

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA DEL IPN, UNIDAD ALTAMIRA.

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE
 ZnO-MgO-CeO_2 EN DIFERENTES SUSTRATOS
UTILIZANDO LA TÉCNICA MOCVD”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

ING. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA
DR. MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO



ALTAMIRA, TAMPS.

DICIEMBRE 2009



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 4 de Agosto del 2009

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-UA en su sesión Ord. RPC No. 014 celebrada el día 25 del mes de Ago-09 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Brachetti

Sibaja

Silvia Beatriz

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro:

B	0	7	1	1	0	7
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
"Síntesis y caracterización de películas de ZnO-MgO-CeO₂ en diferentes sustratos utilizando la técnica de MOCVD."

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:
Producción de películas y la evaluación electroquímica.
Caracterización del crecimiento de películas.

2.- Se designa como Director de Tesis al C. Profesor:
Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA-UA)
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

El Director de Tesis

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

El Director de Tesis

Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo



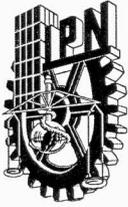
El Aspirante

Silvia Beatriz Brachetti Sibaja

El Presidente del Colegio

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA DEL
I.P.N. UNIDAD ALTAMIRA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira siendo las 12:00 horas del día 9 del mes de Noviembre del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Altamira para examinar la tesis de titulada:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ZnO-MgO-CeO₂ EN DIFERENTES SUSTRATOS UTILIZANDO LA TÉCNICA MOCVD”

Presentada por el alumna:

Brchetti

Apellido paterno

Sibaja

Apellido materno

Silvia Beatriz

Nombre(s)

Con registro:

B	0	7	1	1	0	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo



Dr. Luis Vidal Ponce Cabrera

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
 APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
 DEL I.P.N.
 UNIDAD ALTAMIRA

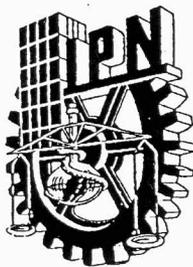
Dr. Eugenio Rodríguez González

M. en C. Reynaldo Martínez Guerrero

Dra. Gabriela García Cervantes

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. Felipe de Jesús Carillo Romo

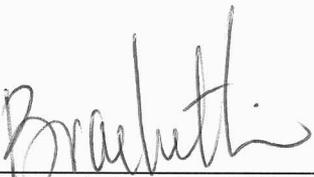


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Altamira, Tamaulipas el día 2 del mes Diciembre del año 2009, el (la) que suscribe Silvia Beatriz Brachetti Sibaja alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B071107, adscrito a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Altamira, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y el Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo, y cede los derechos del trabajo intitulado “Síntesis y caracterización de recubrimientos de ZnO-MgO-CeO₂ en diferentes sustratos utilizando la técnica MOCVD”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección sbranchettis0600@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Ing. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja
Nombre y firma

DEDICATORIA

Con todo mi amor y agradecimiento a la memoria de mis padres, Silvia Sibaja Cruz y Enrique Brachetti Granados. A mis hermanos Tere, Daniel, Vicky y Lupita, A mis dos pequeños amores, Arantza y Eduardo. A mis sobrinos Giovanni, Moshia, Gerardo, Daniel y a la memoria de Enriquito. Son lo mejor que me ha permitido tener Dios gracias, los amo a todos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme estar aquí y hacer coincidir estos momentos con personas grandes y maravillosas, inteligentes y con amor por lo que hacen, por darme la oportunidad de continuar preparándome...a pesar de los muchos tropiezos y dificultades para llegar hasta aquí...todo es por ti y para ti...gracias.

A mi familia y amigos, a los que considero mi familia, Martha, Cheli, Guille, Alma, Diana, Ma. Elena, Cristina, Liliana, Daniel, Cuquis, Rossy R., Juanita, Rossy M., Adela, Claudia, Fabiola, Ruth y a toda Fuente de Vida, mi gran familia, por sus palabras de aliento, amor y oraciones.

A mis asesores, Miguel Antonio Domínguez Crespo y Aidé Minerva Torres Huerta, gracias por su apoyo más allá de los límites intelectuales, por darme la oportunidad de continuar preparándome y ser los guías en este camino de la investigación, el cual es difícil cuando no se sabe ni caminar, aprendí de los mejores. Gracias por confiar en mí, por su ayuda...han sido fundamental para continuar creciendo como persona, no hay palabras para agradecerles, Dios les bendiga...mi agradecimiento es eterno.

A Dra. Esther Ramírez Meneses, su apoyo, confianza y permitirme colaborar con ustedes.

A la Dra. Gabriela García Cervantes, al Dr. Eugenio Rodríguez González, al Dr. Luis Vidal Ponce Cabrera y M. en C. Reynaldo Martínez Guerrero por su valiosa participación en la revisión de mi tesis.

A Claudia G. Gómez S., por ayudarme en todos los trámites, apoyarme moral y espiritualmente y creer en mí, fuiste mi ángel guardián.

A mis amigos-compañeros, Jorge G. y David G., por su apoyo en lo intelectual, han sido pieza clave para este logro, su orientación y enseñanza fue fundamental, por escucharme, guiarme y Jorge ...gracias por compartir tu música, avances, conocimientos e imágenes.

A mis compañeros y amigos, Bianca, Cynthia Y, Erika, Orlando, Viviana, Cynthia C., Lupita I., Leo, Héctor, Lupita A., Jorge E, Panuncio, Oscar, Perla, Gladis, gracias por su apoyo y paciencia, sobre todo aquellos que fueron mis alumnos anteriormente, espero no haberlos defraudado como compañera...fue difícil, de todos aprendí ...gracias.

A la Dra. Ángeles Hernández P. y el Dr. Héctor Dorantes de ESIQIE-IPN, al Dr. Reyes Gasga, al Dr. Jesús Arenas A. y al Ing. Ricardo Hdz de IF-UNAM, al Dr. Edgar Onofre Bustamante de IQ-UNAM y al Dr. Wencel de la Cruz H. y M. C. M. Eloísa Aparicio Ceja de CNyC-UNAM, por su apoyo en las caracterizaciones de AFM, TEM, MEB, XPS y DRX, su apoyo fue más de allá de lo obligado, gracias por su tiempo, enseñanza, paciencia y confiarme sus equipos.

Al Fis. Edilberto Hernández Juárez de IF-UNAM, por haber crecido los cristales de NaCl para la caracterización de los recubrimientos de TEM.

A los alumnos residentes del ITCM y UT de A, Damián, Arturo, Elvira, Fausto, Mauricio, Daniel, Lupita, Pablo, Esmeralda, Juan Carlos, Elena, Lucero, Denisse, Ramón, contribuyeron a mi formación, su apoyo y aportación ha sido importante, la enseñanza fue mutua... gracias.

A todos y cada uno de mis profesores... gracias por ayudarme a crecer.

A Laura, Elsa, Sr. Enrique, Sra. Lupita, Flor y toda su familia, por recibirme en su casa y permitirme conocerlos, convivir con ustedes, por recibirme con los brazos abiertos y una sonrisa, por su exquisita comida y cuidarme, Dios les bendiga y múltiple cada plato de comida, que con amor me ofrecieron.

A todo el personal administrativo del CICATA, sobre todo a la Sra. Tere, Jacobo y Rodolfo por su apoyo, paciencia y consideración.

A Lupita, David y Carlos, las muy variadas circunstancias me permitieron conocerlos en Ensenada y les agradezco todas sus atenciones y ayuda, me enseñaron el amor a la carrera, a pesar de toda adversidad.

Al ITCM por darme la autorización y permiso para estudiar la maestría, al IPN por darme la oportunidad de estudiar en el CICATA-Altamira, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la Secretaría de Posgrado e investigación (SIP) de IPN, por haberme otorgado una beca educativa para mi formación como investigador y para la realización de este trabajo de investigación, a la Coordinación de Cooperación Académica-IPN por su apoyo económico al realizar una estadía en la UNAM, a la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA) por su apoyo para asistir a congresos, a la ESIQIE-IPN y FI-UNAM por permitirme hacer uso de su infraestructura.

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
Índice de figuras.	xi
Índice de tablas.	xv
Resumen.	xvi
Abstract.	xvii
Introducción.	1
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO.	5
1.1. Corrosión.	5
1.2. Tipos de corrosión.	5
1.1.2.1. Corrosión generalizada.	5
1.1.2.2. Corrosión localizada.	7
1.2 Formas de medir la corrosión.	9
1.3. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión.	9
1.3.1. Método de impedancia.	9
1.3.2. Método de resistencia a la polarización (R_p).	10
1.3.3. Método de extrapolación de Tafel.	11
1.4 Recubrimientos protectores.	12
1.4.1. Propiedades físicas de los recubrimientos metálicos.	13
1.4.2. Preparación superficial.	13
1.4.3. Técnicas para la síntesis de recubrimientos.	14
1.4.3.1. Inmersión en metales fundidos.	15
1.4.3.2. Metalización por proyección con pistola..	15
1.4.3.3. Electrodepósito.	15
1.4.3.4. Tratamientos termoquímicos de difusión.	16
1.5 Técnicas de crecimiento de películas.	16
1.5.1. Técnicas de pulverización catódica (sputtering).	16
1.5.2. Técnica PVD (depósito físico en fase vapor).	17
1.5.3. Técnica CVD (depósito químico en fase vapor).	17
1.5.3.1 Antecedentes.	17
1.5.3.2. Películas delgadas y aplicaciones de recubrimientos.	20
1.5.3.3. Variantes del método de CVD.	20
1.5.3.4. Depósito químico en fase vapor de metalorgánicos (MOCVD).	21
1.5.3.4.1. Definición.	21
1.5.3.4.2. Ventajas y características del proceso.	21
1.5.3.4.3. Limitaciones.	22
1.5.3.4.4. Aplicaciones.	22
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE.	24
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	30
3.1 Síntesis de recubrimientos.	30
3.1.1. Elaboración del perfil de temperatura.	31
3.1.2. Elaboración de los análisis termogravimétricos (DSC-TGA) de los precursores.	33
3.1.3. Preparación de los sustratos.	33
3.1.4. Determinación de las condiciones óptimas para el depósito de la	34

película.	
3.2. Caracterización de las películas.	35
3.2.1. Caracterización estructural.	35
3.2.2. Caracterización morfológica	35
3.2.3. Caracterización topográfica.	36
3.2.4. Caracterización electroquímica.	37
3.2.5. Caracterización mecánica.	37
3.2.6. Caracterización óptica.	38
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	40
4.1. Análisis de los precursores.	40
4.2. Síntesis de los recubrimientos.	44
4.2.1. Recubrimientos de ZnO en acero galvanizado.	45
4.2.1.1. Difracción de rayos X.	45
4.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	47
4.2.1.3. Pruebas electroquímicas.	48
4.2.1.4. Medición de dureza.	51
4.2.2. Recubrimientos de MgO en acero galvanizado.	52
4.2.2.1. Difracción de rayos X.	52
4.2.2.2. Pruebas electroquímicas.	54
4.2.3. Recubrimientos de ZnO.	57
4.2.3.1. Difracción de rayos X.	57
4.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	60
4.2.3.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA).	61
4.2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).	62
4.2.4. Recubrimientos de MgO.	63
4.2.4.1. Difracción de rayos X.	63
4.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido.	64
4.2.4.3. Microscopía de fuerza atómica.	67
4.2.5. Recubrimientos de CeO ₂ .	70
4.2.5.1. Difracción de rayos X.	70
4.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido.	72
4.2.5.3. Microscopía de fuerza atómica.	74
4.2.5.4 Pruebas electroquímicas.	77
4.2.6. Recubrimientos de ZnO:CeO ₂ .	79
4.2.6.1. Difracción de rayos X.	79
4.2.6.2. Microscopía electrónica de barrido.	81
4.2.6.3. Microscopía de fuerza atómica.	82
4.2.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).	85
4.2.6.5. Espectroscopía de UV-Vis.	87
4.2.7. Recubrimientos de ZnO:MgO (70:30).	88
4.2.7.1. Difracción de rayos X.	88
4.2.7.2. Microscopía electrónica de barrido.	90
4.2.7.3. Microscopía de fuerza atómica.	92
4.2.8. Recubrimientos de MgO:CeO ₂ .	94
4.2.8.1. Difracción de rayos X.	94
4.2.8.2. Microscopía electrónica de barrido.	97

4.2.8.3. Microscopía de fuerza atómica.	99
4.2.8.4. Evaluación electroquímicas.	100
4.2.9. Recubrimientos de CeO ₂ :MgO (70:30).	107
4.2.9.1. Difracción de rayos X.	107
4.2.9.2. Microscopía electrónica de barrido.	108
4.2.9.3. Microscopía de fuerza atómica.	109
4.2.9.4. Pruebas electroquímicas.	110
CONCLUSIONES.	114
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	116

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1.1	Esquema que ejemplifica el ataque Galvánico.	6
1.2	Esquema acerca de la corrosión por fisuras.	8
1.3	(a) Diagrama típico de impedancia (b) Circuito eléctrico equivalente	10
1.4	Curva de Tafel.	11
1.5	Diagrama esquemático de un equipo típico CVD, empleando un precursor líquido.	19
1.6	Esquema de un reactor CVD y sus componentes.	23
3.1	Reactor CVD localizado en el CICAT-IPN unidad Altamira.	31
3.2	Perfil de temperatura (a) a 500 °C y vacío de 2 Torr, (b) a 700 °C y presión atmosférica.	32
3.3	Difractómetro Bruker D8-Advanced.	35
3.4	Equipo de barrido utilizados durante la caracterización morfológica de las muestras a) Laica Stereoscan 440, b) JEOL JSM 6300 y c) JEOL JSM-5600LV.	35
3.5	Equipo de Microscopía electrónica de Transmisión.	36
3.6	Diferentes acercamientos del equipo Nanosurf easyscan2.	36
3.7	Equipo Gamry ZRA Reference 600.	37
3.8	Equipo para el análisis de microdureza.	37
3.9	Equipo para el análisis de propiedades ópticas.	38
3.10	Diagrama de flujo de la síntesis de recubrimientos anticorrosivos.	39
4.1	Gráfica del DSC/TGA del precursor Ce(acac) ₃ .	41
4.2	Gráfica del DSC/TGA del precursor Mg(acac) ₂ .	42
4.3	Gráfica del DSC/TGA del Zn(acac) ₂ .	43
4.4	Difractogramas de a) acero galvanizado desnudo, b) de los diferentes recubrimientos de Zn y ZnO, atacado por inmersión en una solución HNO ₃ -Etanol y sin atacar.	46
4.5	Micrografías de MEB de: (a) la superficie del substrato acero galvanizado sin recubrimiento y (b) recubrimiento de Zn metálico, en el recuadro se observa el crecimiento tipo isla.	47
4.6	Micrografías de las películas (a) de ZnO con magnificación de 2µm, en el recuadro, una mayor resolución (1µm) y (b) del crecimiento característico del Zn (2 µm).	48
4.7	Mecanismo de crecimiento de islas 3D (Volmer-Weber).	48
4.8	Potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo, en una solución de NaCl al 3.5 % en peso, del acero galvanizado sin recubrimiento y con los recubrimientos de Zn, ZnO y ZnO “sellado”.	49
4.9	Curvas de polarización (diagrama de Tafel) correspondiente a los diferentes recubrimientos de Zn y ZnO.	50
4.10	Micrografía de MEB de una sección transversal del substrato sin recubrimiento.	52
4.11	Difractogramas de a) acero galvanizado, b) de los diferentes recubrimientos de Mg y MgO.	53

4.12	Potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo, en una solución de NaCl al 3.5% en peso, del acero galvanizado sin recubrimiento desnudo y con recubrimiento de MgO.	54
4.13	Curvas de polarización (diagrama de Tafel) de recubrimientos de MgO sellado y sin sellar.	55
4.14	Diagramas de impedancia de Nyquist y Bode en su representación de ángulo de fase para el recubrimiento de óxido de magnesio y del acero galvanizado desnudo.	56
4.15	Difractogramas de películas de ZnO sobre sustrato de. (a) cuarzo y (b) vidrio.	58
4.16	Difractogramas de: a) sustrato de aluminio comercial AA6066, b) recubrimiento de ZnO sobre el sustrato de aluminio.	59
4.17	Micrografías de MEB de la película de ZnO sobre sustrato de: (a-c) cuarzo y (d-f) aluminio.	60
4.18	Imágenes MFA de la película de ZnO (a) Topología (b) Perfil de rugosidad.	61
4.19	Micrografía de MET y patrón de difracción de área selecta de los recubrimientos del sistema ZnO.	62
4.20	Difractogramas de recubrimiento de MgO sobre el sustrato de cuarzo.	63
4.21	Difractogramas de recubrimiento de MgO sobre el sustrato de aluminio	64
4.22	Micrografías de MEB de la película de MgO sobre sustrato de cuarzo, con magnificaciones de: (a) 250x, (b) 2000x, (c) 10000x y (d) 2000x.	65
4.23	Micrografías de MEB de la película de MgO sobre sustrato de cuarzo a 5500x (a) y 10000x (b).	66
4.24	Micrografías de MEB de la película de MgO sobre sustrato de aluminio AA6066.	66
4.25	Imágenes MFA de la película de MgO en cuarzo, con áreas de: (a) 5 x 5 μm , (b) 10 x 10 μm y (c) 50 x 50 μm .	67
4.26	Imágenes MFA de la película de MgO en aluminio AA6066, con áreas de: (a) 5 x 5 μm , (b-d) 10 x 10 μm .	68
4.27	Imágenes MFA de la película de MgO en aluminio AA6066	69
4.28	Esquema de los tipos de estructura obtenidas a partir de CVD	69
4.29	Difractogramas de los recubrimientos de óxido de cerio no estequiométrico (CeO_{2-x}) sobre sustrato de vidrio.	70
4.30	Difractogramas del recubrimiento de óxido de cerio no estequiométrico sobre cuarzo.	71
4.31	Difractograma del recubrimiento de óxido de cerio sobre el sustrato de aluminio AA6066	72
4.32	Micrografías de MEB de la película de óxido de cerio sobre sustrato de cuarzo (a-d y f), (e) imagen de una estrella de mar, la cual ejemplifica la morfología de este recubrimiento.	73
4.33	Micrografías de MEB de la película de óxido de cerio sobre sustrato de aluminio AA6066, a diferentes magnificaciones:	

	(a y c) 20000x y (b y d) 50000x, y corriente (20 y 5 kV) para observar con mejor resolución las muestras semiconductoras.	74
4.34	Micrografías de MFA de la película de óxido de cerio sobre sustrato de cuarzo	75
4.35	Micrografías de MFA de la película de óxido de cerio sobre sustrato de aluminio AA6066	76
4.36	Medición de potencial a circuito abierto del sustrato de aluminio con y sin recubrimiento de óxido de cerio.	77
4.37	Diagramas de impedancia de Nyquist para el recubrimiento de óxido de cerio y acercamiento del inicio de la gráfica, para observar la resistencia a la solución del aluminio desnudo y con recubrimiento.	78
4.38	Difractogramas de los recubrimientos de ZnO:CeO ₂ , 90:10, 80:20 y 70:30 % peso de acetilacetato de cinc y de cerio respectivamente.	80
4.39	Micrografías de MEB de las películas de ZnO:CeO ₂ (a-b) 70:30 % peso de precursores de Zn y Ce.	81
4.40	Micrografías de MEB de las películas de ZnO:CeO ₂ (a-b) 80:20 % peso y (c-d) 90:10 % peso de precursores de Zn y Ce.	82
4.41	Imágenes de MFA de ZnO:CeO ₂ con (a-b) 16:9 % peso, (c-d) 18:6 % peso, (e-f) 20:3 % peso de base metálica de Zn y Ce.	83
4.42	Imágenes de MFA de películas de CeO ₂ (a-e), con área de: (a) 96 x 96 μm (b) 50 x 50 μm (c) 10 x 10 μm (d) 5 x 5 μm (e) 1 x 1 μm y (f) imagen de MEB.	85
4.43	Micrografía de MET y patrón de difracción de área selecta de los recubrimientos del sistema ZnO:CeO ₂ en una relación 80:20.	86
4.44	Micrografía de MET y patrón de difracción de área selecta de los recubrimientos del sistema ZnO:CeO ₂ en una relación 70:30 de los precursores.	86
4.45	Espectros de UV-Vis de recubrimientos de ZnO y ZnO:CeO ₂ (en sus proporciones 90:10, 80:20 y 70:30) sobre sustrato de cuarzo.	87
4.46	Espectros de UV-Vis de recubrimientos de ZnO y ZnO:CeO ₂ (en sus proporciones 90:10, 80:20 y 70:30) sobre sustrato de cuarzo.	88
4.47	Difractogramas de recubrimiento de ZnO:MgO en una relación sobre el sustrato cuarzo	89
4.48	Difractogramas de recubrimiento de ZnO:MgO en una relación 70:30 sobre el sustrato de aluminio AA6066.	90
4.49	Micrografías de MEB de recubrimientos de ZnO:MgO (70:30) sobre el sustrato de: (a-b) aluminio AA6066 y (c-d) cuarzo.	91
4.50	Análisis químico, EDS, de los recubrimientos de ZnO:MgO (70:30) sobre sustrato de cuarzo.	92
4.51	Micrografías de MFA de ZnO:MgO (70:30) sobre sustrato de: (a-b) cuarzo y (c-d) aluminio AA6066, con área de (a y c) 10 x 10 μm, (b y d) 1 x 1 μm.	93
4.52	Patrones de difracción de rayos-X del: (a) sustrato de cuarzo y (b) del recubrimiento MgO:CeO ₂ obtenido sobre el sustrato de	95

	cuarzo	
4.53	Patrones de difracción de rayos-X del: (a) aluminio AA6066 desnudo, (b) del recubrimiento crecido sobre la aleación comercial de aluminio AA6066.	96
4.54	Morfología de los recubrimientos MgO:CeO ₂ sobre cuarzo a diferentes magnificaciones (a) 1000x, (b) 5000x, (c) imagen de una rosa para comparación de la morfología y (d) 18000x	97
4.55	Morfología de los recubrimientos MgO:CeO ₂ sobre cuarzo a diferentes magnificaciones (a) 20000x y (b) 7000x.	98
4.56	Micrografías de MEB de MgO:CeO ₂ a diferentes áreas y magnificaciones sobre aluminio AA6066 (a y d) 20000x y (c y b) 50000x.	99
4.57	Micrografías de MFA, de las películas de MgO:CeO ₂ (a) en cuarzo, con un área de 5 x 5 μm, (b) en aluminio AA6066, con un área de 5 x 5 μm.	100
4.58	Medición de potencial a circuito abierto del sistema MgO:CeO ₂ en una solución al 3.5 % en peso de NaCl.	101
4.59	Curvas de Tafel para el aluminio AA6066 con recubrimiento y desnudo	102
4.60	Diagramas de Nyquist para los recubrimientos MgO:CeO ₂ obtenidos por la técnica de AP-MOCVD.	103
4.61	Micrografías de MEB de MgO:CeO ₂ sobre Aluminio AA606, después de realizadas las pruebas electroquímicas, mostrando diferentes áreas y magnificaciones (a y e) 20000x y (b-d y f) 50000x.	104
4.62	Difractogramas del recubrimiento de CeO ₂ :MgO en una relación 70:30 sobre sustrato de aluminio.	107
4.63	Micrografías de MEB de los recubrimientos de Ce ₂ O ₃ :MgO en una relación 70:30 sintetizados sobre la aleación de aluminio AA6066.	108
4.64	Micrografías de MFA sobre sustrato: (a-b) cuarzo y (c-d) de aluminio AA6066, con áreas de (a y c) de 2 x 2 μm y (b y d) de 10 x 10 μm.	109
4.65	Medición de potencial a circuito abierto del aluminio AA6066 con y sin recubrimiento de CeO ₂ : MgO en una proporción 70:30.	111
4.66	Diagramas de impedancia de Nyquist para el recubrimiento de Ce ₂ O ₃ :MgO en una relación 70:30 y del sustrato de aluminio comercial desnudo.	112
4.68	Curvas de polarización (diagrama de Tafel) de recubrimientos de Ce ₂ O ₃ :MgO (70:30) y de la aleación comercial de aluminio AA6066.	113

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
3.1	Sistemas propuestos	30
3.2	Condiciones experimentales analizados	34
4.1	Composiciones de los recubrimientos en los diferentes sustratos	40
4.2	Parámetros encontrados a partir de los análisis termogravimétricos	42
4.3	Condiciones experimentales óptimas de síntesis	42
4.4	Composición del aluminio AA6066, en porcentaje peso	45
4.5	Composición del acero galvanizado comercial, (porcentaje peso)	45
4.6	Densidad de corriente del acero desnudo y con los diferentes recubrimientos	50
4.7	Microdureza de las películas de ZnO y Zn metálico, expresada en Vickers.	51
4.8	Rugosidades y espesor de películas obtenidos a partir del SPIP 4. 8.0	62
4.9	Rugosidades de películas obtenidas a partir del Nanosurf Easyscan 2	68
4.10	Rugosidades de las películas obtenidas a partir del Nanosurf Easyscan 2	69
4.11	Rugosidades de películas CeO ₂ en cuarzo, a partir del Nanosurf Easyscan 2.	75
4.12	Rugosidades de películas de CeO ₂ en aluminio AA6066	76
4.13	Parámetros de red de los diferentes recubrimientos	81
4.14	Tamaño de grano de ZnO:CeO ₂ a partir de imágenes de MEB	84
4.15	Rugosidad de recubrimientos de ZnO:CeO ₂	84
4.16	Rugosidades de películas ZnO:MgO en sustrato cuarzo (a-b) y aluminio AA6066 (c-d).	93
4.17	Rugosidades de películas CeO ₂ :MgO (70:30) sobre cuarzo (a-b) y aluminio AA6066 (c-d).	110

RESUMEN

En este trabajo se propone la síntesis de materiales ZnO-MgO-CeO₂ mediante el depósito químico en fase vapor de metalorgánicos (MOCVD), como una alternativa para recubrimientos anticorrosivos y/o con propiedades ópticas. Se utilizaron acetilacetonatos metálicos para el crecimiento de las películas, por las características químicas y físicas de estos precursores. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de cuarzo, acero galvanizado y aluminio. Los precursores se caracterizaron por pruebas termogravimétricas y barrido calorimétrico diferencial (TGA/DSC). La caracterización estructural se realizó por difracción de rayos X (DRX), mientras que la caracterización morfológica se hizo mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Adicionalmente, se realizaron estudios por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para determinar algunos parámetros ópticos característicos del ZnO (ancho de banda prohibida). A fin de determinar las propiedades anticorrosivas de estos materiales (ZnO-MgO-CeO₂), las películas se evaluaron mediante pruebas electroquímicas en una solución de NaCl al 3.5% peso: potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización potenciodinámica (Tafel). A partir de los resultados de DRX, se determinó que el sustrato, aparentemente, no ejerce influencia sobre la cristalinidad de las películas de ZnO, MgO y sus combinaciones, mientras que para el CeO₂, se observa una fuerte influencia de los sustratos. Los resultados de morfología obtenidos por MFA y MEB muestran que el ZnO crece en su hábito cristalino, pero se observa una mejor orientación cuando se usa aluminio como sustrato. El MgO crece en forma facetada y muestra altos valores de rugosidad. El CeO₂ crece formando placas. Cuando se combinan estos materiales, la forma de crecimiento se ve afectada por cada uno de los componentes. El ancho de banda prohibida se modifica al combinar los materiales y se observa que el ZnO-CeO₂ se podría utilizar como bloqueador de rayos UV, ya que en la zona de energía de UV se obtiene una transmitancia de cero, lo que implica absorción infinita. Los materiales muestran propiedades anticorrosivas útiles para proteger al acero galvanizado, pero se debe trabajar más en la optimización del proceso de depósito; los resultados sobre aluminio fueron menos alentadores, pero se requiere continuar el trabajo para lograr obtener recubrimientos útiles para este sustrato. Los materiales que mejores propiedades anticorrosivas presentaron fueron los que contienen CeO₂.

