal effusivity measurement of conventional and organic coffee oils viaphotopyroelectric technique** // Food Research International. 2017. V. 102. P. 419–424.
- <sup>141</sup> Enríquez, K. M. B. **Modificación de Nanoestructuras y Estudios de Electrodepósitos In-Situ por Fotoacústica Diferencial** // MSc Thesis, 2007. UNAM. México.
- <sup>142</sup> Marin, E. **Escuchando la Luz, Breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico** // Lat. Am. J. Phys. Educ. 2008. V. 2. No. 2. P. 209–215.
- <sup>143</sup> Huanosta-Tera, R., Castañeda-Guzmán, J. L. **Characterization of Bi<sub>4</sub>-xRxTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Rx=Pr, Nd, Gd, Dy, x=0.8) layered electroceramics by a photoacoustic method** // Materials Research Bulletin. 2003. V. 38. P. 1073–1079.
- <sup>144</sup> Pineda Flores J. M., Castañeda-Guzmán L., Villagrán-Muñiz M. **Ferro-paraelectric transitions in relaxor materials studied by a photoacoustic technique** // Apply. Phys. 2001. V.79. No. 8. P. 1166–1168
- <sup>145</sup> Castañeda-Guzmán R., Villagrán Muñiz, M., Saniger Blesa, J. M., Pérez-Ruiz, S. J. **Photoacoustic analysis of the ferroelectric ceramics specific heat** // Appl. Phys. 2000. V. 77. No.19. 3087–3089
- <sup>146</sup> Castañeda Guzmán R., Villagrán Muñiz M. **Phase transition on pure and alloy metals by photoacoustic** // The International Society for Optical Engineering. 1999. V. 3572. P. 327–330
- <sup>147</sup> Castañeda Guzmán R., Villagrán Muñiz M. J., Saniger Blesa J. M. **Photoacoustic phase transition of the ceramic BaTiO<sub>3</sub>** // Appl. Phys. 1998. V.73 No.5. P. 623–625

- <sup>148</sup> Natalie Baddour A. M. **The Effect of Acoustic Impedance on Subsurface Absorber Geometry Reconstruction using 1D Frequency-Domain Photoacoustics** // Photoacoustics. 2015. V. 3. P. 132–142
- <sup>149</sup> Bell A.G. American Journal of Science // 1880. V. 20, P. 305–324
- <sup>150</sup> Bell A. G. American Journal of Science, New Haven // 1881. Vol 305. P. 1880–1910
- <sup>151</sup> Schneider D. and Schwarz T. **A photoacoustic method for characterizing thin films // Surface and Coatings Technology**. 1997. V. 91. No. 1–2. P. 136–146
- <sup>152</sup> Rosales A, Castañeda-Guzmán R., Antonio de Ita, Sánchez-Aké C. **Detection of zinc blende phase by the pulsed laser photoacoustic technique in ZnO thin films deposited via pulsed laser deposition** // Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. V.34 P. 93–98
- <sup>153</sup> Alvarez-Zauco E., Basiuk E. V., Castañeda-Guzmán R., Sato-Berrú R. Y., Saniger-Blesa J. M., Villagrán-Muñiz M., Bañuelos J. G. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** // 2002. V. 7. No 4–5. P. 1414–1418
- <sup>154</sup> Kandpal S. **Photoacoustic spectroscopy of thin films of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and GeSe<sub>2</sub>** // J. Phys. 2007. V. 69 No. 481
- <sup>155</sup> Pérez A., Acosta D. R., Castañeda R., Cruz H., Rodríguez L., Pineda J. C., Aguilar J. **Evidence of the semiconductor-metal transition in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films by the pulsed laser photoacoustic method** // Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 184–307
- <sup>156</sup> Perez A., Prieto C., Castañeda R. **Influence of the growth conditions on the stoichiometry and on the optical properties of titanium oxide thin films prepared by reactive sputtering** // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 5415–5418
- <sup>157</sup> Vargas H., Miranda L. C. M. **Photoacoustic and related photothermal techniques. Physics Reports** // 1988. V. 161. No. 2. P. 43–101
- <sup>158</sup> Pacheco A. P., Guzmán R. C., Montes de Oca C. O. García A. E. **Phase transition of TiO<sub>2</sub> thin films detected by the pulsed laser photoacoustic technique** // 2011. Appl. Phys. V. 102. 699–704.
- <sup>159</sup> González Vizcarra B., Hernández Maldonado A., Hernández Martínez E., Martín del Campo C. **Análisis comparativo de las propiedades mecánicas del aluminio 6061-T6 con base a la norma ASTM B 308-10 y fichas técnicas de proveedores locales** 2016:779–83
- <sup>160</sup> ASTM E8-M-19 **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**, 2010
- <sup>161</sup> ASTM B557-10 **Tension Testing Wrought and Cast Aluminium- and Magnesium- Alloy Products**, 2019.
- <sup>162</sup> ASTM B308 / B308M - 20 **Standard Specification for Aluminum-Alloy 6061-T6 Standard Structural** Profiles
- <sup>163</sup> ASTM E92 – 17 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials
- <sup>164</sup> Equipo Wilson Hardness Tukon 1102
- <sup>165</sup> Shimadzu Twin Mod 123

---

<sup>166</sup> José C. González, Miguel Á. Rodríguez, Ignacio A. Figueroa, María-Elena Villafuerte-Castrejón, and Gerardo C. Diaz, **Development of AlN and TiB<sub>2</sub> Composites with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> as Sintering Aids**, Materials 2017, 10, 324; doi:10.3390/ma10030324.

<sup>167</sup> Tesis de Maestría Propiedades mecánicas en cerámica Ferroeléctrico de BaTiO<sub>3</sub> caracterizado por Nanoindentación, Isaac Osuna Marmolejo, CIMAV, Chihuahua, abril 2014.

<sup>168</sup> Alberto Hernández Maldonado, Benjamín González Vizcarra, Cynthia Verenitze Martin del Campo Santana, Emilio Hernández Martínez, Armando Pérez Sánchez, **Comparative Analysis of the mechanical properties of aluminum 6061-T6 based upon ASTM B308-10 for the aerospace industry in baja california México**. VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso iberoamericano de Pulvimetalurgia, Ciudad Real, 2017 // ISSN 978-84-697-3650-0. V. 1, No. 1. 2017 P.

<sup>168</sup> J. L. Pineda Flores, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán Muñiz, and A. H. T. (2001). **Ferro-paraelectric transitions in relaxer materials studied by a photoacoustic technique**. Apply. Phys, 79(8), 1166–1168.