ABSTRACT

In this work, ZnO-MgO-CeO₂ are proposed as anticorrosive and optical coatings by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). Metal-acetylacetonates are used as precursors for their excellent physics and chemicals properties. The coatings were deposited onto polished quartz, galvanized steel and aluminum alloy. The precursors were analyzed for thermogravimetric and calorimetric analyses (TGA/DSC). The structural characterization was performed by X-ray diffraction. The morphological and topographical aspects of the coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Additionally, optical parameters of ZnO were obtained by ultraviolet- visible spectroscopy. The corrosion behavior of the coated was analyzed by open circuit potential (OCP), Tafel plots and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. A 3.5 wt% NaCl solution was chosen as the corrosive medium. From XRD results, it was determined that the substrate do not exert any influence over the crystallinity of ZnO, MgO and their combinations coatings, while in CeO₂ films the substrates have a strong influence. SEM and AFM micrographs show the morphology of the idealized growth habit of ZnO crystals, but it is observable a better orientation where aluminum alloy was used as substrate. The MgO coatings growth in faceted form and therefore, the roughness values are higher than that showed for the others. The CeO₂ coating growth in plates formed. When these materials are combined, the growth is affected by each material. The band gap is been modified when the materials are mixed and it can be suggested the ZnO-CeO₂ coatings could be used as UV- ray protector, because in the energy zone of UV this material shows a transmittance value of zero, meaning an infinite absorption. The anticorrosive properties of the coatings are useful by galvanized steel, but it is necessary to optimize the results of the deposition process. The results are less promising to aluminum alloy, but it is required additional work to obtain useful coatings for this substrate. The better anticorrosive properties were presented by the containing CeO₂ materials.

INTRODUCCIÓN

Existe la necesidad de una nueva generación de materiales que contribuyan con la nueva reglamentación acerca del cuidado del medio ambiente, ya que el calentamiento global y la contaminación son temas de preocupación mundial, en sinergia con la aplicación cada vez más específica de los materiales. En este sentido, uno de los principales problemas es el deterioro o pérdida de las propiedades físicas y químicas de los materiales por el proceso de corrosión. Los costos relacionados con la corrosión y su prevención, constituyen una parte significativa del producto interno bruto del mundo occidental, aunque los valores sean siempre discutibles, el tema de corrosión es de gran importancia en las sociedades modernas. Además de los costos económicos y retraso tecnológico, la corrosión puede provocar fallas estructurales con consecuencias dramáticas para los seres humanos y su medio ambiente. Es necesario mencionar que, desde su obtención y después de dar una forma conveniente para su aplicación, los metales muestran una tendencia inherente a reaccionar con el medio circundante (atmósfera, agua, suelo, etc.), por lo que el proceso es natural y espontáneo [1-3]. Es por esto que la corrosión es difícil de controlar y sus efectos son cada vez más graves. Uno de los procesos más efectivos, para la protección de diversos metales contra el proceso de corrosión, es la aplicación de recubrimientos orgánicos e inorgánicos [4]. Un recubrimiento anticorrosivo debe poseer durabilidad intrínseca, adherencia al sustrato, adecuada flexibilidad y una resistencia al impacto y al agrietamiento, así como mantener su apariencia cuando está sujeto a tensión, desgaste mecánico y erosión. Otro mecanismo utilizado para retardar este proceso, es el uso de inhibidores [5] y tratamientos de conversión química [6-7], los cuales pueden aplicarse después de una preparación superficial, regularmente mediante un ataque químico, cuyo objetivo es crear un perfil de rugosidad que funcione como anclaje para los recubrimientos, aumentando la adherencia y proporcionando una protección anticorrosiva extra que permita alargar el tiempo de vida útil del sistema metal- recubrimiento.

En la actualidad, el uso de compuestos base cromo como medio de protección contra la corrosión, ya sea como inhibidores o pigmentos en la formulación de pinturas, selladores del anodizado y tratamientos de conversión química, son los más utilizados en la industria. Sin embargo, el impacto ambiental y a la salud humana, debido a los residuos generados durante el proceso industrial (cromo hexavalente), han motivado la búsqueda de nuevas alternativas de menor impacto ambiental, para llevar a cabo la protección de los metales contra la corrosión [8]. La sustitución de este material junto con la introducción de nuevos tratamientos que incluyen compuestos de cromo trivalente, fosfatos, titanatos,

zirconatos, y sales de tierras raras (por ejemplo, sales de Ce y La), parecen ser las mejores opciones para contribuir a conservar el medio ambiente [8-9].

Entre los diversos métodos para aplicar estos tratamientos, se encuentra el de inmersión, el cual involucra la inmersión completa de las piezas metálicas en un baño que contenga ya sea una solución fosfatante o de tierras raras a temperatura ambiente; sin embargo, son necesarios largos tiempos de exposición del material en estas soluciones para obtener un grado aceptable de protección. Las técnicas alternativas utilizadas para la aplicación de este tipo de películas han sido, entre otras, las técnicas de sol-gel [10], electrodeposición [11], PVD (Depósito Físico en fase vapor) [12], CVD (Depósito químico en fase vapor) [13], ALD (Depósito de capas atómicas) [14] y CSD (Depósito químico a partir de solución) [15]. Particularmente, la técnica de CVD, en su variante de depósito químico en fase vapor de compuestos metalorgánicos a presión atmosférica (AP-MOCVD), es uno de los métodos más versátiles para el procesamiento de películas delgadas y recubrimientos de materiales amorfos, cristalinos y policristalinos, con una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, en la síntesis de materiales semiconductores (con aplicaciones en óptica, celdas combustibles o microelectrónica), cerámicos refractarios (para protección contra la corrosión, erosión, reacción química o barreras térmicas), películas metálicas (para aplicaciones electrónicas), entre otras [13]. A pesar de la potencialidad de esta técnica, las aplicaciones para obtener recubrimientos con propiedades protectoras o inhibidoras de la corrosión, son escasas, por lo que este tema representa un campo de exploración.

Por otro lado, después del acero al carbono, el acero galvanizado y el aluminio, son los materiales con mayor aplicación en diversas áreas como la construcción, arquitectónica, aviación, aeroespacial, automotriz, entre otras [16-17]. El acero galvanizado, obtenido por el proceso de inmersión en zinc fundido (inmersión en caliente), posee una gran resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y a la abrasión, una duración excepcional, una protección integral de las piezas (interior y exteriormente), dando una triple protección como barrera física, protección electroquímica y autocurado, por su ausencia de mantenimiento y fácil de recubrir. Mientras que, el aluminio y sus aleaciones son ampliamente utilizados por sus propiedades como baja densidad, alta resistencia mecánica, ductilidad, reciclable y excelentes propiedades de resistencia a la corrosión, así como su bajo costo [18]. Ocasionalmente, la adición de partículas en la matriz (regularmente magnesio) se utiliza para reforzar los materiales durante su vida útil [19]. Desafortunadamente, cuando este tipo de materiales se encuentra en diversos medios agresivos, es común que se presente una corrosión de tipo localizada [18, 20]. Por esta razón, se han

propuesto diversos métodos con el fin de incrementar el tiempo de vida media de los mismos, tratando de no ocasionar un detrimento en sus propiedades mecánicas.

Existe, además, la necesidad de mejorar los sistemas de protección de metales contra la corrosión, así como la creación de una nueva generación de materiales que cumplan con las normas y regulaciones ambientales a un bajo costo o al menos altamente competitivos. Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los trabajos presentan alternativas ambientalmente amigables a través de la síntesis de recubrimientos por diferentes métodos. Una de estas alternativas es la obtención de películas de protección nanoestructuradas por la técnica de CVD, la cual permite la obtención de nuevos materiales con mayor dureza y resistencia al desgaste.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, además de protección contra la corrosión de recubrimientos de ZnO, MgO, CeO₂ y sus combinaciones, en composiciones definidas, sobre sustratos de acero galvanizado comercial y aleaciones de aluminio (AA6066) utilizando la técnica MOCVD. La caracterización estructural y morfológica se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). La evaluación electroquímica para determinar las propiedades anticorrosivas, se llevó a cabo mediante las técnicas de resistencia a la polarización, Tafel y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Para cumplir con este objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar los sustratos de cuarzo, vidrio, acero galvanizado y la aleación de aluminio comercial AA6066 por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- Caracterización de los sustratos metálicos de sus propiedades anticorrosivas mediante las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) y espectroscopia de impedancia (EIS) y curvas de Tafel.
- Determinar las condiciones de depósito para las películas de ZnO, MgO y CeO₂.

-
- Encontrar las condiciones óptimas para el codepósito de películas ZnO:MgO (CeO₂) y sus diferentes sistemas.
 - Sintetizar los diferentes sistemas las películas delgadas sobre los diferentes sustratos.
 - Caracterizar las películas formadas por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
 - Evaluar las propiedades ópticas de los recubrimientos sintetizados sobre sustratos de cuarzo y/o vidrio, mediante espectrofotometría de UV-vis.
 - Utilizar métodos no destructivos para el análisis de propiedades anticorrosivas de las películas formadas sobre los sustratos metálicos, la cual se llevará a cabo mediante OCP y EIS.
 - Realizar la evaluación electroquímica de las películas a través de técnicas destructivas, curvas de Tafel.

En el primer capítulo, se describen brevemente los fundamentos teóricos de la corrosión, su clasificación, las técnicas electroquímicas para estudiar las características anticorrosivas y los diferentes métodos de síntesis de recubrimientos, en especial CVD.

En el segundo capítulo, se presenta el estado del arte, reportado en los diferentes medios de difusión tecnológica, correspondiente al área de recubrimientos anticorrosivos y a los avances en el método de síntesis por CVD.

En el tercer capítulo, se describe el desarrollo experimental utilizado para la síntesis de los recubrimientos.

En el cuarto capítulo, se presentan los resultados obtenidos y se discuten en términos de sus características estructurales, morfológicas y/o las propiedades de protección en cada sistema sintetizado.

Por último, se presentan las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Corrosión

Se entiende por corrosión a la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas, acelerando su envejecimiento y destrucción. Las características fundamentales de este fenómeno son: i) sólo ocurre en presencia de un electrólito, ii) existe una transferencia de carga entre el metal y el medio, identificándose dos regiones llamadas ánodo y cátodo; una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual se liberan electrones que son atraídos a la región catódica. En la región anódica se produce la disolución del metal (corrosión), mientras que en la región catódica se protege el metal (es decir, se detiene el proceso de corrosión en el metal).

Se pueden distinguir dos tipos básicos de corrosión: generalizada y localizada. La corrosión generalizada afecta de manera uniforme a la pieza, pero permite un mayor seguimiento y previsión al ser detectable a simple vista; por otro lado, la corrosión localizada solo se observa en puntos concretos, siendo difícil su predicción y, por tanto, su prevención. En general, el segundo tipo de corrosión (localizada) supone pérdidas pequeñas de material, pero sus consecuencias son más graves que las del primer tipo (generalizada).

El efecto de la corrosión genera problemas que, aunque menos contundentes, no dejan de ser perjudiciales y, en algunos casos, peligrosos para la seguridad de las personas; además, en el peor de los escenarios, involucra la destrucción total de un componente (equipo, dispositivo, etc.). Por citar algunos ejemplos, se podría hablar de inicios de fractura, fugas en tanques o tuberías, desviaciones del funcionamiento normal de equipos, contaminación debida a las sustancias que se producen en la corrosión y perjuicio en el aspecto estético [2,21-24].

1.1.2. Tipos de corrosión

Se clasifican de acuerdo a la apariencia del metal corroído, dentro de los más comunes están:

1.1.2.1. Corrosión generalizada. Produce el adelgazamiento uniforme como consecuencia de la pérdida regular del metal superficial. A su vez, esta clase de corrosión se subdivide en otras:

a. Atmosférica. Produce daños de mayor proporción en el material. Los automóviles, puentes, edificios, equipos industriales, etc., están expuestos a la atmósfera y, por lo mismo, son atacados por el medio ambiente. La severidad de esta clase de corrosión se incrementa cuando en la atmósfera están presentes contaminantes como sales, compuestos de sulfuro, entre otros. Se distinguen los siguientes tipos de corrosión atmosférica, de acuerdo al ambiente:

i. Industriales. Son los que contienen compuestos sulfurosos, nitrosos y otros agentes ácidos que pueden promover la corrosión de los metales. Además, los ambientes industriales contienen una gran cantidad de partículas aerotransportadas, lo que produce un aumento en la corrosión.

ii. Marinos. Esta clase de ambientes se caracterizan por la presencia de cloruros, un ión particularmente perjudicial que favorece la corrosión de muchos sistemas metálicos.

iii. Rurales. En estos ambientes se produce la menor clase de corrosión atmosférica, caracterizada por bajos niveles de compuestos ácidos y otras especies agresivas.

Los factores que influyen en la corrosión atmosférica son la temperatura, la presencia de contaminantes en el ambiente y la humedad.

b. Galvánica. La corrosión galvánica es una de las más comunes que se pueden encontrar, es una forma de corrosión acelerada que puede ocurrir cuando metales distintos (con distinto par redox) se unen eléctricamente en presencia de un electrólito (por ejemplo, una solución conductora), Figura 1.1.

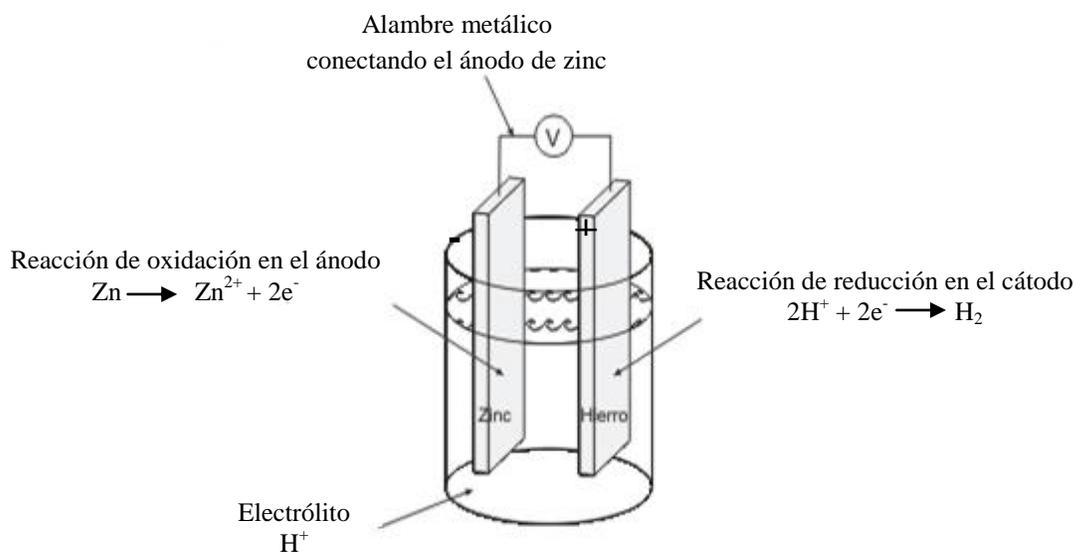


Figura 1.1 Esquema que ejemplifica el ataque Galvánico.

El ataque galvánico puede ser uniforme o localizado en la unión entre aleaciones, dependiendo de las condiciones. La corrosión galvánica llega a ser particularmente severa cuando las películas protectoras de corrosión no se forman o son eliminadas por erosión.

Esta forma de corrosión es la que se produce y aprovecha en las celdas galvánicas: cuando ocurre la reacción de oxidación en el ánodo, los electrones se desprenden de la superficie del metal que actúa como el polo negativo de la pila, de esta manera se va produciendo el desprendimiento paulatino de material desde la superficie del metal. Quizá la problemática mayor sobre corrosión es que, al ser bastante común, se presenta en variadas formas y con mucha frecuencia.

c. Metales líquidos. La corrosión con metales líquidos corresponde a una degradación de los metales en presencia de ciertos metales líquidos como el zinc, mercurio, cadmio, etc., ejemplos del ataque por metal líquido incluyen a las disoluciones químicas, aleaciones metal - metal (amalgamas).

d. Altas temperaturas. Algunos metales expuestos a gases oxidantes en condiciones de muy altas temperaturas, pueden reaccionar directamente con ellos sin la necesaria presencia de un electrólito. Actúa al estar expuesto el metal a un gas oxidante, formando una pequeña capa sobre el metal, producto de la combinación entre el metal y el gas en esas condiciones de temperatura. Esta capa o “empañamiento” actúa como un electrólito “sólido”, produciendo la corrosión de la pieza metálica mediante el movimiento iónico en la superficie. Este tipo de corrosión puede incluir otras formas, como la oxidación, la sulfatación, la carburización, los efectos del hidrógeno, etc.

1.1.2.2. Corrosión localizada. Es la segunda forma de corrosión, en donde la pérdida de metal ocurre en áreas discretas o localizadas. Se subdivide en:

a. Corrosión por fisuras (crevice). Se produce en pequeñas cavidades o huecos (fisuras) formados entre una superficie metálica y otra superficie (que puede ser de otro tipo material), separadas entre sí de 0.1 a 100 μm ; la condición para que aparezca esta corrosión es que una de las superficies esté húmeda. En las fisuras, se deposita la solución que facilita la corrosión de la pieza. Se dice, en estos casos, que es una corrosión con ánodo estancado, ya que esa solución, a menos que sea removida, nunca podrá salir de la fisura, como se observa en la Figura 1.2.

Además, esta cavidad se puede generar de forma natural producto de la interacción iónica entre las partes que constituyen la pieza.

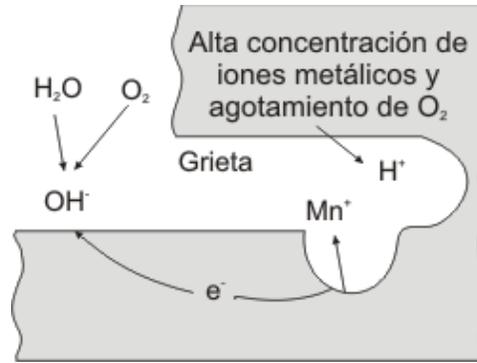


Figura 1.2 Esquema acerca de la corrosión por fisuras.

Además, esta cavidad se puede generar de forma natural producto de la interacción iónica entre las partes que constituyen la pieza.

b. Corrosión por picadura (pitting). Es altamente localizada, se presenta en zonas de baja corrosión generalizada y el proceso (reacción) anódico produce unas pequeñas “picaduras” en el cuerpo que afectan el desempeño de la pieza. Ocurre como un proceso de disolución anódica local donde la pérdida de metal es acelerada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo mucho mayor. Esta clase de corrosión posee algunas otras formas:

- **Corrosión por fricción (fretting).** Es la que se produce por el movimiento relativamente pequeño (como una vibración) de 2 sustancias en contacto, de las que una o ambas son metales. Este movimiento genera una serie de picaduras en la superficie del metal, ocultas por los productos de la corrosión y sólo son visibles cuando éstos son removidos.
- **Corrosión por cavitación.** Es la producida por la formación y colapso de burbujas en la superficie del metal (en contacto con un líquido). Genera una serie de picaduras en forma de panal.
- **Corrosión selectiva.** Actúa sólo sobre aleaciones donde uno de los metales tiene una tendencia mayor a la oxidación como la plata-cobre, zinc-cobre o cobre-oro. Quizá la parte más nociva de esta clase de ataques está en que la corrosión del metal involucrado genera una capa que recubre las picaduras y hace parecer al metal corroído como si no lo estuviera, por lo que es fácil que se produzcan daños en el metal al someterlo a una fuerza mecánica.

c. Corrosión microbiológica. Los microorganismos son la causa única de la falla o actúan como aceleradores del proceso corrosivo localizado, se produce generalmente en medios acuosos en donde los metales están sumergidos o flotando; por lo mismo, es una clase común de corrosión. Los

microorganismos presentes en el agua actúan en la superficie del metal, acelerando el transporte del oxígeno a la superficie del metal o produciendo, en su defecto, el proceso de la corrosión.

1.2. Formas de medir la corrosión

La medición, control y prevención de la corrosión en campo abarca un amplio espectro de actividades técnicas. Dentro de la esfera del control de la corrosión y su prevención, existen diferentes opciones técnicas como lo son la protección anódica y catódica, la selección de materiales, la inyección química y la aplicación de recubrimientos externos e internos. La medición de la corrosión, emplea otra variedad de técnicas destinadas a determinar qué tan corrosivo es el ambiente del sistema y a qué tasa o rapidez se experimenta la pérdida de metal. La medición de la corrosión es un método cuantitativo por medio del cual la efectividad de las técnicas de control y prevención de la corrosión pueden evaluarse y proveer la retroalimentación necesaria para optimizarlas.

Entre la amplia variedad de técnicas para la medición de la corrosión, se incluyen:

- Pérdida de Peso.
- Método de Impedancia.
- Resistencia a la Polarización.
- Método de Tafel.

Algunas técnicas para la medición de la corrosión pueden ser utilizadas en línea, a través de un monitoreo constante del proceso, mientras que otras mediciones deben ser determinadas a través de un análisis de laboratorio. Otras técnicas proveen una medición directa de la pérdida de metal o de la tasa de corrosión (pérdida de peso), mientras que otras son indirectas, pues son utilizadas para inferir el ambiente corrosivo que pueda existir. A continuación, se describen brevemente las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo para determinar las propiedades anticorrosivas de los materiales sintetizados [25-26].

1.3. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión

1.3.1. Método de impedancia. Una de las técnicas de análisis electroquímico más utilizadas en estudios de corrosión es, sin duda, las medidas de impedancia faradaica. En este caso, se aplica una perturbación

al sistema, la cual consiste en la aplicación de una señal alterna al sistema y se analiza la respuesta del mismo frente a esta perturbación. Esta perturbación es tan rápida que, en esencia, no interfiere en los fenómenos de transporte de materia. Dado que se aplica una señal alterna, la correspondiente respuesta está caracterizada por una magnitud (amplitud) y por una determinada fase (orientación) de la señal. Los parámetros de interés para el estudio de corrosión se obtienen a partir del análisis de las respuestas mencionadas. En este sentido, existen varias maneras de representar las mismas. Una de ellas es conocida como diagramas de Nyquist (Figura 1.3a). Esta respuesta puede ser analizada considerando un circuito eléctrico equivalente (Figura 1.3b) que produzca la misma señal. Éste es el fundamento del modelado que permite esta técnica.

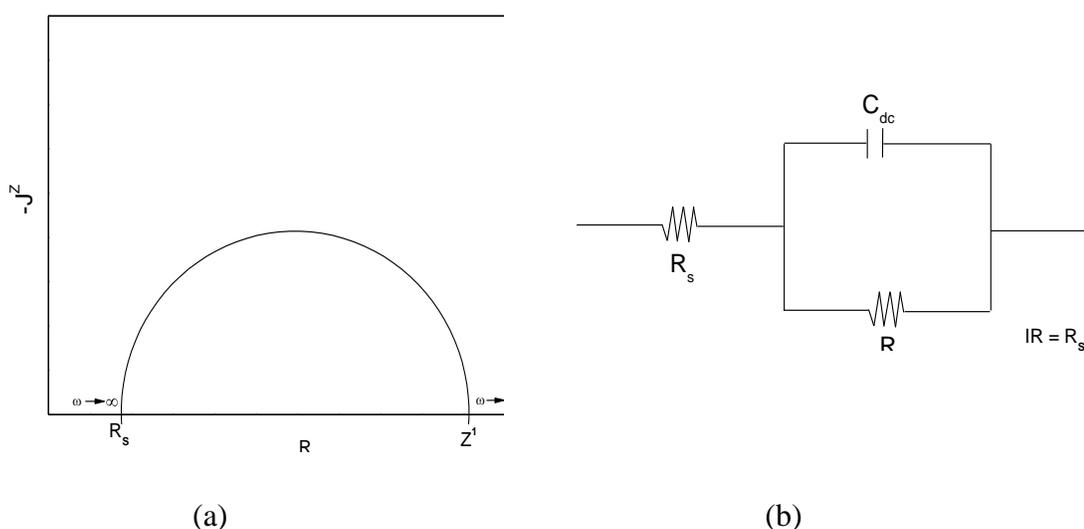


Figura 1.3. (a) Diagrama típico de impedancia (b) Circuito eléctrico equivalente.

Por ejemplo, para el circuito sencillo descrito en la Figura 1.3b, la resistencia R_s está relacionada con la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de productos de corrosión, R_t es la resistencia faradaica (es decir, la resistencia a la transferencia de electrones) y está relacionada con la reacción electroquímica de corrosión, C_{dc} es la capacitancia de la doble capa eléctrica (representada por un capacitor en el circuito equivalente), y es el exceso de carga almacenada en ambos lados del electrodo.

1.3.2. Método de resistencia a la polarización (R_p)

La técnica R_p está basada en una teoría electroquímica compleja. Para su aplicación en mediciones industriales, se ha simplificado a un concepto básico. En términos fundamentales, un pequeño voltaje (o

potencial de polarización) se aplica a un electrodo en solución. La corriente requerida para mantener una tensión (típicamente 10 mV) es directamente proporcional a la corrosión en la superficie del electrodo sumergido en la solución. Por medio de la medición de la corriente, puede deducirse la tasa de corrosión.

La ventaja de la técnica Rp es que la medición de la tasa de corrosión se realiza instantáneamente. Esta es una herramienta utilizada cuando la medición fundamental no es la pérdida de metal si no la tasa de corrosión, y cuando no se desea esperar por un período de exposición para determinarla.

La desventaja es que ésta solo puede ser ejecutada exitosamente en medios acuosos electrolíticos. Las probetas Rp no funcionan en gases o emulsiones de agua/crudo, en donde los electrodos puedan asentar depósitos o impurezas que les impidan actuar debidamente.

1.3.3. Método de Extrapolación de Tafel

Es una polarización de alto campo, en la que se aplican sobrepotenciales de 250 a 300 mV tanto en sentido catódico, como anódico. La Figura 1.4 muestra una curva de polarización, con la extrapolación al potencial de corrosión.

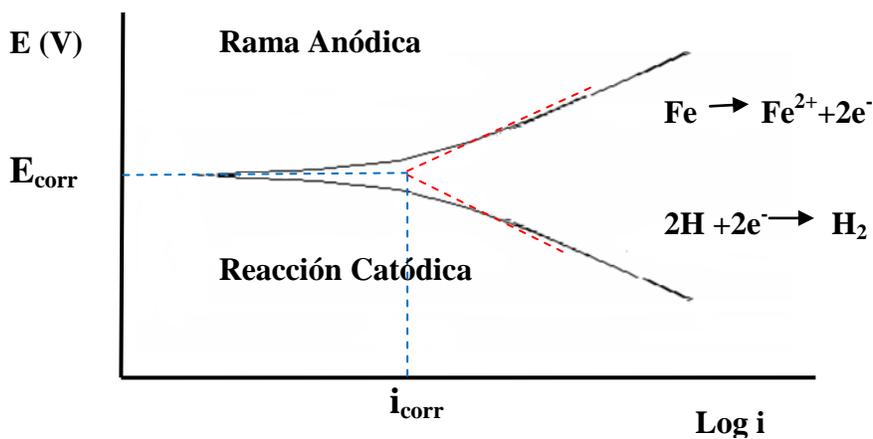


Figura 1.4 Curva de Tafel.

Con esta técnica, se obtiene la i_{corr} por la extrapolación de las regiones catódica y anódica en el potencial de corrosión. Además, es posible calcular las pendientes de Tafel, que son parámetros cinéticos útiles en el cálculo de la i_{corr} con Rp. El principal inconveniente de la extrapolación de Tafel es que desplaza a la interfase de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no se restablezca el estado estacionario

inicial, o que tarde mucho tiempo. Tiene, además, como limitación que no es aplicable a sistemas pasivos, en los cuales la rama anódica describe una tendencia a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se incrementa el potencial, haciendo imposible la extrapolación [25-26].

1.4. Recubrimientos protectores

Estos recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo. En primer lugar, se analizan aquellos recubrimientos metálicos y no-metálicos que se pueden aplicar al metal a proteger, sin una modificación notable de la superficie metálica.

Recubrimientos no-metálicos. Se puede incluir dentro de éstos a las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas, grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos. Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

Recubrimientos metálicos. Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante electrodeposición de metales (níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo); inmersión en metales fundidos como cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.

Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora. Metalizaciones al cinc, aluminio, estaño, plomo, entre otros.

Procesos de conversión química. Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc. Recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal. Los llamados recubrimientos de conversión química consisten en el tratamiento y, por tanto, modificación de la superficie del metal. Entre estos procesos se distinguen tres tipos principales:

Recubrimientos de fosfato. El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre cinc y cadmio. Consiste en tratar al acero en una solución diluida de fosfato de hierro, cinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero, en cambio, resultan ser una base excelente para la pintura posterior.

Recubrimiento de cromato. Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y cinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

Recubrimientos producidos por anodizado. El anodizado es un proceso electrolítico en el cual el metal a tratar se hace anódico en un electrólito conveniente, con el objeto de producir una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no-ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la pintura posterior. Se pueden incluir también entre los recubrimientos con modificación de la superficie del metal a los procesos de cementación. En este proceso, se convierte la superficie externa de la porción metálica que se quiere proteger, en una aleación de alta resistencia a la corrosión. El proceso consiste en calentar la superficie metálica en contacto con polvo de cinc, polvo de aluminio o un compuesto gaseoso de cromo. Se obtienen capas de considerable espesor [21-24].

1.4.1. Propiedades físicas de los recubrimientos metálicos

Como es bien conocido, el acero comercial es uno de los materiales con mayor aplicación a nivel industrial por lo que la selección de un determinado recubrimiento metálico se puede efectuar y justificar considerando las siguientes propiedades físicas:

Impermeabilidad, la cual está en función del espesor adecuado y uniforme para permitir el aislamiento de la superficie del acero de los agentes agresivos.

Resistencia mecánica de los metales utilizados en los recubrimientos, para garantizar una buena resistencia a los choques, rozamientos ligeros o accidentales, etc.

Adherencia en la interfase metal-recubrimiento.

1.4.2. Preparación superficial

La limpieza y preparación de la superficie de un material antes de la aplicación de un recubrimiento metálico, son operaciones indispensables, para cualquier procedimiento de aplicación seleccionado. De la calidad de la preparación de la superficie dependerá la adherencia y, en consecuencia, la eficiencia de la capa protectora.

Según el estado que presenta la superficie por proteger (grado de oxidación), se puede seleccionar el procedimiento mecánico de limpieza más adecuado, desde el granallado, arena a presión, pasando por una limpieza química o electroquímica, como los baños ácidos, con corriente eléctrica o sin ella.

La selección del método de limpieza para la aplicación de un recubrimiento está en función de las dimensiones de los objetos y de la extensión de la superficie que se quiere recubrir. Los procedimientos que se aplican en hornos, cubas electrolíticas o crisoles, sólo pueden utilizarse para aquellas piezas cuyas dimensiones no están limitadas por su capacidad. Esto es válido para la galvanización, electrólisis, tratamientos térmicos; por el contrario, la metalización con pistola permite efectuar recubrimientos metálicos independientemente de las dimensiones de la pieza, en razón de la movilidad del equipo. Por ejemplo, si se trata de hacer un recubrimiento de cinc o cadmio sobre tornillos, la operación se puede realizar mediante electrólisis.

Para proteger un recipiente de acero con un recubrimiento de cinc, se puede recurrir a la galvanización en caliente. Tanto la naturaleza como el espesor del metal protector son función de muchos parámetros, entre los cuales uno de los más importantes es el costo. Asimismo, es muy importante conocer con la mayor precisión posible las condiciones ambientales en las cuales va a operar la pieza. En lo que concierne a los medios naturales, debe conocerse de ser posible, si se trata de una atmósfera exterior (y en este caso es de mucha ayuda conocer el tipo de atmósfera: rural, urbana, industrial, marina, etc.) o interior (climatizada, con calefacción, etc.). Para los entornos diferentes a los naturales, es preciso poseer la mayor información posible sobre la composición química del medio, impurezas eventuales, estado físico, temperatura, etc. Por ejemplo, los recubrimientos de cinc presentan una buena resistencia cuando se encuentran en contacto con soluciones de pH comprendido entre 6 y 11; mientras que los recubrimientos de estaño son convenientes cuando se almacenan electrólitos con ciertos productos alimenticios, etc. [27-29].

1.4.3. Técnicas para la síntesis de recubrimientos

Los procedimientos comúnmente empleados en la práctica para obtener recubrimientos metálicos sobre diferentes materiales son:

- Inmersión en metales fundidos,
- metalización por proyección con pistola,
- electrodeposición y,

-
- tratamientos termoquímicos de difusión.

Los procedimientos de aplicación son de suma importancia en cuanto a la eficiencia de la protección contra la corrosión, pues tanto el espesor, porosidad, como la naturaleza misma de las capas obtenidas son función del procedimiento de aplicación.

1.4.3.1. Inmersión en metales fundidos

Después de una adecuada preparación superficial (un decapado ácido por ejemplo), las piezas de un material pueden sumergirse momentáneamente en un baño de un metal fundido. Esta operación puede realizarse para una sola pieza o para un conjunto, o también en continuo para productos siderúrgicos como tuberías, láminas, perfiles, etc. Tal técnica se utiliza habitualmente para recubrimientos de cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), estaño y plomo.

Después del enfriamiento, las piezas recubiertas pueden someterse a un tratamiento complementario de pasivación en ciertos casos.

1.4.3.2. Metalización por proyección con pistola

Esta técnica consiste en proyectar sobre la superficie del material, ya preparada a condiciones especiales (por arena a presión o granallado), un metal fundido por medio de una pistola. El espesor del recubrimiento puede controlarse fácilmente por el operador y puede variar de acuerdo a la naturaleza del metal proyectado y al resultado que se espera obtener. La mayoría de los metales o aleaciones pueden aplicarse de esta manera, por ejemplo, cinc, aluminio, acero inoxidable, estaño, plomo, níquel, cobre, etc.

1.4.3.3. Electrodepósito

Después de la preparación superficial, las piezas a tratar se sumergen en soluciones que contienen sales de los metales a depositar. Las piezas se colocan en posición catódica, conectadas al polo negativo de un generador. Bajo la acción de la corriente eléctrica proporcionada por el generador, el acero se recubre del metal contenido en el baño o bien puede suministrarse por un ánodo soluble del metal en cuestión. Los metales comúnmente depositados por vía electroquímica son: cromo, cobre, níquel, cinc, cadmio y estaño. Los depósitos obtenidos son, por lo general, de espesor pequeño (2 a 30 micrómetros).

1.4.3.4. Tratamientos termoquímicos de difusión

Los tratamientos termoquímicos de difusión, también conocidos como cementación, consisten en colocar las piezas del material a tratar en una mezcla de polvo metálico y de enlazante (cemento) en un recinto a alta temperatura. El metal protector (recubrimiento) se difunde superficialmente en el metal base y forma una capa eficaz contra la corrosión. Los metales más utilizados por este método son el cinc y el aluminio.

1.5. Técnicas de crecimiento de películas

1.5.1. Técnica de pulverización catódica (sputtering)

Este proceso consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo con iones que bombardean los átomos de la superficie. Con esta definición, está claro que el proceso de sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies. Sin embargo, como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, es también un método utilizado en el depósito de películas, similar a la evaporación.

Con el término depósito por sputtering, se enmarca una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material (cátodo) que va a ser depositado en el substrato (ánodo), produciéndose una descarga luminosa. El material se transporta desde el blanco hasta el substrato donde se forma la película. De esta manera, se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar materiales compuestos por sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos (sputtering reactivo). Así, se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

Una técnica de depósito de materiales basada en el principio de sputtering antes mencionado, es la de magnetron sputtering. Se caracteriza por utilizar campos magnéticos transversales a los campos eléctricos en la superficie del blanco. La aplicación de este campo magnético transversal da lugar a cambios importantes en el proceso básico de sputtering. Los electrones secundarios generados en el blanco no bombardean al substrato debido a que son atrapados en trayectorias cicloidales cerca del blanco, así disminuye la temperatura a la que se calienta el substrato y disminuye el daño por radiación. Esto permite recubrir substratos que no resisten temperaturas altas (como plásticos) y superficies

sensibles. Además, en esta técnica, las velocidades de depósito son más altas que en el sputtering tradicional, pudiendo utilizar la técnica combinada con sputtering reactivo [30].

1.5.2.- Técnica PVD (depósito físico en fase vapor)

El proceso consiste en la evaporación y obtención de los iones de un metal mediante un arco voltaico de alto amperaje generado sobre la superficie del material (cátodo) en un reactor a vacío (5-10 mbar) y una atmósfera reactiva o inerte.

Los iones obtenidos son concentrados por un campo magnético, acelerados y proyectados sobre la pieza a recubrir mediante una diferencia de potencial entre las piezas y la cámara del reactor.

La energía cinética de los iones se transforma en calorífica al chocar contra la pieza y mantiene la temperatura durante la fase de recubrimiento. Los distintos compuestos se forman al introducir en la cámara gases reactivos de distinta naturaleza a baja presión. Este proceso permite obtener espesores de capa considerables en tiempos cortos, además de posibilitar la evaporación simultánea de distintos metales e introducir alternadamente distintos gases reactivos que facilitan la obtención de multicapas.

1.5.3.-Técnica CVD (depósito químico en fase vapor)

1.5.3.1. Antecedentes

CVD es una técnica relativamente antigua. La formación de hollín debido a la oxidación incompleta de la leña, desde la prehistoria, es probablemente el ejemplo más antiguo de un depósito utilizando CVD. La explotación industrial del CVD podría remontarse a una patente de la literatura de Lodyguine en 1893 quien había depositado tungsteno en lámparas de filamentos de carbón mediante la reducción de WC_{16} por H_2 . Alrededor de este período, el proceso de CVD se desarrolló como un proceso industrial económicamente viable, en el campo de la extracción de la pirometalurgia para la producción de metales refractarios de alta pureza tales como Ti, Ni, Zr y Ta.

Sin embargo, en los últimos 40 años ha habido un mayor entendimiento del proceso, logrando incrementar el interés en la aplicación de la tecnología CVD en diferentes áreas, haciendo énfasis sobre los aspectos del proceso de depósito.

A principios de los años 70, CVD logró un éxito significativo en la fabricación de semiconductores electrónicos y recubrimientos de protección para circuitos eléctricos; esto apoyó la rápida expansión en muchas otras zonas del procesamiento de cerámicos, especialmente en cerámicos avanzados para la fabricación de herramientas a alta temperatura, álabes de turbina, fibras cerámicas, fibras de materiales compuestos reforzados de alta eficiencia y celdas solares. Hoy en día, la tecnología CVD ha adquirido cada vez más importancia en sectores aeroespacial, militar, ciencia e ingeniería. En resumen, las aplicaciones de la tecnología de CVD pueden dividirse en cuatro categorías principales:

- a. Extracción y pirometalurgia.
- b. Materiales eléctricos y óptico-eléctricos.
- c. Modificaciones en los recubrimientos superficiales.
- d. Fibras cerámicas y composiciones matriciales cerámicas.

CVD se puede realizar en un sistema abierto o cerrado. En el sistema cerrado, tanto reactivos como productos se reciclan; éste se utiliza normalmente cuando ocurren reacciones químicas reversibles con una diferencia de temperatura o cuando existe una diferencia en la actividad química de un sistema isotérmico. Actualmente, este sistema es poco utilizado.

La mayor parte de los procesos CVD son de sistema abierto, donde después del depósito, los productos químicos de la reacción se eliminan del reactor, con la recuperación de los reactivos.

No hay equipo universal CVD. Cada pieza del equipo CVD se adapta individualmente para determinados materiales de revestimiento, geometría del substrato, etc.

En general, en los equipos CVD se distinguen 3 componentes principales (Figura 1.5):

- Sistema de suministro de reactivos y gases (de arrastre y de reacción).
- Reactor.
- Sistema de manejo de gas efluente.

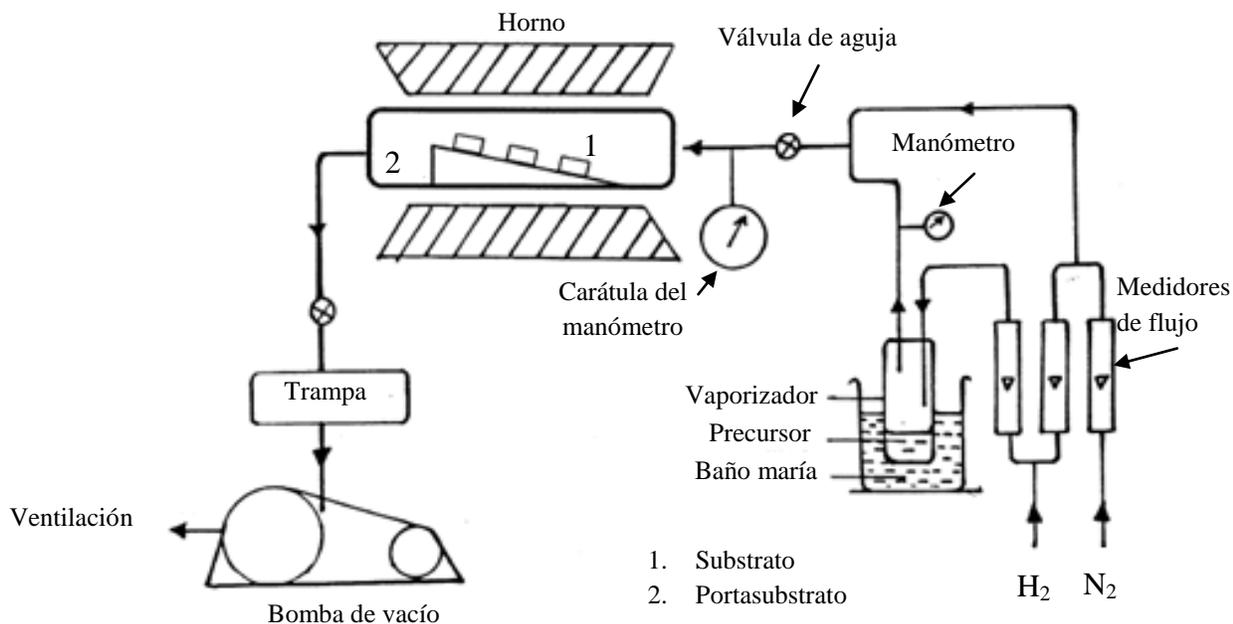


Figura 1.5 Diagrama esquemático de un equipo típico CVD, empleando un precursor líquido.

El depósito químico en fase vapor consiste en el depósito de un material sólido sobre un substrato a partir de las reacciones químicas (homogéneas: tienen lugar en la fase gaseosa; heterogéneas, en la interfase gas-sólido). Las reacciones homogéneas producen agregados en forma de polvos y capas adherentes y porosas. En cambio, si las reacciones son heterogéneas, éstas tienen lugar selectivamente sobre la superficie del substrato cuando a una temperatura mínima y los productos de la reacción se condensan y forman el recubrimiento o capa. Los gases que se utilizan en el proceso CVD se clasifican según su papel, en reactantes y portadores. Los gases reactantes contienen en su molécula los elementos que han de incorporarse a la capa. Los gases portadores, habitualmente Ar o H₂, tienen la doble función de permitir el control efectivo del proceso, así como de facilitar el transporte del gas o mezcla de gases precursores hasta el substrato.

Los parámetros principales que caracterizan al proceso de CVD son la temperatura del substrato, flujo de gases y la presión a la que se mantiene el reactor durante el depósito. También, son importantes los parámetros geométricos referentes tanto a la forma del reactor: cilíndrico, esférico, semiesférico o su posición: vertical u horizontal: así como la forma del substrato, etc.

1.5.3.2. Películas delgadas y aplicaciones de recubrimientos

Las ventajas distintivas del CVD superan sus propias limitaciones. En general el CVD es una técnica de depósito versátil, se ha convertido en uno de los principales métodos de tratamiento para el depósito de películas amorfas, monocristalinas, policristalinas y recubrimientos con una amplia gama de aplicaciones, entre los que se encuentran los siguientes:

- a. Semiconductores (ej: Si, Ge, III–V, II–VI).
- b. Dieléctricos (ej: SiO₂, AlN, Si₃N₄).
- c. Películas metálicas (ej: W, Pt, Mo, Al, Cu).
- d. Materiales cerámicos refractarios (ej: TiB₂, SiC, B₄C, BN, TiN, Al₂O₃, ZrO₂, MoSi₂, diamantes) utilizados para recubrimientos duros, protección contra el desgaste, la corrosión, la oxidación, choque térmico, absorción de neutrones o como barreras de difusión.
- e. Fibras cerámicas (ej: SiC y C).

El reciente desarrollo de las variantes de CVD tales como CVD por inyección pulsada, han permitido el depósito de películas multicomponentes, con un buen control estequiométrico y microestructural. Estas variantes han ampliado las aplicaciones para el depósito de:

- a. Ferroeléctricos (ej: PbTiO₃, PbZrTiO₃).
- b. Superconductores (ej: YBa₂Cu₃O₇).
- c. Materiales como la perovskita (ej: La(Sr)MnO₃).

1.5.3.3. Variantes del método CVD

El método convencional de CVD, también llamado CVD térmico (Thermal Activated Chemical Vapor Deposition, TACVD) utiliza la energía térmica para activar las reacciones químicas. Sin embargo, las reacciones de CVD también pueden ser iniciadas utilizando diferentes fuentes de energía. Esto ha dado lugar a otras variantes, como el CVD Foto-Asistido (Photo-Assisted Chemical Vapor Deposition PACVD) y el Plasma CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) el cual utiliza plasma para activar las reacciones químicas. Tales variantes del CVD son útiles para el crecimiento controlado de películas epitaxiales, y la fabricación de estructuras moleculares adaptadas. Otras variantes de CVD incluyen compuestos metalorgánicos (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), el cual utiliza este tipo de precursores en lugar de inorgánicos (utilizados en el método

convencional). Otra variante de esta técnica es MOCVD de inyección pulsada (Pulsed Injection MOCVD, PIMOCVD) y el CVD asistido por Aerosol (Aerosol Assisted CVD, AACVD), el Depósito en Fase Vapor asistido por Flama (Flame Assisted Vapour Deposition, FAVD) el cual utiliza una fuente de flama para iniciar la reacción química y/o calentar el sustrato. El depósito electroquímico en fase vapor (Electrochemical Vapour Deposition EVD) es otra variante la cual se adapta para el depósito de películas densas sobre sustratos porosos.

1.5.3.4. Depósito químico en fase vapor de metalorgánicos (MOCVD)

1.5.3.4.1. Definición

El Depósito Químico en Fase Vapor de Metalorgánicos (MOCVD) es una variante de la técnica de CVD, la cual se ha clasificado por el uso de compuestos metalorgánicos como precursores.

Los compuestos que contienen los átomos del metal enlazados a los radicales orgánicos se conocen como “Metalorgánicos”. Los compuestos que tienen uno o más enlaces covalentes directos de metal-carbón son llamados “Organometálicos”. El uso de los precursores Organometálicos ha llevado a la re-titulación del proceso de depósito como Depósito Químico en Fase Vapor de Organometálicos (Organometallic Chemical Vapor Deposition, OMCVD) para reflejar con mayor precisión la elección de los precursores utilizados.

1.5.3.4.2. Ventajas y características del proceso

Los precursores Metalorgánicos y Organometálicos experimentan, usualmente, reacciones de oxidación y pirólisis. Está reportado que las temperaturas de descomposición de los precursores Metalorgánicos y los Organometálicos son más bajas que las de los compuestos halogenuros, hidruros y halohidruros. De este modo, es posible obtener depósitos a temperaturas inferiores por MOCVD que por CVD convencional.

La técnica de MOCVD y OMCVD puede ser realizado tanto a presión atmosférica, como a bajas presiones (cerca de 2.7-26.7 kPa).

1.5.3.4.3. Limitaciones

Los Precursores metalorgánicos tienden a ser muy costosos en comparación con los halogenuros, hidruros y halohidruros, y no están ampliamente disponibles comercialmente para algunos sistemas de recubrimientos. Por lo tanto, con frecuencia se sintetizan para determinadas aplicaciones. Por otra parte, la mayoría de los compuestos metalorgánicos son líquidos volátiles, requiriendo un control preciso de la presión.

Los precursores metalorgánicos, normalmente son muy reactivos, por tanto, difíciles de purificar. El crecimiento con una alta calidad de materiales semiconductores requiere precursores con un bajo contenido de oxígeno.

1.5.3.4.4. Aplicaciones

A pesar de los altos costos de los precursores de MOCVD y OMCVD, se han desarrollado este tipo de compuestos para el crecimiento epitaxial de materiales semiconductores, para aplicaciones opto-eléctricas (ejemplo, diodos de emisión de luz, fotocátodos, celdas solares, etc.).

La técnica de MOCVD también ha sido usada para el crecimiento de películas de óxidos metálicos con propiedades ferroeléctricas y dieléctricas. Sin embargo, aún existe la necesidad de desarrollar precursores adecuados para estas aplicaciones [13].

La Figura 1.6 muestra el diagrama esquemático del reactor CVD y sus componentes, utilizado para el desarrollo de este trabajo.

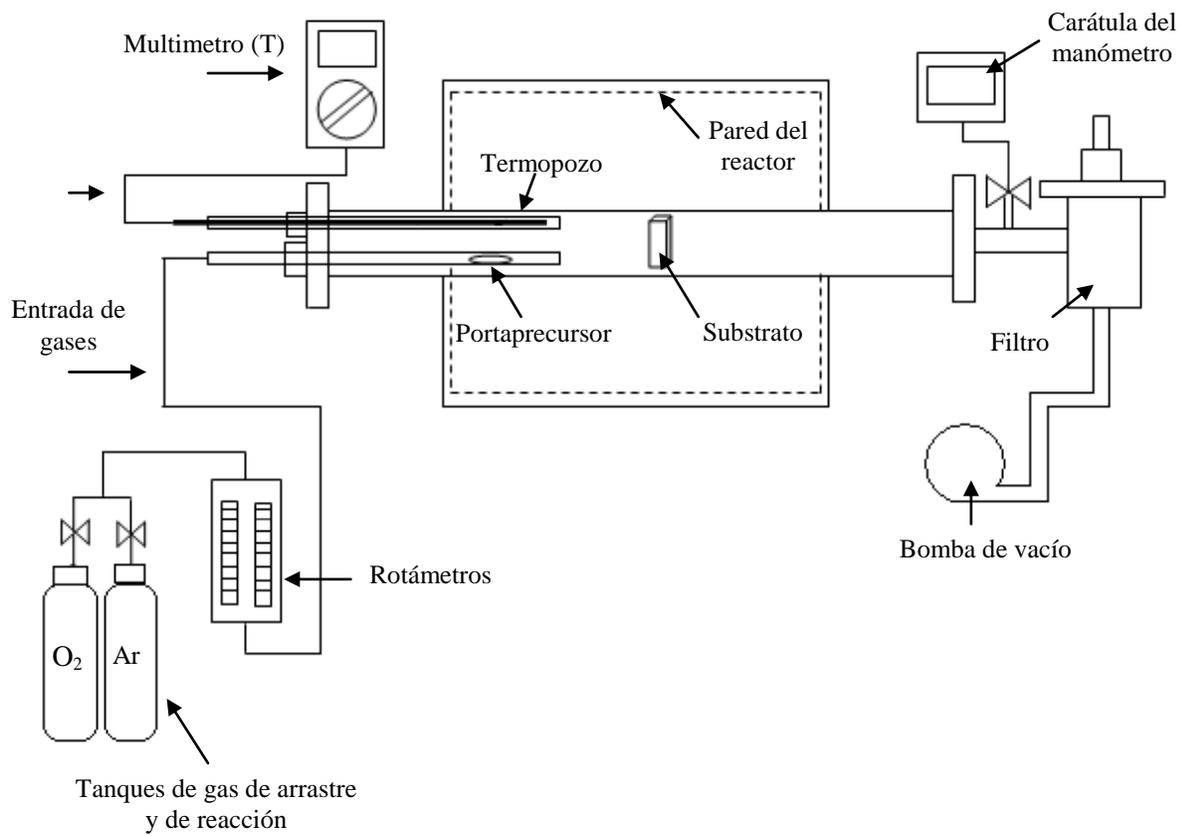


Figura 1.6 Esquema de un reactor CVD y sus componentes.

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

La técnica CVD (chemical vapor deposition), es el depósito de un producto sólido estable por medio de una reacción química con reactivos gaseosos, en o cerca de una superficie calentada (substrato). Éste es uno de los métodos más versátiles para la producción de películas delgadas de materiales amorfos, cristalinos, policristalinos y recubrimientos, con una amplia variedad de aplicaciones; por ejemplo, en la síntesis de materiales semiconductores (con aplicaciones en óptica, celdas de combustibles o microelectrónica), dieléctricos (para microelectrónica), cerámicos refractarios (para protección contra la corrosión, erosión, reacción química o barreras térmicas), películas metálicas (para aplicaciones electrónicas), etc [13]. A pesar del potencial de la técnica, el uso de la misma para obtener recubrimientos con propiedades protectoras o inhibidoras de la corrosión todavía es escaso, por lo que este tema representa un campo prácticamente nuevo y de oportunidades para la investigación. Dentro de las aportaciones más importantes en esta temática, se pueden mencionar los trabajos reportados por Tsipas y col. [31] quienes reportan la obtención de recubrimientos de aluminio y manganeso por la técnica FBR-CVD en 2 aceros ferríticos comerciales (P-92 y HCM12), los cuales se usan en calentadores o turbinas de vapor supercrítico, operando a temperaturas entre 600 y 650 °C. El recubrimiento protector se aplica con el fin de incrementar su resistencia a la oxidación y proteger su degradación. Los resultados presentados indican que, al aplicar el recubrimiento, se incrementa la eficiencia de la transferencia de calor, disminuyendo las emisiones de gas a la atmósfera y alargando la vida de los materiales, en casi un 25 %. Por su parte, Mathieu y col. [32], sintetizaron películas de Pt-Al en substratos de Ti6242 para aplicaciones en aeronáutica (específicamente en motores de turbinas de gas). Los autores reportan un aumento substancial en la resistencia a la corrosión a altas temperaturas cuando aplicaron estos recubrimientos. Asimismo, los trabajos de Priyantha y col. [33], muestran la potencial aplicación de la técnica (FBR-CVD) al modificar la superficie de un acero inoxidable (409 SS) con películas de Cr, Ni, Si y Ti y obtuvieron una resistencia a la corrosión similar a la conseguida con una superaleación. Los autores concluyen que este tipo de aceros, con recubrimientos adecuados, pueden usarse para reemplazar aleaciones caras, reduciendo así los costos de los equipos utilizados en una amplia variedad de aplicaciones industriales, en las que los metales son expuestos a altas temperaturas y condiciones agresivas. Se estima que los costos relacionados a las pérdidas por corrosión podrían reducirse en aproximadamente un 30 % por el desarrollo y uso de mejores tecnologías que controlen la corrosión.

A través de plasma (PECVD), se han logrado sintetizar películas de SiC cristalino, SiN_x amorfo y una mezcla de ambos SiC-SiN_x en sustratos de acero comercial (304 SUS) y Si [34]. Los resultados mostraron que estas películas tienen excelentes propiedades mecánicas, químicas y dieléctricas, por lo que presentan una protección superior al desgaste y corrosión de los equipos microelectrónicos. En particular, el acero recubierto con película de SiC y sobre ella, película de SiN_x, presenta mejores propiedades contra la corrosión cuando se expone a vapores de KCl.

Recientemente, el magnesio y el aluminio, además de servir como sustratos, se han utilizado para diversas películas y en combinación con otros materiales como zinc, titanio y zirconia podrían aplicarse en el control de la erosión y corrosión en ambientes agresivos (con niveles altos de temperatura, humedad relativa y salinidad). El magnesio se caracteriza por su excelente maleabilidad, biocompatibilidad, alta conductividad térmica y propiedades mecánicas, por lo que puede emplearse en la mayoría de los procesos de fabricación de diversos materiales. Estas características lo hacen uno de los mejores materiales en innumerables aplicaciones, sobre todo en las industrias automotriz, aeroespacial, eléctrica y electrónica. Por otro lado, las propiedades del aluminio tales como la formación de una película de óxido al contacto con el aire adherente y protectora (pasiva), su bajo costo, factibilidad de reciclaje, maleabilidad, baja densidad [18], lo hacen uno de los materiales con mayor número de aplicaciones a nivel industrial. Si bien en la literatura se ha reportado una gran cantidad de trabajos sobre magnesio y aluminio en combinación con otro material para diversas aplicaciones, muy pocos se enfocan en el estudio de las propiedades anticorrosivas. Por ejemplo, los trabajos realizados por Christoglou y col. [35] utilizan el método CVD para depositar aluminio sobre magnesio y sus aleaciones a partir de haluros de aluminio, enfatizando que un control adecuado de las variables durante el proceso, se refleja en un incremento de las propiedades de resistencia a la erosión y corrosión. Una combinación de la aleación Zn-Mg, sobre acero maleable DC06 (EN10130) fue reportado por Hosking y col [36], quienes realizaron una comparación de sus resultados con acero galvanizado y mencionan, que en condiciones similares, el acero recubierto con las películas de Zn-Mg presenta un comportamiento electroquímico superior al obtenido en el acero galvanizado producido por otros métodos (zincado y/o inmersión en caliente). Adicionalmente, comentan que estos recubrimientos podrían eliminar la necesidad de agregar un acabado final al producto (paneles industriales) ya que son uniformes y presentan solo pequeños agrietamientos que se podrían eliminar optimizando las condiciones de experimentación. Por último, se menciona que este tipo de aleaciones formarán parte de la siguiente

generación del acero galvanizado, ofreciendo un incremento en la resistencia a la corrosión con espesores menores a los que se utilizan actualmente.

La adición de otros elementos al acero galvanizado puede resultar de interés científico y una posible alternativa es el uso de tierras raras, específicamente Ce y La, que se han utilizado en tratamientos de conversión química (substituyendo al cromo); sin embargo, se han efectuado por métodos alternativos tales como electrodeposición [37], inmersión continua [38-39] y sol-gel [40]. Verbigracia, Abreu y col. [41] caracterizaron, mediante técnicas de impedancia, el comportamiento de Ce implantado en acero inoxidable (utilizando soluciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), en un medio alcalino para comprobar su resistencia a la corrosión. Comparando los resultados, antes y después de realizar el tratamiento químico, reportan que la implantación de cerio modifica la capa pasiva natural formada en el acero inoxidable AISI 304L, por lo que los iones de Ce^{+4} y Ce^{+3} sobre la superficie del sustrato incrementan el carácter protector de la película. Al mismo tiempo, durante los estudios de caracterización encontraron que la presencia del cerio promueve las zonas ricas en NiO y Ni_2O_3 catalizando la evolución de oxígeno en la superficie del sustrato, con lo cual se logra una mayor protección.

En el caso de cerio, existen diferentes trabajos utilizando la técnica de MOCVD, aunque con diferentes aplicaciones y precursores. Z. Lu y Col [42] crecieron epitaxialmente películas de CeO_2 orientadas en el plano (100), con 250 Å de espesor, utilizando como precursor tetrametilheptadionato de cerio ($\text{Ce}(\text{thd})_4$), sustratos de zafiro (Al_2O_3), temperatura del sustrato de 680 °C, Ar como gas de arrastre ($300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) y O_2 ($600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) como gas de reacción, a una presión de 4 Torr. Los autores mencionan que el crecimiento de la película varía linealmente con la velocidad del precursor e inversamente con la temperatura de sustrato, lo que favorece su aplicación como capas buffer en zafiro para películas de YBCO químicamente aislantes en dispositivos de microondas.

Por otro lado, John McAleese y Col. [43] reportaron la síntesis de películas delgadas de óxido de cerio sin dopar y dopadas con gadolinio, usando un precursor de $\text{Ce}(\text{fod})_4$ (fod-H es 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetiloctan-4,6-dion) sobre sustratos de silicio orientado en el plano (100); estas películas se proponen como electrolito para celdas combustible de óxido sólido (SOFCs). Las mejores condiciones para obtener películas uniformes y con buena conductividad en función de flujo de oxígeno y la temperatura del sustrato, fueron: flujos de Ar y O_2 de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, y una temperatura del sustrato de 200-450 °C; estos parámetros se consideran como los más relevantes en el proceso.

Más recientemente, M. Pan y Col. [44] utilizaron β -dicetonatos de metales como precursores ($\text{Ce}(\text{DPM})_4$ y $\text{Ce}(\text{DPM})_4 + \text{Y}(\text{DPM})_4$, DPM es 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandicetonato), diferentes sustratos (cristal de YSZ orientado en el plano (100) y YSZ policristalino, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y YSZ poroso), Ar ($50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) y O_2 ($50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$), temperatura de depósito de 700°C , presión de 900 a 1000 Pa y tiempo de 300 min; obtuvieron películas de CeO_2 puro y dopado con itria, con espesores de aproximadamente $2 \mu\text{m}$, concluyendo que, si utilizaban las condiciones mencionadas, las impurezas de carbono pueden evitarse; el tamaño de cristal alcanzado es de decenas de nanómetros, además de que no exhibía demasiada permeación al realizar la prueba con N_2 , lo que sugiere que ambos recubrimientos sobre sustratos porosos pueden usarse como electrolito y electrodos en procesos electroquímicos.

Raffaella Lo Nigro y Col. [45,46] depositaron epitaxialmente CeO_2 nanoestructurado sobre rutilo (TiO_2) e YSZ, en un amplio intervalo de temperaturas, a partir del compuesto 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato diglímico de cerio ($\text{Ce}(\text{hfa})_3$ diglímico, donde Hhfa es 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato y diglímico es $(\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3)$) con flujos de Ar y O_2 de $00 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ cada uno, tiempos de 60 a 90 min, presiones de 3 y 4 Torr, temperaturas de los sustratos de 450 a 1050°C . Las películas obtenidas fueron homogéneas y de textura suave; dado que se obtuvieron diferentes orientaciones cristalográficas, los autores concluyen que la textura es muy sensible a la temperatura de depósito, lo que es un factor importante para su posible aplicación como capas buffer para superconductores a altas temperaturas, empleadas en áreas de comunicación celular.

J. H. Boo y col [47], sintetizaron películas de MgO policristalinas, orientadas principalmente en la dirección [100], para evaluarlas como capas buffer; las películas se prepararon sobre sustratos de GaAs por MOCVD a bajas presiones, usando $\text{Mg}(\text{tmhd})_2$ (2,2,6,6,-tetrametil-3,5- heptadionato de magnesio) como precursor, O_2 como gas de arrastre, con un flujo de $10\text{-}50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y temperatura del sustrato de 300°C , fue necesario usar temperaturas inferiores a 400°C , ya que a temperaturas superiores se producen cambios estructurales en la interfase entre el sustrato.

O. Stryckmans y col. [48], emplearon Aerosol-CVD para crecer las películas de MgO en sustratos de alúmina policristalina y, como precursor, acetilacetonato de magnesio ($\text{Mg}(\text{acac})_2$) disuelto en isopropanol. Las películas presentaron una microestructura uniforme y una estructura preferencialmente orientada en el plano (200), paralelo a la superficie del sustrato, y un número reducido de grietas, a una temperatura de depósito de 400°C , usando N_2 como gas de arrastre; el espesor de las películas fue de $10 \mu\text{m}$, lo que constituye una efectiva barrera de difusión en alúmina.

J.M. Zeng y col [49] prepararon películas de MgO crecidas epitaxialmente sobre sustratos de Si(100), SiO₂(100)/Si y Pt(111)/Si por AP-MOCVD, investigaron la relación entre la temperatura del sustrato y la orientación cristalográfica, usando como precursor acetilacetonato de magnesio (Mg(CH₂COCH₂COCH₃)₂), O₂ y N₂ como gas de oxidación y gas de arrastre, respectivamente. Las películas obtenidas fueron densas, uniformes y cristalinas altamente orientadas, con aplicación en dispositivos ferroeléctricos y semiconductores, por ejemplo memorias dinámicas de acceso aleatorio.

E. Fujii y col.[50], sintetizaron películas de MgO con orientaciones preferenciales en los planos (110) y (100), por la técnica PE-MOCVD (MOCVD mejorado con plasma), en sustratos de vidrio a 400 °C, como precursor usaron acetilacetonato de magnesio (Mg(C₅H₇O₂)₂) con flujos de O₂ y N₂, como gas de reacción y de arrastre entre 100-1000 cm³min⁻¹ y 50 cm³min⁻¹, respectivamente; estudiaron la relación entre el flujo de O₂, N₂ y la presión total durante el depósito. El crecimiento en la orientación preferencial (110) se obtuvo a presiones menores que 0.15 Torr y, en la orientación preferencial (100), a presiones mayores que 1.0 Torr. Las películas mostraron morfología columnar y no presentaron impurezas. Pueden usarse como capas protectoras para preparar películas ferroeléctricas tipo perovskita orientada en el eje c.

Jin-Hyo Boo y col [51], depositaron películas de MgO libres de grietas, uniformes y estequiométricas en una dirección preferencial [111], sobre sustratos de Si con orientación en el plano (100) y zafiro orientado en el plano c, usando Mg(tmhd)₂ y Mg(acac)₂, (tmhd es 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato y acac es 2,4-pentadionato o acetilacetonato) en metanol, O₂ como gas de arrastre, con flujos de 10-50 cm³min⁻¹, un intervalo de temperatura y presión de 500-600 °C y 10-30 mTorr, respectivamente, y un tiempo de depósito de 2 horas. Las películas de MgO pueden emplearse como capa buffer superconductoras a altas temperaturas.

M. Manin y col [52] usaron la técnica inyección de líquido pulsado MOCVD, a presión atmosférica y sub-atmosférica (10³ Pa), empleando como precursor Mg(thd)₂ (bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato) de magnesio) sobre silicio y vidrio amorfo, y como gas de arrastre y de reacción, Ar y O₂, respectivamente con 5-12 Lmin⁻¹. Las películas fueron densas y policristalinas, controladas por la temperatura del sustrato y la presión parcial de oxígeno, obteniéndose el máximo crecimiento a presión atmosférica. Pueden emplearse como películas protectoras de dieléctricos, para mejorar las características de descarga y vida útil del panel en pantallas de plasma.

Recientemente, las películas de óxido de zinc han estimulado un gran interés en aplicaciones optoelectrónicas, farmacéuticas, celdas solares, varistores, electrodos transparentes, sensor de gas, láser UV, materiales semiconductores, biomédicas, cosméticas, principalmente por sus excelentes propiedades, su gran número de morfologías, y su obtención por diferentes técnicas, entre las cuales se encuentra MOCVD, y diferentes precursores. H. Sato y Col [53] sintetizaron películas de ZnO sin dopar y dopadas con aluminio, usaron acetilacetatos como precursores, substratos de vidrio, a presión atmosférica y baja presión, con diferentes fuentes oxígeno como aire, H₂O, H₂O₂. Las películas obtenidas fueron transparentes y conductoras de la electricidad. A presión atmosférica, la textura de las películas era lechosa y un espesor aproximado de 400 nm, con aplicación en celdas solares. De igual manera, trabajaron K. Haga y col. [54], quienes usaron acetilacetato de zinc (Zn(acac)₂) y ozono a presión atmosférica, y sintetizaron películas transparentes y altamente conductoras de la electricidad.

H. Funakubo y Col. [55] investigaron la influencia de los parámetros de depósito y el tipo de sustrato (monocristalino, policristalino y amorfo) sobre la orientación de películas de ZnO crecidas por CVD. Las películas crecieron con tres tipos de orientaciones: i) orientación tridimensional, ii) orientación en el eje c y iii) sin orientación. El grado de orientación aumentó al incrementar la temperatura. Los autores concluyeron que el sustrato ejerce una gran influencia en la orientación de la película, y que se pueden obtener diferentes tipos de granos con composición uniforme y orientación cristalina al cambiar los sustratos.

La bibliografía presentada muestra que, entre los trabajos reportados en la síntesis de los óxidos de Zn, Mg y Ce, son pocos los que se refieren a las propiedades anticorrosivas de películas de ZnO, MgO, CeO₂, y sus posibles combinaciones, sintetizadas por MOCVD. Es por esto que, en esta tesis, se presentan como aportaciones importantes el estudio de la síntesis y caracterización estructural, morfológica y electroquímica de películas depositadas por MOCVD de los óxidos mencionados y algunas de sus combinaciones (ZnO-CeO₂, ZnO-MgO, MgO-CeO₂).

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La técnica MOCVD se basa en una reacción de pirólisis, que se lleva a cabo en fase vapor de precursores metalorgánicos (compuesto orgánico que tiene la característica de tener un enlace O-Metal, siendo este, el metal que nos interesa depositar), en un reactor con un proceso activado mediante calor, generado por resistencias eléctricas. El precursor es colocado en una zona cercana a la temperatura de fusión del precursor, para que se lleve a cabo la reacción química mencionada, donde el compuesto orgánico se descompone, liberando el metal y llevándose a cabo una reacción secundaria (generando CO₂) con la parte orgánica, los cuales son llevados a una trampa, colocada antes de la bomba de vacío, los cuales son transportados por un flujo constante de argón (gas de arrastre), y oxígeno (gas de reacción), en seguida se lleva a cabo otra reacción entre el metal y el oxígeno, formando el óxido del metal de interés, arrastrado hasta el sustrato, colocado en una zona cercana a la temperatura de descomposición del precursor, para finalmente formar el recubrimiento sobre el material.

3.1 Síntesis de recubrimientos

En este trabajo se utilizó la técnica de MOCVD para la obtención de películas delgadas de los sistemas que se presentan en la Tabla 3.1. Las composiciones seleccionadas (% pesos) en los sistemas codepositados se seleccionaron con el fin de analizar el efecto en las propiedades de protección anticorrosiva de cada uno de los compuestos que conforman a los recubrimientos y sobre todo, considerando que los óxidos de cerio han presentado importantes propiedades de inhibición contra ese fenómeno en medios agresivos cuando se agrega en bajas cantidades como tratamiento superficial, recubrimiento o bien inhibidor.

Tabla 3.1. Sistemas propuestos.

Recubrimiento	Compuestos	Proporción
Óxido de zinc	ZnO	
Óxido de magnesio	MgO	
Óxido de cerio (IV)	CeO ₂	
	ZnO:CeO ₂	(7:3), (8:2), (9:1)
Codepósito	ZnO:MgO:CeO ₂	(7:2:1), (7:1:2)
	MgO:CeO ₂	(7:3), (3:7)

El reactor CVD utilizado durante la experimentación (Figura 3.1) está conformado por un tubo de cuarzo de 2 pulgadas de diámetro, colocado horizontalmente en el interior de un horno con 3 zonas de calentamiento, con un control de temperatura independiente en cada una de ellas (Lindberg/Blue). Antes de iniciar la experimentación, se debe hacer vacío en el sistema de reacción, para lo cual se utiliza una bomba de vacío, alcanzándose un valor máximo de 3 Torr. Se cuenta con tapas para los extremos, la tapa de entrada tiene dos orificios, uno para un tubo de cuarzo (1/2 pulgada de diámetro) para la alimentación de los gases, así mismo para colocar la cápsula que contiene el precursor, el otro es para un tubo de cuarzo (1/8 de pulgada de diámetro) que se usa para introducir un termopar, para medir la temperatura. Una cápsula de cuarzo (porta muestra) se utilizó para introducir los precursores en el sistema de reacción, el cual es colocado dentro del tubo de alimentación de los gases.



Figura 3.1. Reactor CVD localizado en el CICATA–IPN unidad Altamira.

3.1.1 Elaboración del perfil de temperatura

Previo a cualquier actividad, es necesario realizar el perfil de temperatura del reactor. Este procedimiento consiste en determinar la temperatura vs distancia, controlando los siguientes parámetros: presión (atmosférica o vacío), temperatura de referencia del reactor, los flujos del gas de arrastre (Ar) y de reacción (O₂). Durante esta medición se introduce un termopar conectado a un multimetro el cual registra las diferencias de temperatura con respecto a la longitud del reactor.

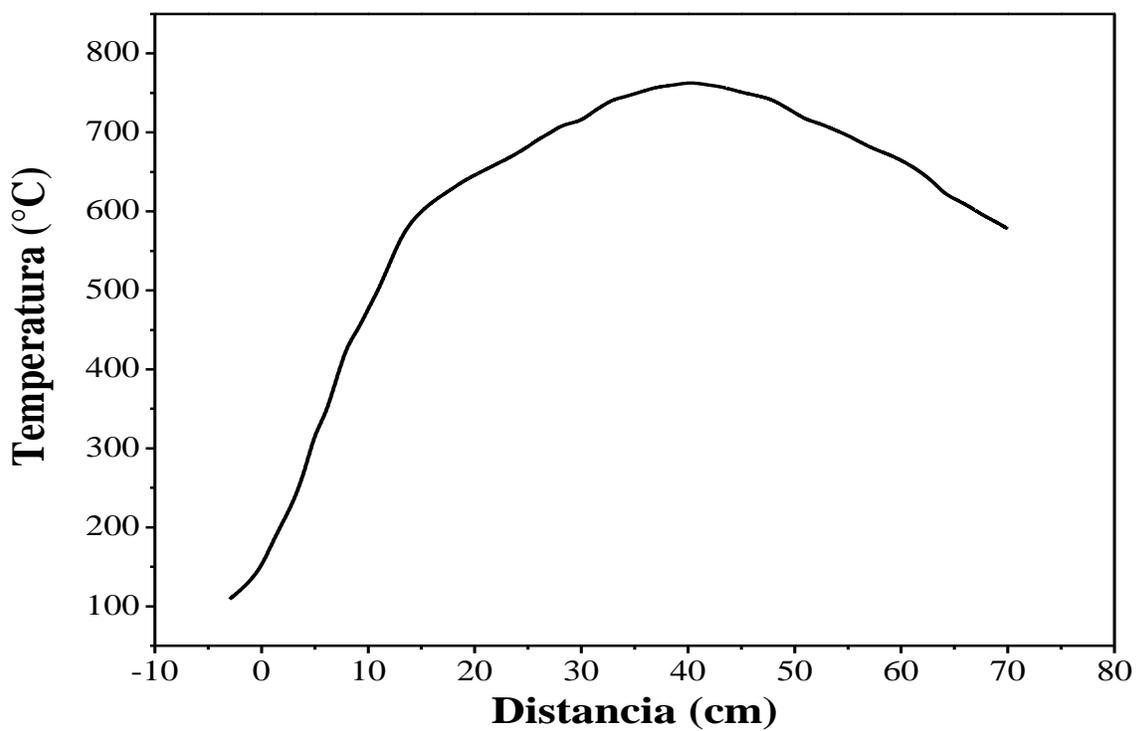
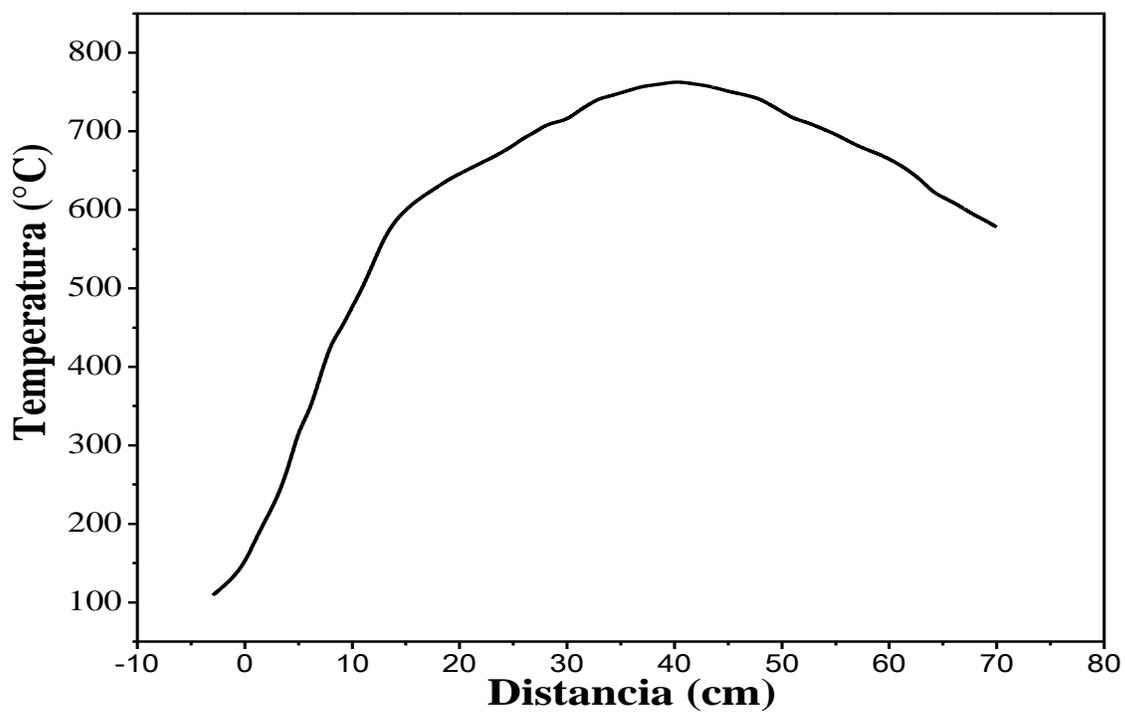


Figura 3.2. Perfil de temperatura (a) a 500 °C y vaco de 2 Torr, (b) a 700 °C y presión atmosférica.

El registro de estos datos sirven como referencia para determinar la temperatura a la cual se encuentra el precursor (T_{prec}) y sustrato (T_{sust}) con respecto a su posición durante la experimentación; de esta manera, se tiene un control de la temperatura al modificar las distancias entre la cápsula que contienen el precursor y el sustrato. En la Figura 3.2 se muestran los perfiles de temperatura para el reactor con una temperatura de 500 °C y vacío de 2 Torr (Figura 3.2a), así como a 700 °C y presión atmosférica (Figura 3.2b).

3.1.2. Elaboración de los análisis termogravimétricos (DSC-TGA) de los precursores

Los precursores utilizados son los compuestos del grupo de los acetilacetatos, los cuales se eligieron debido a sus características químicas como temperatura de fusión y de descomposición bajo, baja toxicidad, presión de vapor elevada, estabilidad térmica en su etapa de condensación, productos secundarios de baja o nula toxicidad y bajo costo, son los siguientes:

- $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Ce}(\text{acac})_3$.
- $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98%), $\text{Mg}(\text{acac})_2$.
- $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99.9%), $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

Para determinar los puntos de pérdida de masa del agua y descomposición del compuesto, así como, la temperatura de depósito de las películas se realizaron análisis termogravimétricos. Esta etapa es necesaria dado que no existe información disponible en la literatura de la mayoría de los precursores. Los estudios termogravimétricos y calorimétricos (DSC-TGA) se realizaron en un equipo SDT-Q600, con una velocidad de barrido de 10 grados- min^{-1} .

3.1.3. Preparación de los sustratos

Diferentes sustratos de cuarzo (30 x 20 x 5 mm), acero galvanizado (30 x 30 x 0.5 mm) y la aleación de aluminio AA6066 (30 x 30 x 4 mm) se utilizaron para la síntesis de los sistemas mencionados en la Tabla 1 con el fin de evaluar apropiadamente estructura, morfología y propiedades de protección contra la corrosión. En el caso de las muestras de aluminio, estas se prepararon superficialmente con un desbaste utilizando lijas de carburo de silicio desde #500 a #1200 siguiendo el procedimiento que marca la norma ASTM G1-03 [56].

Posteriormente y previo al depósito, las muestras se desengrasaron con jabón industrial, enjuagando con agua de grifo- agua desionizada- acetona.

El acero galvanizado se pretrató por inmersión en una solución de HNO₃/Etanol (3 gotas/50 ml) por 1 min, con la finalidad de revelar la microestructura de estas y mejorar el anclaje substrato-recubrimiento [57], lavando nuevamente, para eliminar cualquier residuo de la solución decapante.

3.1.4. Determinación de las condiciones óptimas para el depósito de la película

Los parámetros de depósito analizados durante esta experimentación se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales analizados.

Parámetro	Valor
Temperatura del reactor (T_{reactor}).	400-700°C
Temperatura del precursor (T_{prec}).	Zn(acac) ₂ : 130 °C Mg(acac) ₂ : 260 °C Ce(acac) ₃ : 130 °C
Temperatura del sustrato (T_{subs})	300-500 °C
Flujo volumétrico de Argón (F_{Ar}).	100 cm min ⁻¹
Flujo volumétrico de Oxígeno (F_{O_2}).	100 cm min ⁻¹
Presión del sistema (P_T)	5 Torr, P atmosférica
Tiempo de reacción (t).	60-90 min.

Las condiciones iniciales se determinaron a partir de una revisión bibliográfica y de las características de los precursores y sustratos, posteriormente se modificaron estos parámetros (a excepción de la temperatura de los precursores) para determinar las condiciones óptimas de depósito utilizando vidrio o cuarzo como sustrato, ya que estos presentan la característica de no interferir en la caracterización estructural y morfológica de los depósitos. Una vez determinadas las condiciones de depósito, se procedió a recubrir los sustratos metálicos (acero galvanizado y aluminio AA6066).

3.2 Caracterización de las películas

3.2.1. Caracterización estructural

Las películas se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro marca Bruker D8 Advanced (Figura 3.3) con una radiación $K\alpha$ del Cu (0.15405 nm) a 35 kV y 25 mA, el intervalo de la medición fue de 10 a 100° en 2θ y una velocidad de barrido de $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$.



Figura 3.3 Difractómetro Bruker D8 Advanced.

3.2.2. Caracterización morfológica

La morfología de las muestras tratadas se estudió por microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS) en los equipos Laica Stereoscan 440 (IIM-UNAM), JEOL JSM 6300 (ESIQIE-IPN) y JSM-5600LV (IF-UNAM) que se muestran en la Figura 3.4 a-c.

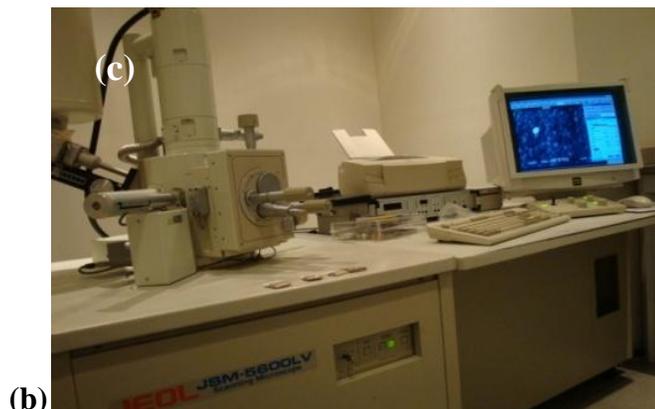
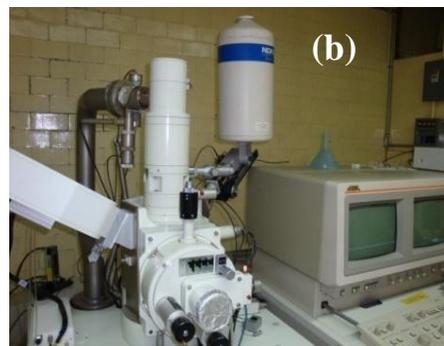
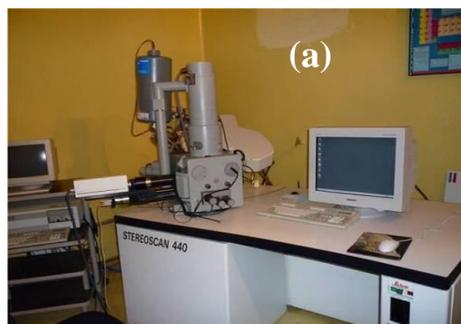


Figura 3.4 Equipo de Barrido utilizados durante la caracterización morfológica de las muestras a) Laica Stereoscan 440, b) JEOL JSM 6300 y c) JEOL JSM-5600LV.

La morfología de las partículas de los recubrimientos de ZnO y ZnO:CeO₂ depositados sobre cristales de sal, NaCl, se analizaron por microscopía electrónica de transmisión, en un equipo JEOL-2000-FXII, en rejillas de cobre con una membrana de Nafion.



Figura 3.5 Equipo de Microscopía electrónica de Transmisión.

3.2.3. Caracterización topográfica

Por su parte, la topografía de los recubrimientos se analizó con un microscopio de fuerza atómica (MFA, Nanosurf easyscan 2 MFA/STM, ESQIE-IPN) en el modo contacto, usando un cantilever de Si con una constante de fuerza nominal de 20 nN y punta piramidal, como se muestra en la Figuras 3.6 a-b.

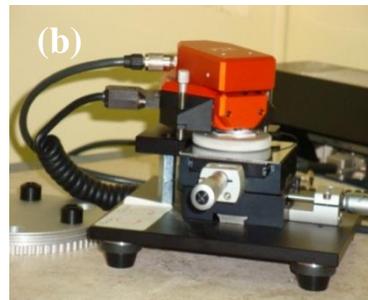


Figura 3.6 Diferentes acercamientos del equipo Nanosurf easyscan2.

3.2.4. Caracterización electroquímica



Figura 3.7 Equipo Gamry ZRA Reference 600.

La evaluación electroquímica se realizó mediante pruebas de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y polarización potenciodinámica (curvas de Tafel). Durante la experimentación se utilizó una celda electroquímica convencional de 3 electrodos (electrodo de calomel saturado (ECS, referencia), contraelectrodo de grafito y el electrodo de trabajo), en una solución de-aireada al 3.5 % en peso de NaCl y temperatura ambiente en un equipo Potenciostato/Galvanostato Gamry ZRA Reference 600, Figura 3.7

El área del electrodo de trabajo fue de 1.3 cm^2 . Las pruebas se realizaron después de un período de estabilización en el potencial de corrosión de 900 s. Las curvas de Tafel se realizaron con una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} desde -200 hasta +200 mV a partir del potencial a circuito abierto en dirección positiva. Las pruebas de impedancia electroquímica se llevaron a cabo en el intervalo de frecuencias de 100,000 Hz a 0.01 Hz con una amplitud de señal de 10 mV rms y 10 puntos por década de frecuencia.

3.2.5. Caracterización mecánica

La evaluación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos con y sin la presencia de flujo de oxígeno durante la síntesis, se efectuó mediante la relación que existe con la microdureza del material, utilizando el equipo Quality Test North America Hardness Tester (QV-1000 DAT) en base a la norma ASTM 384-1999.



Figura 3.8. Equipo para el análisis de microdureza.

3.2.6. Caracterización óptica

La evaluación de las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO-CeO₂, se efectuó en un equipo UV/vis Spectrometer Lambda 40 Perkin Elmer, con lámpara de detección de Tungsteno y Deutorio, para la región visible y ultravioleta respectivamente, utilizando como blanco cuarzo sin recubrimiento para realizar los estudios, el espectrofotómetro de UV/vis se muestra en la Figura 3.9.



Figura 3.9. Equipo para el análisis de propiedades ópticas.

A continuación se presenta un diagrama de flujo que resume las etapas utilizadas en este proyecto de investigación.

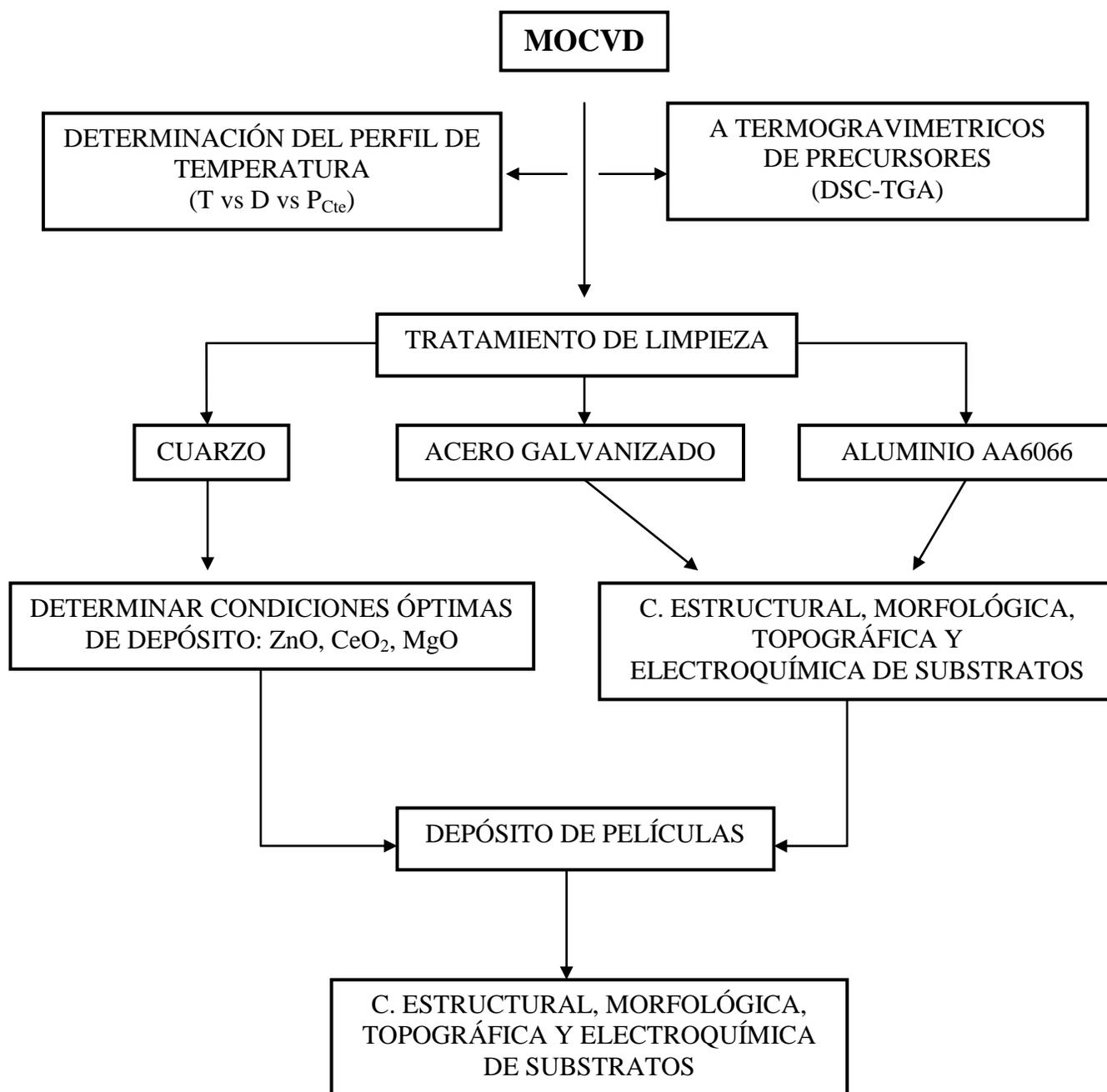


Figura 3.10 Diagrama de flujo de la síntesis de recubrimientos anticorrosivos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Análisis de los precursores

En este trabajo se realizaron recubrimientos de ZnO-MgO-CeO₂ mediante la técnica de MOCVD en composiciones bien definidas (Tabla 4.1), utilizando diversos sustratos, con el fin de determinar la morfología, estructura, topografía, influencia del sustrato en el tipo de crecimiento y propiedades anticorrosivas.

Tabla 4.1. Composiciones de los recubrimientos en los diferentes sustratos.

Recubrimiento	Compuestos	Sustrato
Óxido de zinc	ZnO	Cuarzo, Acero Galvanizado y Aluminio
Óxido de magnesio	MgO	Cuarzo, Acero Galvanizado Aluminio
Óxido de cerio (IV)	CeO ₂	Cuarzo, Aluminio
	ZnO:CeO ₂ (70:30)	Cuarzo, Aluminio
	ZnO:CeO ₂ (80:20)	Cuarzo
Codepósito	ZnO:CeO ₂ (90:10)	Cuarzo, Aluminio
	ZnO:MgO (70:30)	Cuarzo, Aluminio
	MgO:CeO ₂ (70:30)	Cuarzo, Aluminio
	CeO ₂ :MgO (30:70)	Cuarzo, Aluminio

Como puede apreciarse existe una diferencia entre los recubrimientos propuestos en la parte experimental (Tabla 3.1) y la información que se presenta en esta sección. Esto se debe a que la temperatura de fusión del acero galvanizado (419.6 °C) es inferior a la temperatura de descomposición de los precursores utilizados o en el caso específico de recubrimientos de Mg sobre aluminio carece de interés científico e industrial, ya que el magnesio tiene un potencial de equilibrio menor que el que posee el aluminio, lo que lo hace más susceptible a la corrosión, por ello su aplicación es como ánodo de sacrificio. Por esta razón, se presenta una divergencia entre los sustratos propuestos y los que realmente se sintetizaron en resultados utilizando diferentes sustratos. En primera instancia se muestran los resultados obtenidos en recubrimientos sintetizados en acero galvanizado y posteriormente, en la aleación de aluminio AA6066. Por su parte, los recubrimientos realizados en cuarzo se discutirán de

manera simultánea con los materiales metálicos, debido a que algunas propiedades se evaluaron en este sustrato, a fin de evitar cualquier interferencia.

Debido a que en la bibliografía consultada no se reportan las temperaturas de descomposición de los precursores utilizados en este trabajo [58-60], se requirió realizar análisis termogravimétricos para contar con esta información, porque es fundamental el conocimiento de la temperatura de descomposición del precursor en el proceso CVD, ya que determina las características de la película.

El análisis termogravimétrico de los precursores utilizados en esta investigación, se presentan en las Figuras 4.1-4.3. En estos casos, las transformaciones observadas como es el caso de la temperatura de fusión del precursor y la temperatura de descomposición del precursor se utilizaron como parámetros iniciales de depósito mientras que la pérdida de peso que corresponde al contenido de agua en los precursores se utilizó para el cálculo de su pureza.

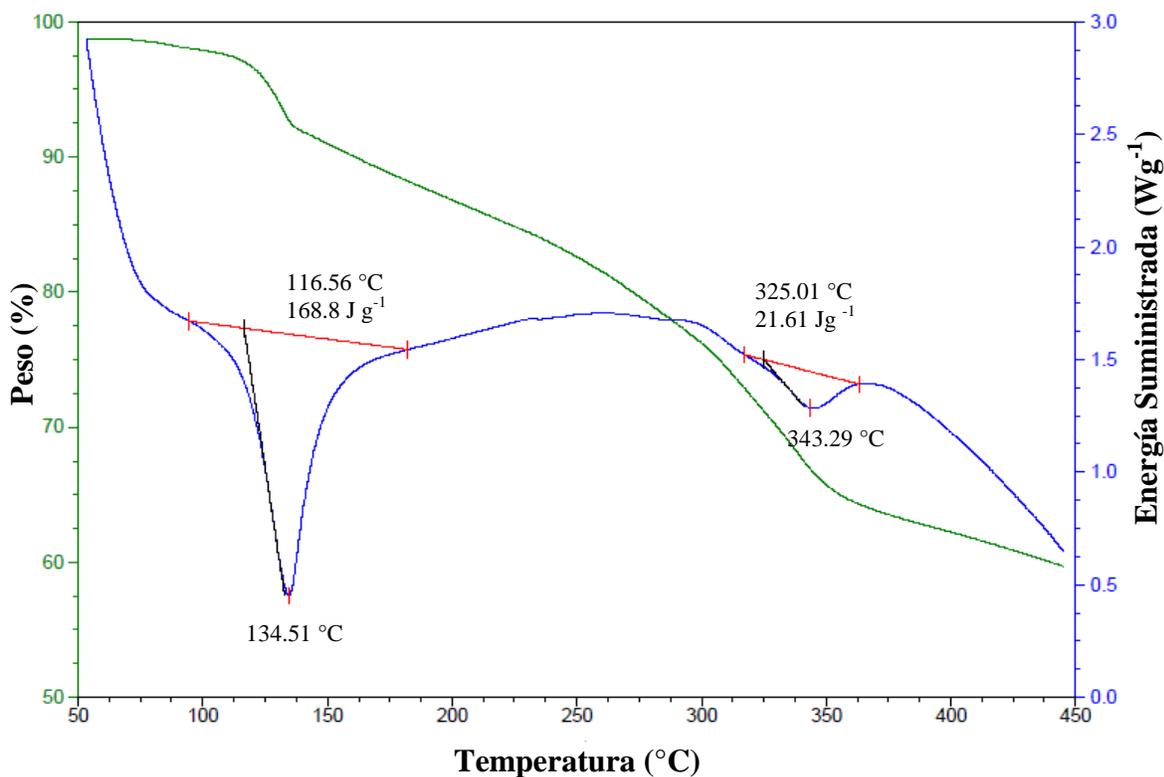


Figura 4.1. Gráfica del DSC/TGA del precursor $\text{Ce}(\text{acac})_3$.

En la Figura 4.1 se observan dos picos endotérmicos a 134.51 °C y 343.29 °C. Estos picos pueden asociarse a la pérdida de humedad y descomposición del $\text{Ce}(\text{acac})_3$. Asimismo, se observa que a una

temperatura de 116.56 °C se lleva a cabo una pérdida de masa del 8.062 % equivalente a 0.2294 mg cuando se suministra una energía de 168.8 J g⁻¹; posteriormente, existe la aparición de un segundo pico a una temperatura de 325.01 °C cuando se suministra una cantidad de energía de 21.61 Jg⁻¹. Este pico puede asociarse con una pérdida de masa de 27.22 % equivalente a 0.7748 mg, de un total de 2.8460 mg.

Por otro lado, la Figura 4.2 muestra dos picos endotérmicos a 92.61 °C y 283.00 °C, asociados con la pérdida de masa característica de la eliminación de agua y la descomposición parcial del acetilacetonato de magnesio. Con una energía suministrada de 412.5 J g⁻¹ y una temperatura de 77.35 °C se lleva a cabo una pérdida de masa de 13.34 % equivalente a 0.2453 mg (de un masa inicial de 1.8380 mg), mientras que al incrementar la energía hasta un valor de 202.7 J g⁻¹ se lleva a cabo una pérdida de masa de 72.82 % equivalente a 1.338 mg (254.76 °C). Adicionalmente, se aprecia una descomposición del precursor del 5.828 % equivalente al 0.1071mg aproximadamente a 260 °C y un residuo del 6.301 % (0.1158 mg).

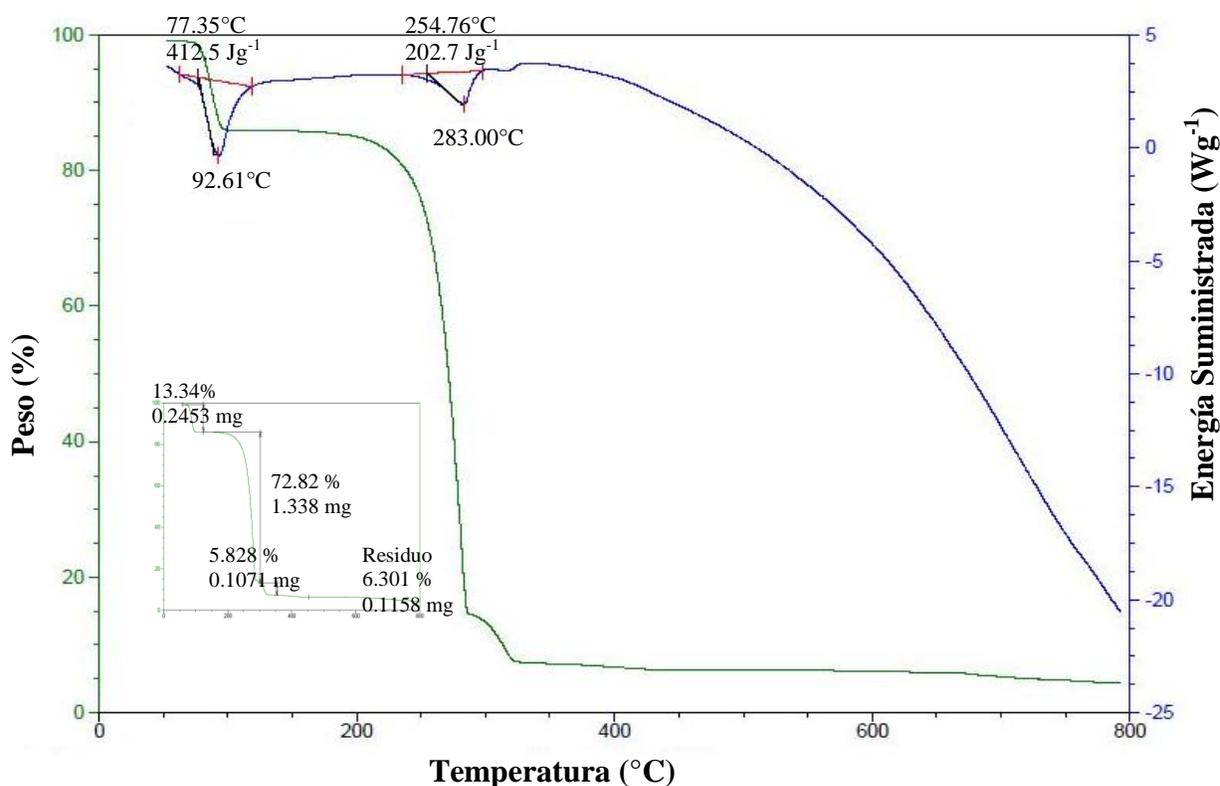


Figura 4.2. Gráfica del DSC/TGA del precursor Mg(acac)₂.

Por último, el análisis DSC/TGA para Zn(acac)₂ (Figura 4.3), muestra dos picos endotérmicos, el primero asociado a la pérdida de agua a 90.13 °C, iniciando en 73.22 °C y terminando en 120 °C, aproximadamente. La energía suministrada en esta etapa es de 204.4 J g⁻¹, con una pérdida de masa del

8.823 % (0.2267 mg); adicionalmente, el segundo pico endotérmico, asociado a la temperatura de fusión del precursor (140 °C), existe una pérdida de masa del 74.89 % (1.924 mg) y un residuo del 15.99 % (0.4108 mg). En este caso y como se mencionó anteriormente, la primera inflexión está relacionada con la pérdida de agua, mientras que la temperatura de fusión está asociada con el inicio de la segunda pérdida de masa, así como la temperatura del sustrato (temperatura de descomposición del precursor) está asociado al segundo intervalo donde hay un cambio de inflexión de la gráfica % Peso vs. Temperatura. Adicionalmente, existe la aparición de un pico o inflexión a 185 °C, el cual no se pueden asociar con ningún fenómeno (no existe inflexión en las gráficas), por lo que se considera que estas pequeñas desviaciones son únicamente atribuidas a variaciones del equipo durante la medición pero que sin embargo no afectan las mismas. Un resumen de los resultados obtenidos en este análisis se presenta en la Tabla 4.2. Comparando las temperaturas de fusión de $\text{Mg}(\text{acac})_2$ de 265°C [58] y $\text{Zn}(\text{acac})_2$ de 136-138 °C [59] reportadas en la literatura con las obtenidas en este estudio, se puede observar que éstos son muy similares y se pueden utilizar para determinar los parámetros durante la síntesis de los recubrimientos.

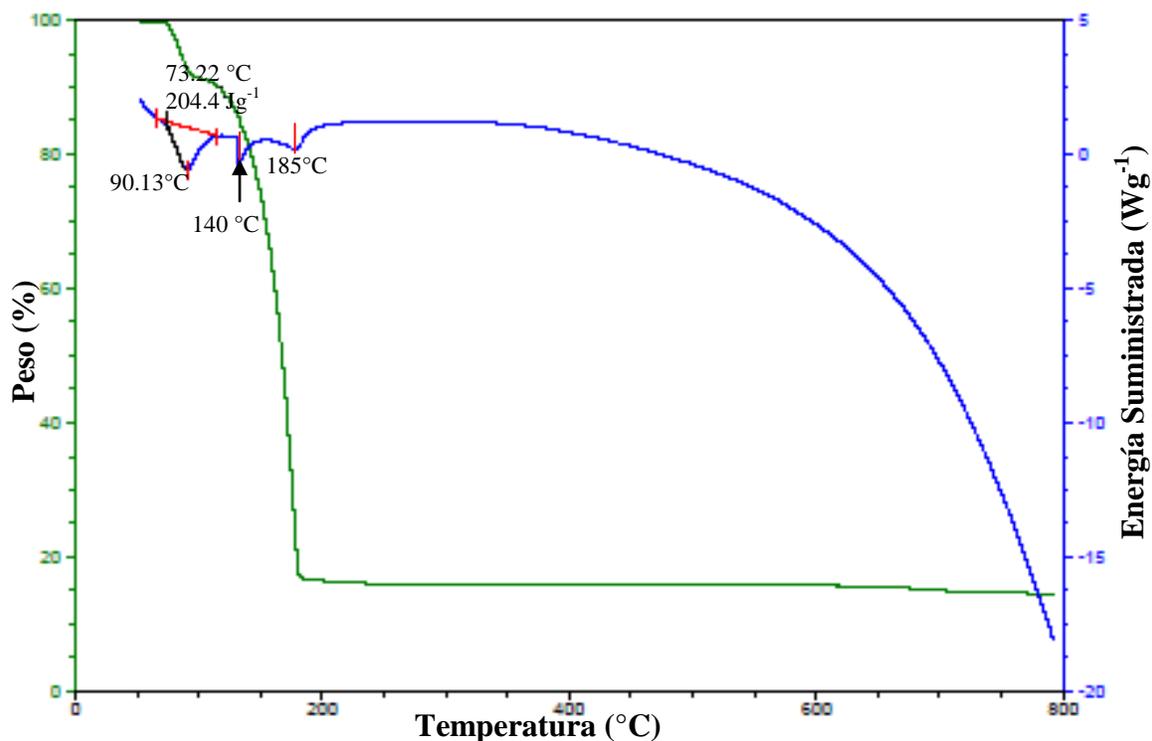


Figura 4.3. Gráfica del DSC/TGA del $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

Tabla 4.2. Parámetros encontrados a partir de los análisis termogravimétricos.

	Ce(C₅H₇O₂)₃ x H₂O	Mg(C₅H₇O₂)₂ x 2H₂O	Zn(C₅H₇O₂)₂ x H₂O
T_{fusión}	325 °C	265 °C	140 °C
T_{descomposición}	325-350 °C	250-325 °C	155-185 °C
% pureza	91.938	86.66	91.177

4.2 Síntesis de los recubrimientos

A partir de estos resultados, se realizó la síntesis de las películas, primeramente se depositaron en cuarzo y/o vidrio por ser un material inerte que no modifica o altera la estructura y morfología de las películas en estudio [61]. De esta manera, se realizó una evaluación de los parámetros de reacción, mismos que se modificaron en diferentes intervalos de presión y temperatura hasta obtener las condiciones óptimas de depósito. Las condiciones obtenidas durante la síntesis se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Condiciones experimentales óptimas de síntesis.

Parámetros	Acero galvanizado	Aluminio AA6066
Temperatura del reactor (T_{reactor}).	400-500 °C.	500-700 °C
Temperatura del precursor (T_{prec}).	Zn(acac) ₂ : 130 °C Mg(acac) ₂ : 260 °C Ce(acac) ₃ : 130 °C	Zn(acac) ₂ 130 °C Mg(acac) ₂ 260 °C Ce(acac) ₃ 130 °C
Temperatura del sustrato (T_{subs})	300-400 °C	500-600 °C
Flujo volumétrico de Argón (F_{Ar}).	100 cm ³ min ⁻¹	100 cm ³ min ⁻¹
Flujo volumétrico de Oxígeno (F_{O2}).	100 cm ³ min ⁻¹	100 cm ³ min ⁻¹
Presión del sistema (P_T)	5 Torr	Atmosférica
Tiempo de reacción (t)	90 min.	60-120 min

La composición de los sustratos metálicos (aleación de aluminio AA6066 y acero galvanizado) se muestra en las Tablas 4.4 y 4.5, respectivamente.

Tabla 4.4. Composición del aluminio AA6066 [62], en porcentaje peso.

Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ni	Ti	Zn	Cr	V	Zr	Al
1.02	0.24	1.10	0.71	1.30	0.001	0.003	0.007	<0.005	0.007	<0.001	balance

Tabla 4.5. Composición del acero galvanizado comercial, (porcentaje peso) [63].

% Fe	% Zn	% Otros
0.003	99.00	0.997

4.2.1. Recubrimientos de ZnO en acero galvanizado

4.2.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 4.4 a-b se muestran los difractogramas correspondientes al acero galvanizado con y sin recubrimiento de ZnO y Zn. La presencia y/o ausencia del gas de reacción (oxígeno) permite obtener recubrimientos de zinc en forma de óxido o metálico, respectivamente. Cabe mencionar que con el fin de eliminar la presencia de óxido y posibles puntos de corrosión [63-64], así como para incrementar la adherencia en la interfase substrato-recubrimiento, se realizó un pretratamiento o decapado de las muestras de acero galvanizado con una solución de HNO₃ (3 gotas) aforada a 50 ml con etanol. Este proceso se efectuó en un solo período de 60 segundos. Las reflexiones mostradas en la Figura 4.4 sugieren que las películas depositadas son muy delgadas y es difícil observar la respuesta del recubrimiento. Por esta razón, en los espectros de difracción solo se observan las reflexiones correspondientes al substrato (Fe + Zn), lo cual coincide con los espectros reportados en la literatura [65], para acero galvanizado sin recubrimiento. Recordando que el proceso para la obtención del acero galvanizado se realiza por inmersión en caliente y a partir del cual se forman diferentes fases denominadas “gamma”, “delta”, “zeta” y “eta”, con composiciones aproximadas de 75-25, 90-10, 94-6 y 100-0 % peso de Zn-Fe, respectivamente [63], es evidente que las reflexiones observadas en esta figura corresponden únicamente al zinc en la fase más cercana a la superficie.

Debido a que el decapado realiza una limpieza muy superficial, incluso cuando se utilizó este proceso se observan las mismas reflexiones cristalográficas.

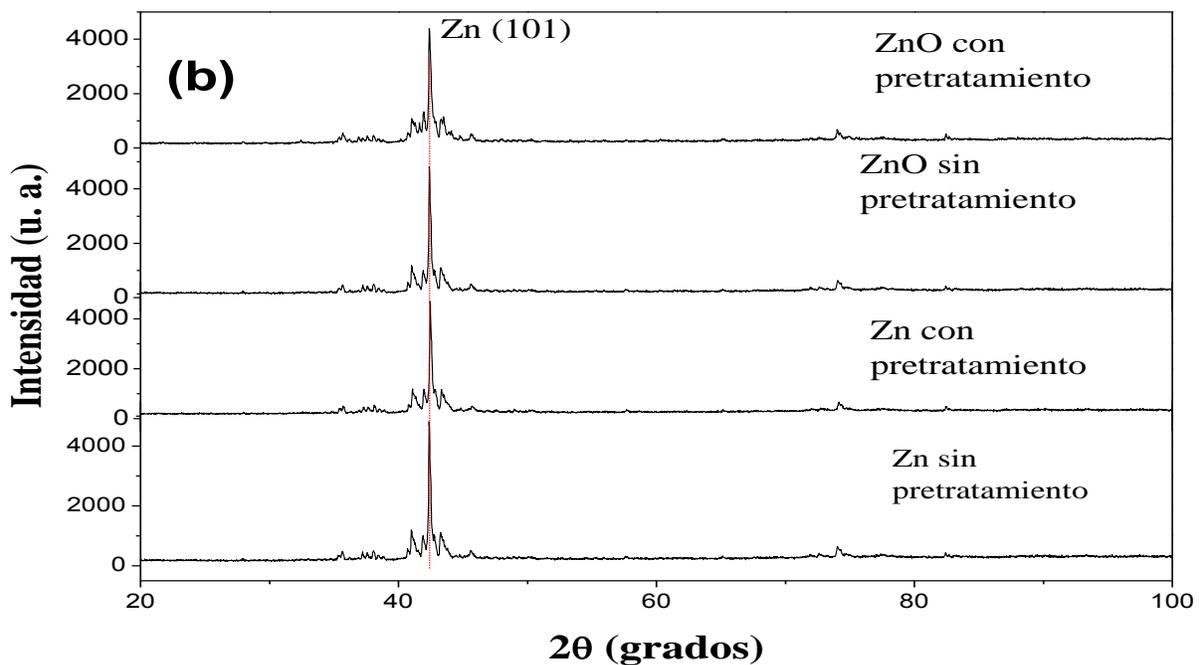
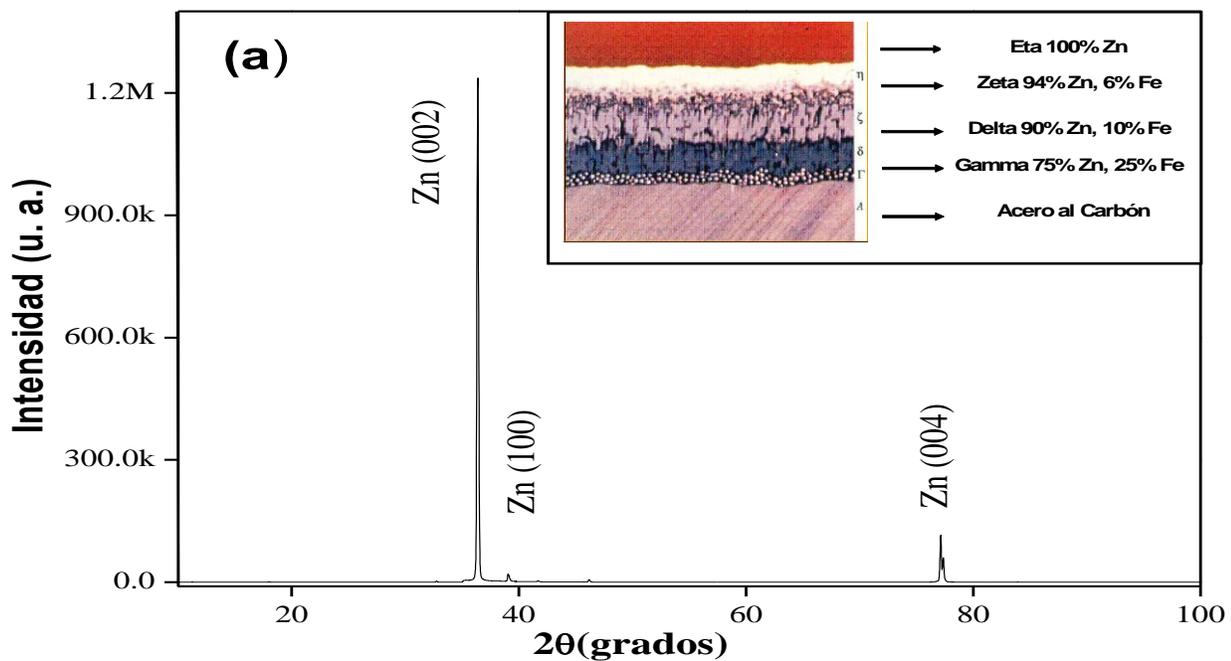


Figura 4.4. Difractogramas de a) acero galvanizado desnudo, b) de los diferentes recubrimientos de Zn y ZnO, atacado por inmersión en una solución HNO_3 -Etanol y sin atacar.

4.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de los recubrimientos se analizó mediante microscopía electrónica de barrido y los resultados se presentan en las Figuras 4.5 y 4.6. Las micrografías por MEB muestran un crecimiento de películas en forma de islas. Este mecanismo de crecimiento conocido como islas 3D (Volmer - Weber) [66], donde el sustrato presenta una superficie de baja energía (débil interacción entre partículas metálicas y superficies), se esquematiza en la Figura 4.7, debido a este tipo de crecimiento, es que existen zonas del sustrato que todavía no están recubiertas o tienen un bajo espesor, lo cual se puede observar en las primeras micrografías (Figura 4.5) y podría ser otra causa de los resultados obtenidos mediante DRX. Mediante una magnificación de estas islas, se observa que éstos se componen de partículas en forma de micro varillas de forma plana en sus caras. Este crecimiento es aleatoriamente organizado en diferentes direcciones, así mismo se observan algunos agregados más grandes perpendiculares al sustrato. Este tipo de crecimiento del ZnO es muy similar al que se ha reportado en la literatura [67] incluso por otros métodos de preparación, en donde se considera que este tipo de crecimiento se obtiene como una continuación de la coalescencia y crecimiento de tipo secundario.

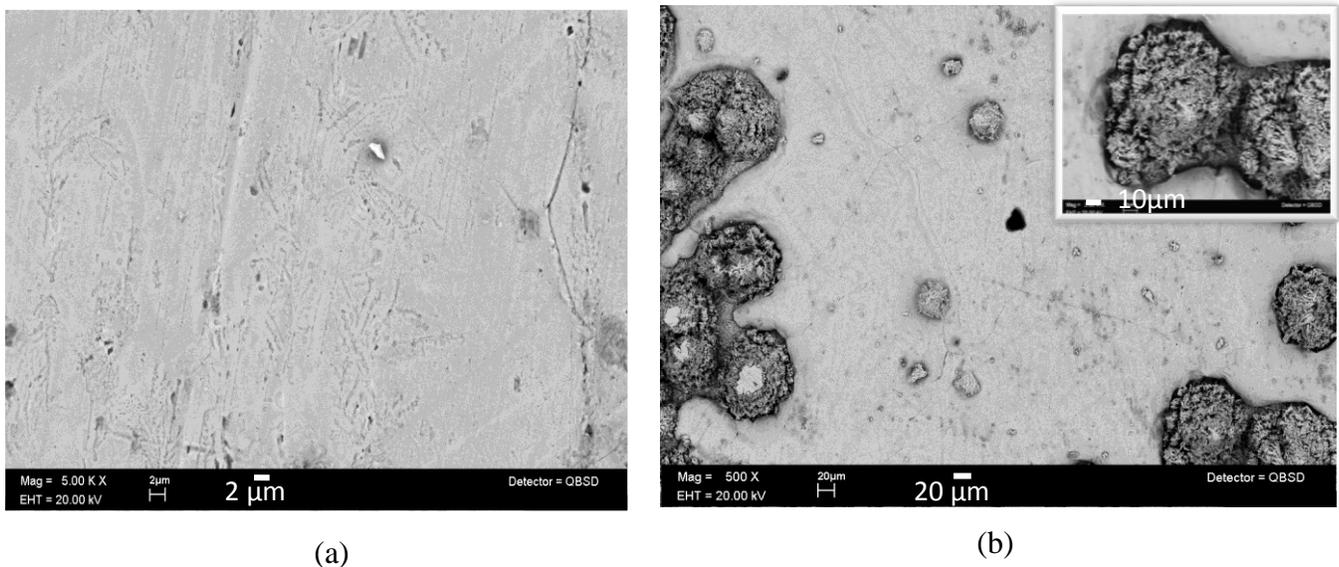


Figura 4.5. Micrografías de MEB de: (a) la superficie del sustrato acero galvanizado sin recubrimiento y (b) recubrimiento de Zn metálico, en el recuadro se observa el crecimiento tipo isla.

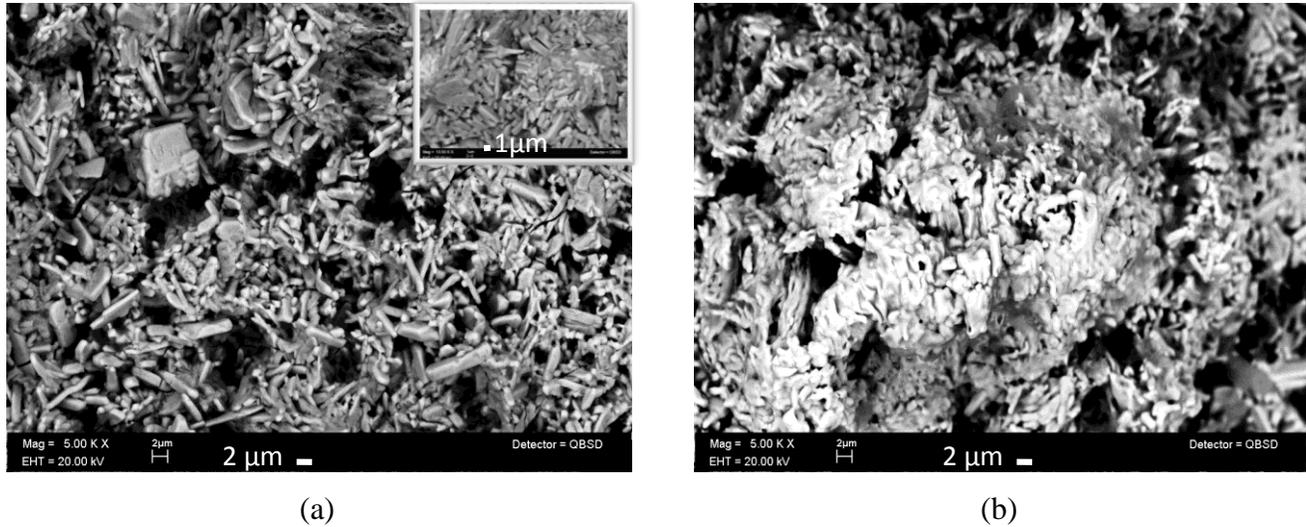


Figura 4.6. Micrografías de las películas (a) de ZnO con magnificación de 2 μm , en el recuadro, una mayor resolución (1 μm) y (b) del crecimiento característico del Zn (2 μm).

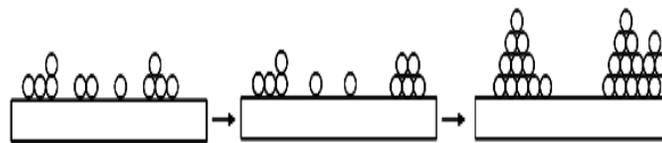


Figura 4.7. Mecanismo de crecimiento de islas 3D (Volmer-Weber) [66].

4.2.1.3. Pruebas electroquímicas

La aproximación de potencial a circuito abierto es la medición de la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo (película sintetizada) y el electrodo de referencia (ECS) sin la aplicación de una perturbación externa (corriente), cuando el potencial es medido con un electrodo reversible es llamado potencial de equilibrio, de otra manera se le conoce como potencial de corrosión. De esta manera en las mediciones realizadas se registra el potencial de corrosión.

Los resultados del potencial a circuito abierto E_{OCP} en las muestras analizadas con y sin recubrimiento se muestran en la Figura 4.8. En esta Figura, se puede observar que el acero galvanizado con recubrimiento de zinc metálico tiene un desplazamiento positivo (-1.009 V vs electrodo de calomel saturado, en adelante ECS) en comparación con el presentado por el acero galvanizado desnudo (-1.037 V vs ECS). Por su parte, el óxido de zinc presenta un desplazamiento aún mayor (-0.99 vs ECS). Este desplazamiento anódico puede indicar un carácter protector del sistema analizado. Durante los primeros

200 segundos la variación del potencial es típica de un sistema que se encuentra en un proceso de disolución activa, alcanzando a los 300 segundos de exposición una estabilidad en el potencial debido al equilibrio de reacciones redox sobre la superficie de la muestra.

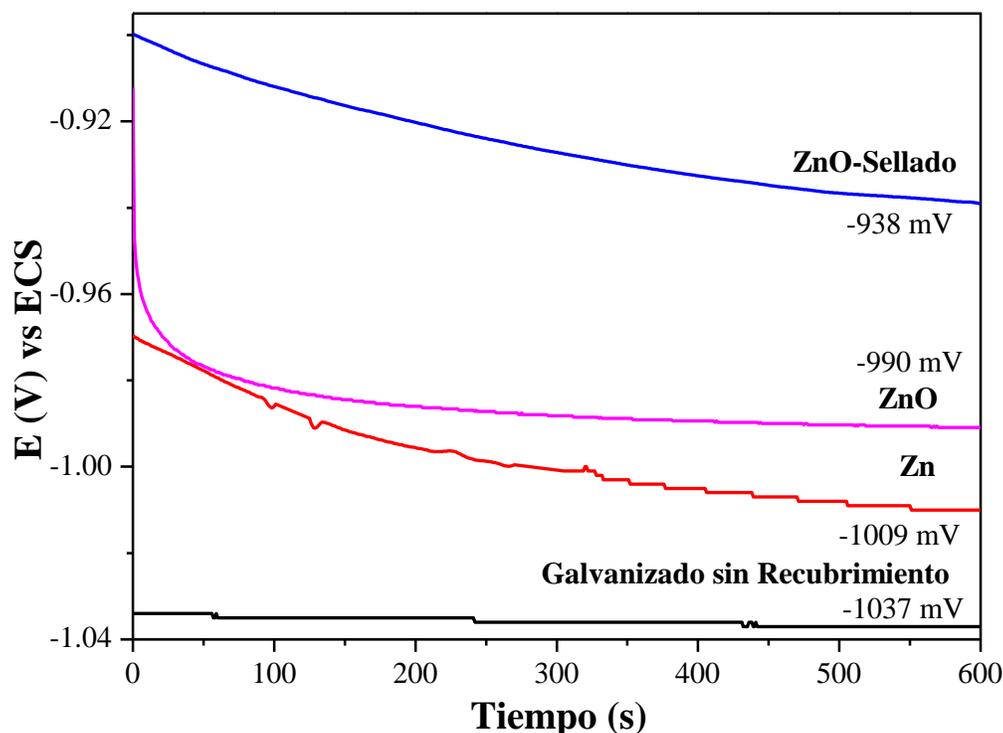


Figura 4.8. Potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo, en una solución de NaCl al 3.5 % en peso, del acero galvanizado sin recubrimiento y con los recubrimientos de Zn, ZnO y ZnO “sellado”.

Por último, se presenta una muestra con un proceso de tratamiento con agua desionizada a punto de ebullición durante dos horas posterior al depósito (“sellado”). Este post-tratamiento se realizó con la finalidad de acelerar el proceso de oxidación. Como se puede apreciar, con este “sellado” se logra un desplazamiento positivo en el potencial de corrosión, observándose un valor de -0.938 V vs ECS, lo cual indica la formación de una capa de óxido más uniforme en la superficie del substrato aumentando el efecto de barrera del recubrimiento. La determinación de la velocidad de corrosión se realizó mediante las curvas de Tafel a partir del potencial a circuito abierto y una velocidad de barrido de 0.2 mV s^{-1} , los resultados son presentados en la Figura 4.9, en la cual se observa la misma tendencia presentada durante la evolución de potencial a circuito abierto, así como, los valores de densidad de corriente de corrosión menores en comparación con el acero desnudo.

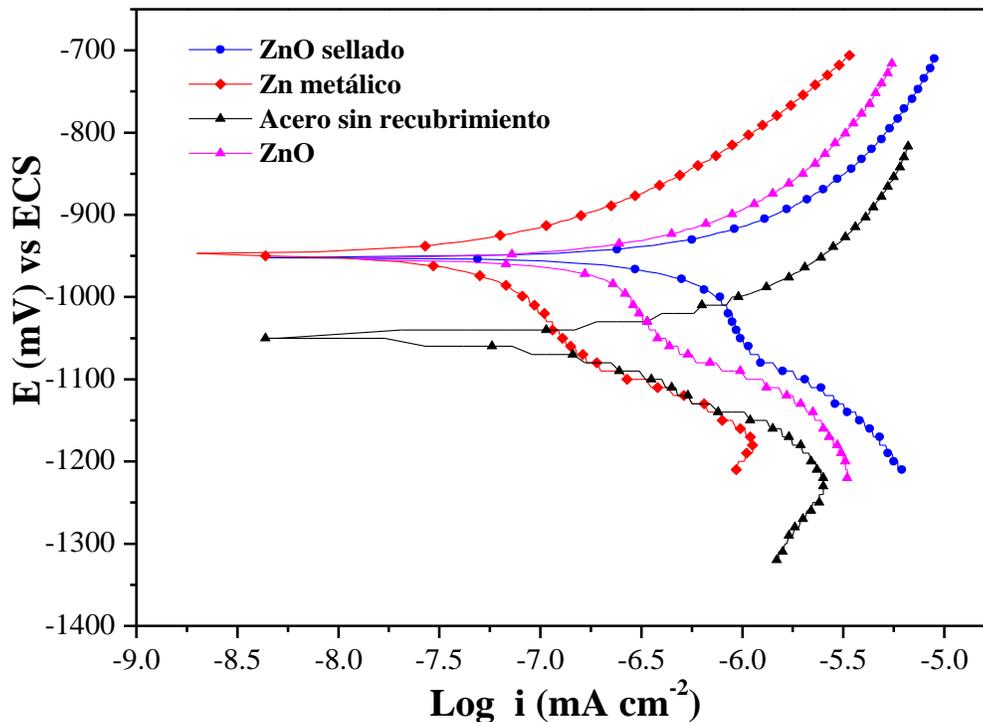


Figura 4.9. Curvas de polarización (diagrama de Tafel) correspondiente a los diferentes recubrimientos de Zn y ZnO.

Los valores de densidad de corriente de corrosión se presentan en la Tabla 4.6. El corrimiento hacia valores menos negativos en potencial y menores en densidad de corriente, indican una mayor protección del substrato cuando se utiliza este tipo de recubrimientos. Sin embargo, estos resultados aún no son satisfactorios para una aplicación comercial, debido a que tal disminución es de aproximadamente 5 veces, muy baja considerando el costo del material y proceso aplicado.

Tabla 4.6. Densidad de corriente del acero desnudo y con los diferentes recubrimientos.

Muestra	Densidad de corriente (mA cm^{-2})
Galvanizado sin recubrimiento	6.3×10^{-7}
Zn metálico	6.3×10^{-7}
ZnO	5.01×10^{-7}
ZnO sellado	1.25×10^{-7}

4.2.1.4. Medición de dureza

Por último, se analizaron las propiedades de microdureza de las muestras antes y después de los recubrimientos sintetizados con y sin flujo de oxígeno. Esta evaluación se realizó tomando como referencia la norma ASTM-384 E-1999. Cabe mencionar, que las pruebas se realizaron en cinco puntos diferentes, uno al centro y los demás a los extremos. Los resultados mostrados en la Tabla 4.7 presentan un incremento de hasta 1.5 veces (269 Vickers) en el mejor de los casos con respecto al acero galvanizado sin recubrir (180 Vickers), sin embargo, la heterogeneidad observada en el espesor causó fuertes variaciones en los valores. Incluso aunque la microdureza en algunos casos presentó valores aceptables.

Tabla 4.7. Microdureza de las películas de ZnO y Zn metálico, expresada en Vickers.

	ZnO	ZnO	Zn	Zn
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
1	236.93	177.22	205.00	209.78
2	231.26	300.00	205.00	166.08
3	311.81	279.41	205.00	258.04
4	212.33	204.59	205.00	214.43
5	353.11	300.00	205.00	167.58
Prom.	269.088	252.244	205.00	202.99

Comparando los resultados de acero galvanizado sin recubrir con los datos reportados en la literatura, 55 HVN (Hardness Vickers) y de 70 HVN [68-69], es claro que la dureza del substrato utilizado es superior, lo cual está relacionado con el tipo de procesamiento utilizado para recubrir la matriz de hierro. Por otro lado, los valores presentados indican que con este tipo de recubrimientos se incrementa de manera importante la dureza aunque esta no es uniforme en toda la superficie, probablemente debido al crecimiento irregular (espesor) de la película, mismo que fue analizado durante las mediciones de MEB. (Figura 4.10).

Finalmente, las características del recubrimiento obtenido para este sistema afectarán sin duda las propiedades de protección contra la corrosión, debido a que, un buen recubrimiento debe presentar una alta adherencia y espesor uniforme. De esta manera, con el fin de mejorar el depósito presentado en esta sección se realizaron modificaciones a los parámetros de depósito y su caracterización correspondiente;

sin embargo, los resultados obtenidos en este sistema indicaron que la síntesis es fuertemente dependiente de la distancia del sustrato (temperatura de descomposición del precursor), por lo que con este equipo y el precursor utilizado no es posible obtener un depósito uniforme sobre este tipo de sustrato metálico para una protección adecuada contra la corrosión en presencia de cloruros.

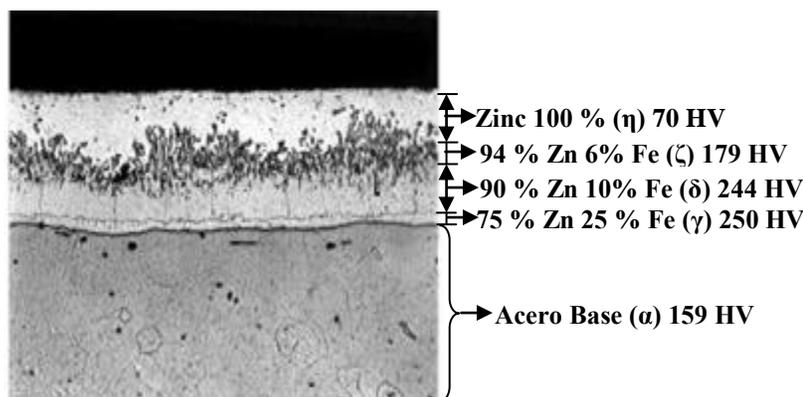


Figura 4.10. Micrografía de MEB de una sección transversal del sustrato sin recubrimiento [70].

4.2.2. Recubrimientos de MgO en acero galvanizado

4.2.2.1. Difracción de rayos-X

Los espectros de difracción para los sistemas Mg y MgO en acero galvanizado se presentan en la Figura 4.11. A partir de estos resultados se puede observar al igual que en el depósito de ZnO que el espesor del material depositado es muy delgado o poco uniforme, por lo que es imposible identificar el tipo de compuestos que se están formando sobre la superficie del sustrato. Probablemente una configuración de películas y/o reflectometría en lugar de la de polvos hubiera sido la adecuada para el análisis, sin embargo, durante la experimentación no fue posible realizar las mediciones en un equipo que tuviera estas características. La explicación de estos difractogramas está relacionado con varios factores: a) el espesor de la película es muy delgado (solo de algunos cientos de nanómetros), obteniendo una composición pequeña no detectable por el equipo, b) crecimiento de las películas no uniforme, por lo que el haz incidente puede estar interactuando con el sustrato más que con el recubrimiento obtenido. De esta manera, al igual que en el caso anterior, solo es posible observar las reflexiones correspondientes al sustrato (Fe + Zn).

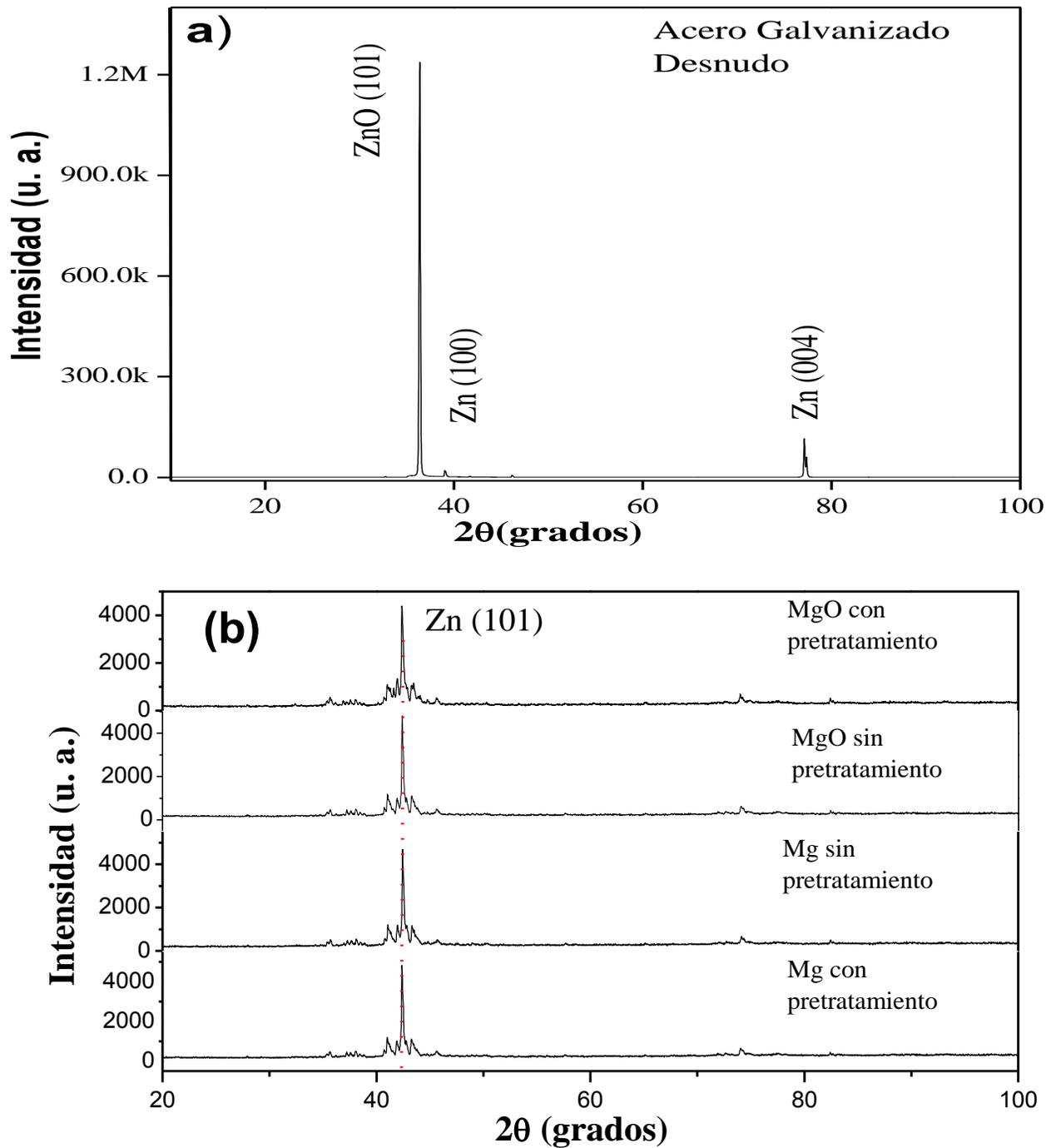


Figura 4.11. Difractogramas de a) acero galvanizado, b) de los diferentes recubrimientos de Mg y MgO.

Debido a que uno de los objetivos de este proyecto es la evaluación de estos recubrimientos con propiedades anticorrosivas a continuación se presentarán los resultados obtenidos de esta evaluación en una solución al 3.5 % en peso de NaCl.

4.2.2.2. Pruebas Electroquímicas

En la Figura 4.12 se presentan los resultados electroquímicos de los recubrimientos de MgO con y sin la aplicación de un postratamiento (sellado) como en el caso de los recubrimientos de ZnO, en una solución al 3.5 % en peso de NaCl. Como referencia se presenta nuevamente el desempeño electroquímico del acero galvanizado. En la figura, se puede observar que el acero galvanizado con recubrimiento de MgO presenta un menor valor de potencial de corrosión que el acero desnudo, lo cual puede indicar un incremento en las propiedades de protección del material. En este caso, se puede mencionar que durante los primeros 100 segundos la variación del potencial es típica de un sistema que se encuentra en un proceso de disolución activa, alcanzando a los 200 segundos de exposición una estabilidad en el potencial debido a la formación de productos de corrosión. Por su parte, las muestras evaluadas después de un tratamiento de sellado con agua presentan un desplazamiento positivo en el potencial de corrosión, así como una disminución en la velocidad de corrosión, comportamiento que está relacionado con las características de formación de la capa de óxido en la interfase de zinc aumentando el efecto de barrera.

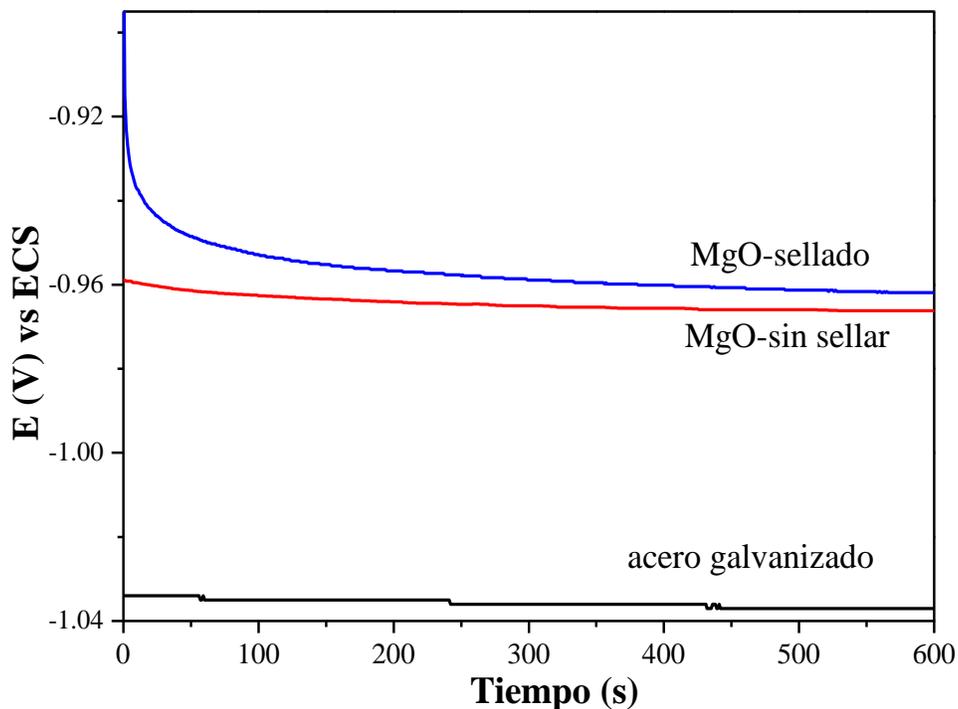


Figura 4.12. Potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo, en una solución de NaCl al 3.5% en peso, del acero galvanizado sin recubrimiento desnudo y con recubrimiento de MgO.

Esta característica también se aprecia en la Figura 4.13, donde las curvas de Tafel presentan una ligera protección al material con recubrimientos de MgO con y sin postratamiento, pero en este último es de hasta un orden de magnitud, con respecto al material sin recubrir. Como consecuencia de ello, se obtiene un desplazamiento favorable tanto en el potencial como en la corriente, lo cual podría causar un incremento en las propiedades de protección y tiempo de vida promedio del material. Sin embargo, la protección observada es aún pobre comparada con otro tipo de recubrimientos que han sido reportados. En este sentido, es necesario comentar que el magnesio es utilizado regularmente para incrementar las propiedades mecánicas en diferentes tipos de matrices o aleaciones [71], por lo que esta evaluación electroquímica solamente fue para tener una posible referencia de la inhibición de películas de magnesio en la corrosión del acero galvanizado y posteriormente combinarla con otros elementos. Pero sin duda no para proponerlas como una alternativa. En este caso, solo es necesario recordar que en la serie electromotriz el $E^{\circ}_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}$ es de -2.35 V , mientras que el de $E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ es de -0.763 V , por esta razón el Mg es regularmente utilizado como ánodo de sacrificio [71, 72]. De esta manera, este material es propuesto para adicionarlo en bajas cantidades a los recubrimientos e incrementar sus propiedades mecánicas.

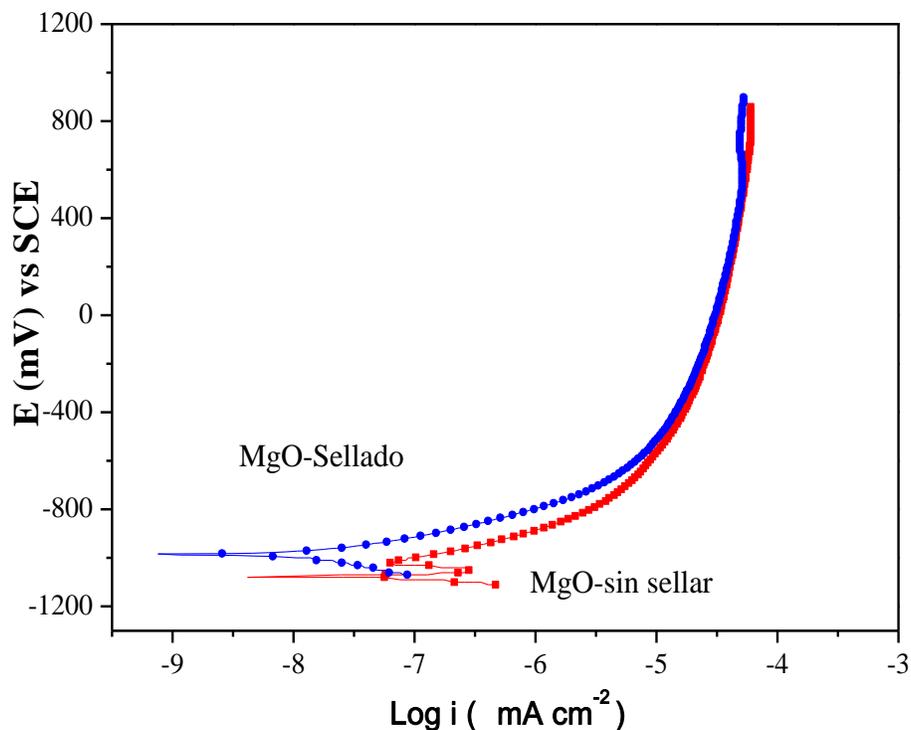


Figura 4.13. Curvas de polarización (diagrama de Tafel) de recubrimientos de MgO sellado y sin sellar.

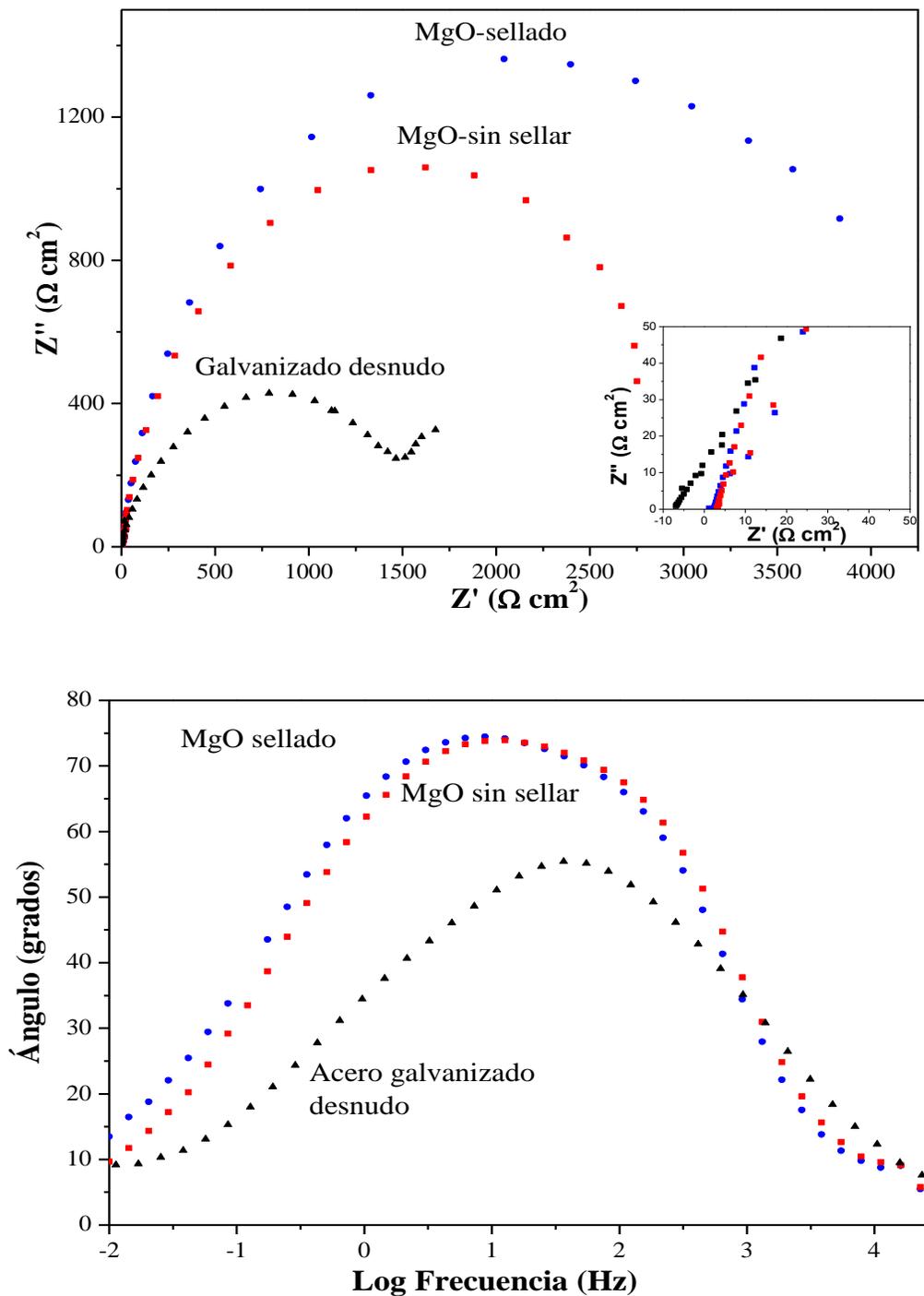


Figura 4.14. Diagramas de impedancia de Nyquist y Bode en su representación de ángulo de fase para el recubrimiento de óxido de magnesio y del acero galvanizado desnudo.

Otra manera de evaluar las propiedades de protección del material es a través de la técnica de impedancia, Figura 4.14, la cual permitió determinar las resistencias físicas involucradas en el proceso

electroquímico. A partir de esta gráfica se observa que la resistencia a la solución es de alrededor de $10 \Omega \text{ cm}^2$ para todas las muestras evaluadas, sin embargo la resistencia a la transferencia de carga es de aproximadamente 1700, 2800 y $4500 \Omega \text{ cm}^2$, para el acero galvanizado desnudo, películas de MgO sin y con postratamiento, respectivamente. El hecho de que las películas de MgO presenten una mayor resistencia es un indicador de que las propiedades podrían mejorarse cuando se adicione en bajas cantidades a los recubrimientos. En la misma figura, la representación del diagrama de Bode (asocia su representación con el nivel de protección del material) muestra un ensanchamiento desde la región de media a altas frecuencias indicando que aunque en baja cantidad incrementa ligeramente las propiedades de protección del material.

4.2.3. Recubrimientos de ZnO

Como se mencionó con anterioridad, no fue posible sintetizar todos los recubrimientos propuestos, debido a las temperaturas de descomposición del precursor o temperaturas de fusión sustrato o bien, a que algunos otros recubrimientos carecían de interés científico e industrial. De esta manera, en adelante se presentarán los resultados obtenidos para los recubrimientos sintetizados para sustratos de cuarzo, aluminio y en algunos sistemas sobre todo cuando se realiza un análisis del efecto del sustrato se discutirán también estos resultados en sustratos de vidrio.

4.2.3.1. Difracción de rayos-X

En la Figura 4.15 a-b se muestran los difractogramas del recubrimiento de ZnO sobre cuarzo y vidrio (Figura 4.15-b), donde se pueden observar las señales de los planos cristalográficos (002), (101) y (103) del ZnO, correspondientes a una estructura cristalina hexagonal (JCPDS 36-1451). Como se observa en estas Figuras, el material tiene un crecimiento preferencial en el plano (002), el cual se puede apreciar mejor cuando este recubrimiento se depósito en vidrio.

Por su parte, la Figura 4.16-a corresponde al difractograma del aluminio sin recubrir, mientras que en la Figura 4.16-b se presenta el recubrimiento de ZnO sobre el sustrato de aluminio. Estos resultados muestran que existe un crecimiento preferencial en la familia de planos (00*l*), en el plano (002), el cual está asociado con la morfología obtenida durante su crecimiento [73]. La dirección preferencial observada en estos espectros de difracción indica que independientemente del tipo de sustrato (no hay

efecto de crecimiento debido al sustrato), las películas crecerán en esta dirección. Esta familia de planos es particularmente importante porque a ella se le atribuyen las características de ópticas y eléctricas del material.

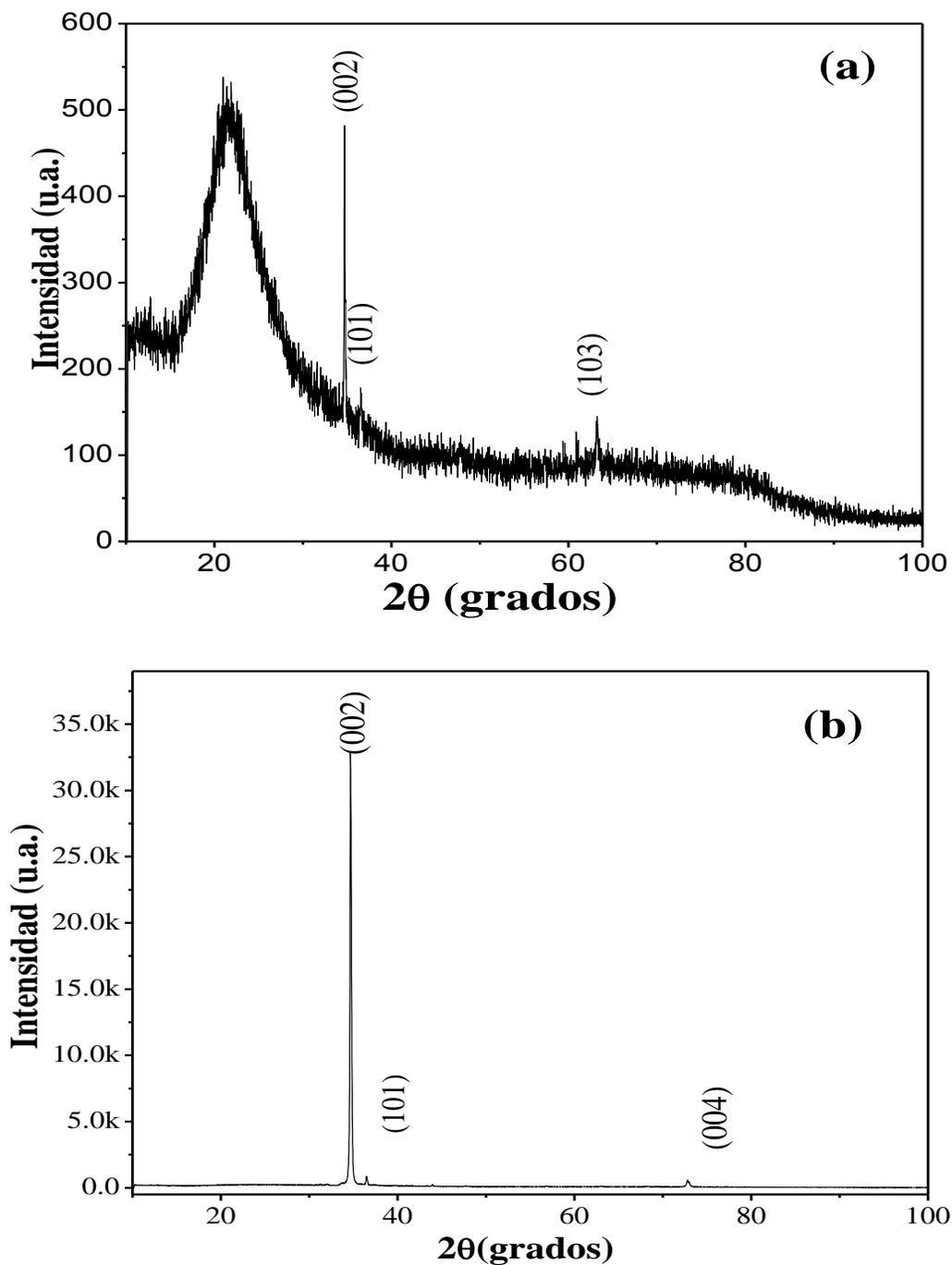


Figura 4.15. Difractogramas de películas de ZnO sobre sustrato de. (a) cuarzo y (b) vidrio.

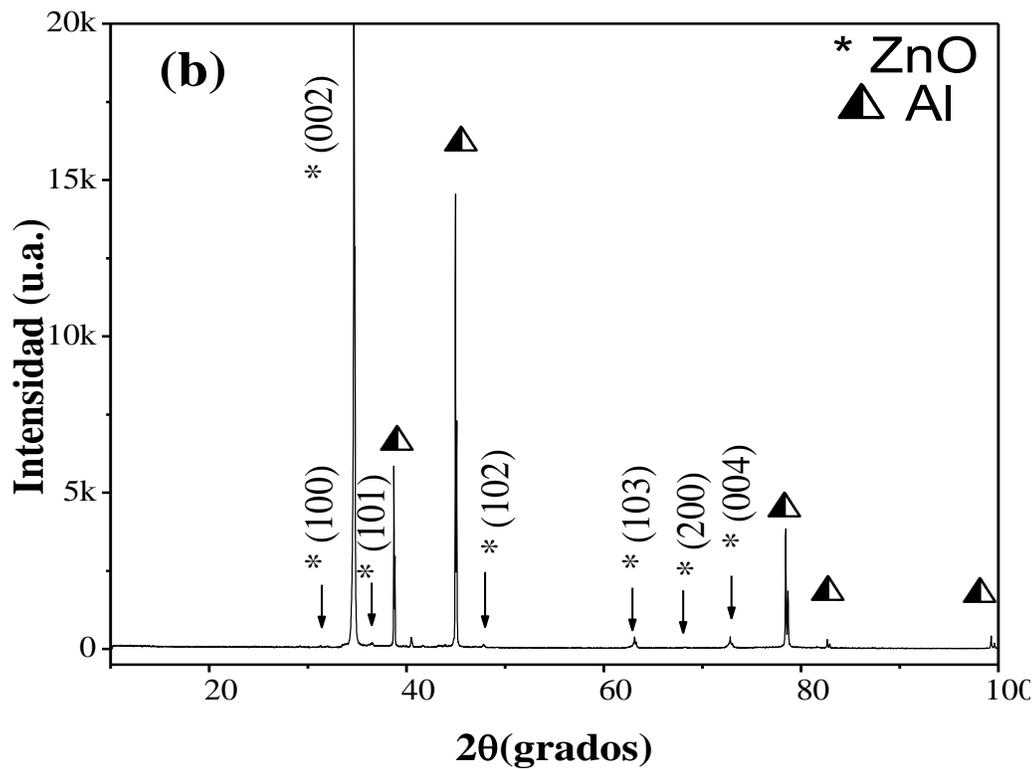
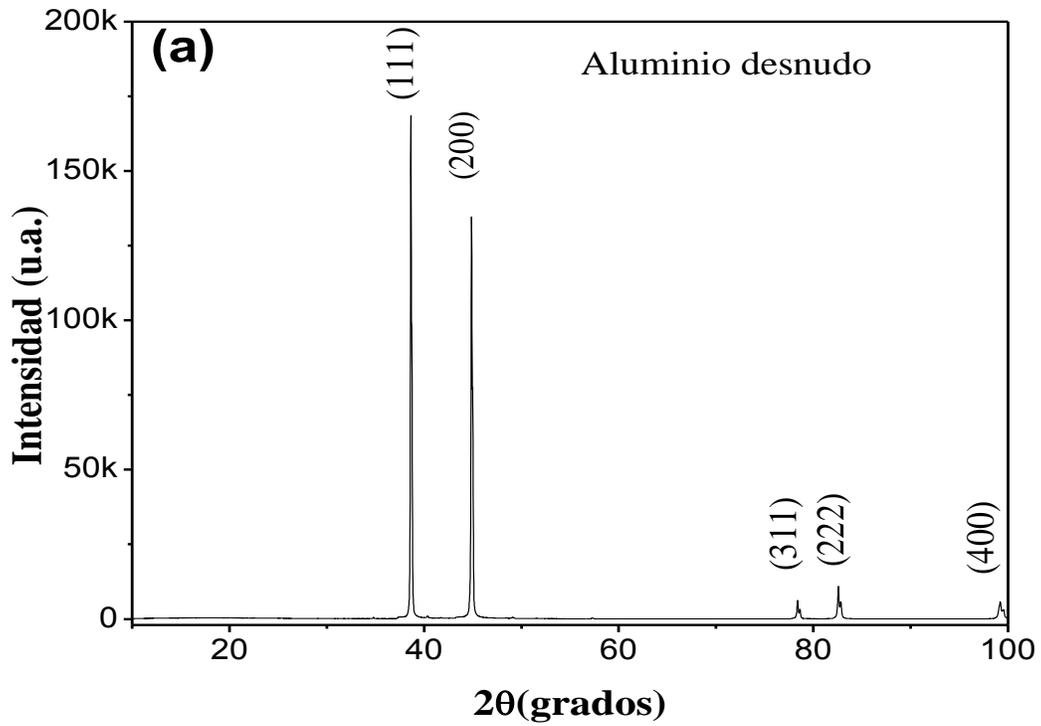


Figura 4.16. Difractogramas de: a) sustrato de aluminio comercial AA6066, b) recubrimiento de ZnO sobre el sustrato de aluminio.

4.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología y tipo de crecimiento de los recubrimientos obtenidos para el sistema ZnO en cuarzo y aluminio a diferentes magnificaciones se presenta en las Figura 4.17 a-f.

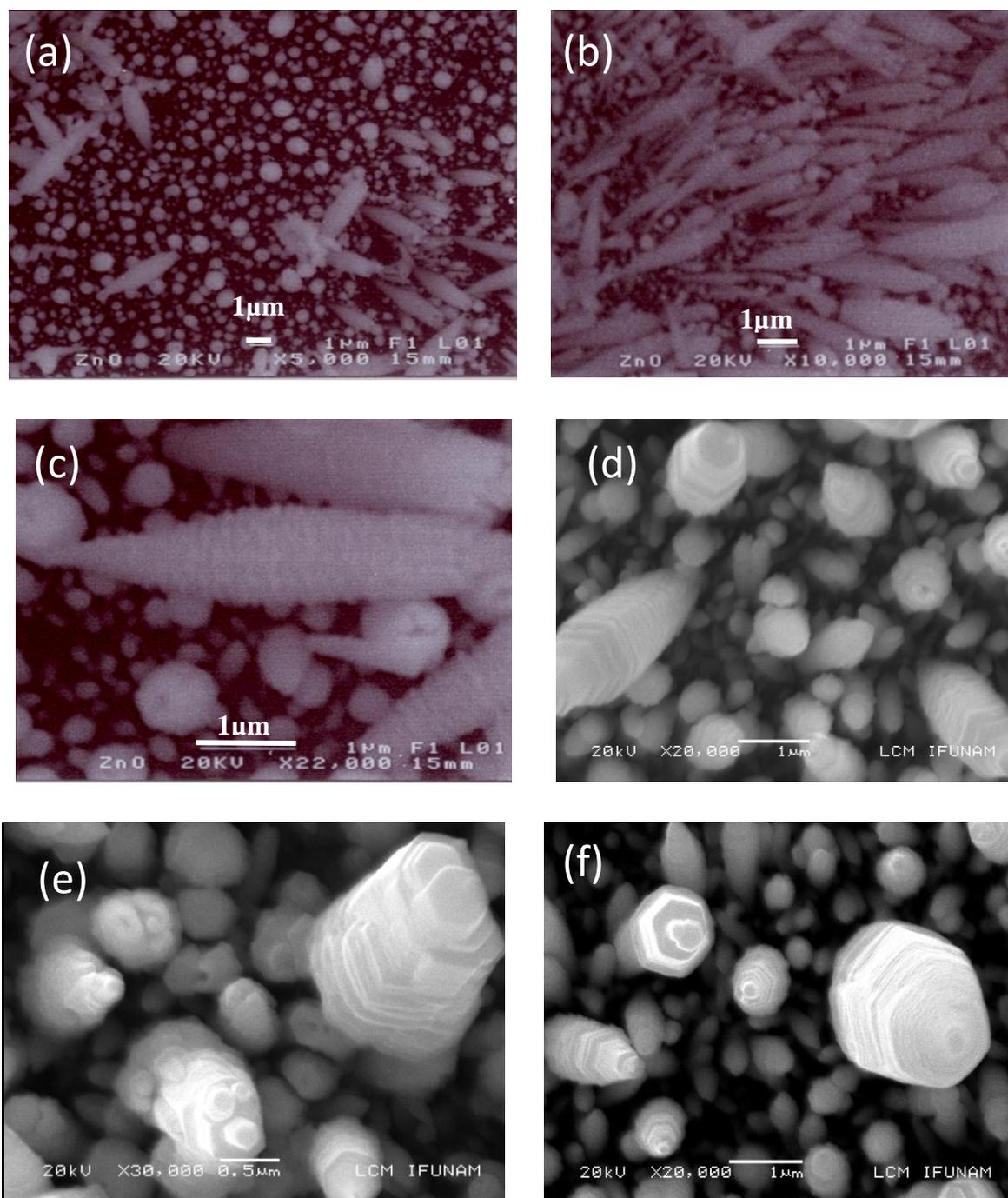


Figura 4.17. Micrografías de MEB de la película de ZnO sobre sustrato de: (a-c) cuarzo y (d-f) aluminio.

A partir de estas micrografías realizadas por MEB, se puede observar que el crecimiento es en forma de micro-varillas con longitudes que van desde 3-4 μm y 1 μm de amplitud (Figura 4.17 a), este crecimiento depende del tiempo de depósito (Figuras 4.17 b-c) por lo que es posible apreciar que algunas varillas se encuentran aún, en etapa de crecimiento. Estas microvarillas presentan una simetría de tipo hexagonal y perpendicular al sustrato en la dirección [001] y en el plano (002), correspondiente a la familia {001}. Características muy similares se pueden apreciar en el crecimiento del sustrato metálico (Figura 4.17 d-f). Por tanto, el crecimiento observado es de tipo columnar, a partir de formas hexagonales y una tendencia a la coalescencia durante el depósito; aunque el crecimiento obtenido es irregular sobre la superficie de los sustratos. Asimismo, se puede mencionar que este tipo de crecimiento no se ve afectado por el tipo de sustrato a presión atmosférica (APCVD); sin embargo, la presión de vacío si cambia las características de crecimiento como se observó (crecimiento tipo islas) cuando se depósito en acero galvanizado. Por último, el espesor de película se estimó en promedio alrededor de 6 μm .

4.2.3.3 Microscopia de fuerza atómica (MFA)

Para corroborar las observaciones realizadas mediante MEB se realizó un análisis por MFA, Figura 4.18 a-b, confirmando la simetría hexagonal de las microvarillas, lo que concuerda con los resultados obtenidos de DRX y MEB.

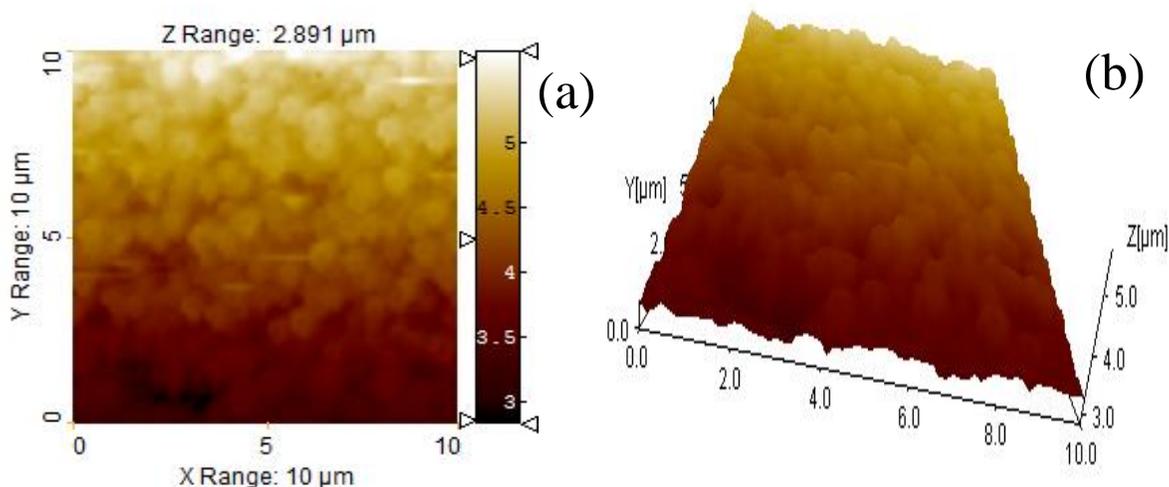


Figura 4.18. Imágenes MFA de la película de ZnO (a) Topología (b) Perfil de rugosidad.

Utilizando el procesador de imágenes Scanning Probe Image Processor (SPIP) 4.8.0., se calcularon rugosidades (promedio, Ra, y cuadrática, Rq), los resultados se muestran en la Tabla 4.8 A partir de los cuales se puede concluir que el crecimiento de las películas en forma de microvarillas es uniforme después del tiempo de depósito (90 min) lo cual se refleja en los bajos valores de rugosidad calculados.

Tabla 4.8. Rugosidades y espesor de películas obtenidos a partir del SPIP 4. 8.0.

Parámetro	Valor
Rugosidad promedio (Ra)	149.703 nm
Rugosidad cuadrática (Rq)	153.829 nm

4.2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las micrografías de transmisión y su correspondiente patrón de difracción de área selecta para este sistema, se presentan en la Figura 4.19, donde se observan nuevamente el crecimiento a partir de cristalitas hexagonales en el plano (002).

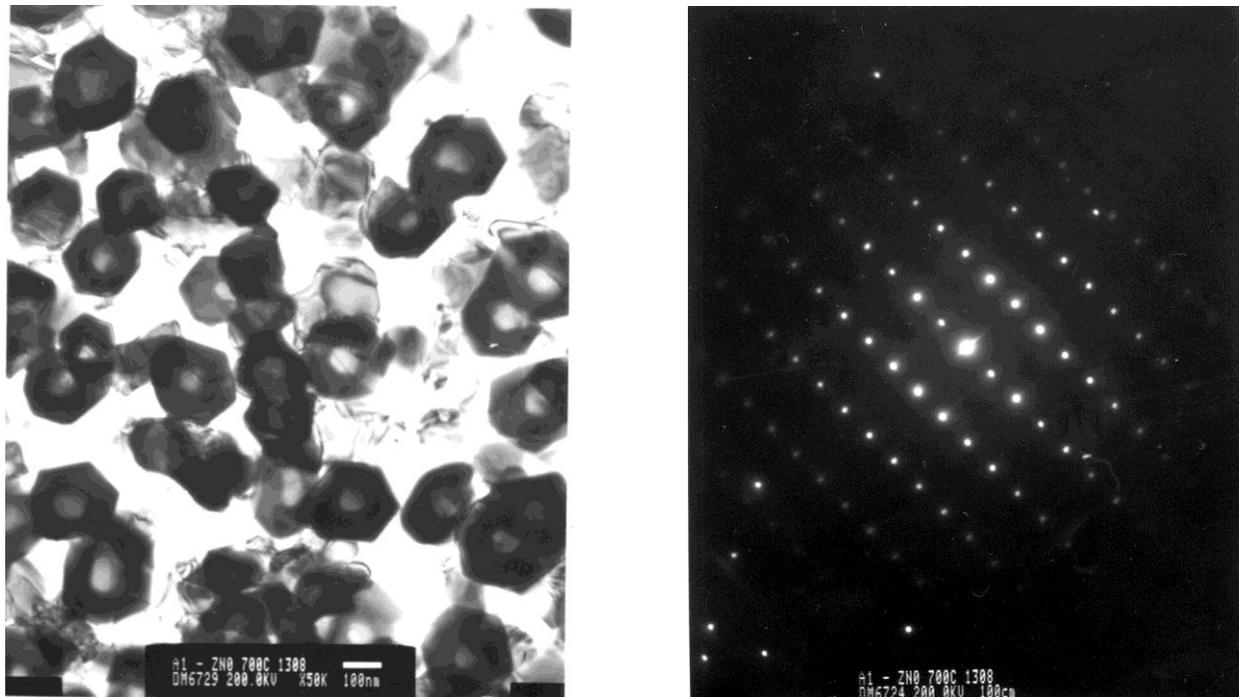


Figura 4.19. Micrografía de MET y patrón de difracción de área selecta de los recubrimientos del sistema ZnO.

Este recubrimiento sin embargo, parece ser más de tipo micrométrico que nano (tamaños desde 400 nm) como lo muestra el patrón de puntos. Por último, el cálculo de distancias inter-planares coincide con la estructura hexagonal compacta del ZnO (wurzita).

4.2.4. Recubrimientos de MgO

4.2.4.1. Difracción de rayos-X

La Figura 4.20 muestra los difractogramas del recubrimiento de MgO obtenidos en sustratos de cuarzo. En estos espectros de difracción se observan las señales de los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) del MgO, mismos que corresponden a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (JCPDS 45-0946). Asimismo se observa la señal característica del cuarzo a bajos ángulos $2\theta=25^\circ$. Para estos recubrimientos aparentemente no existe un crecimiento preferencial, por lo que la reflexión más intensa se encuentra en el plano (200).

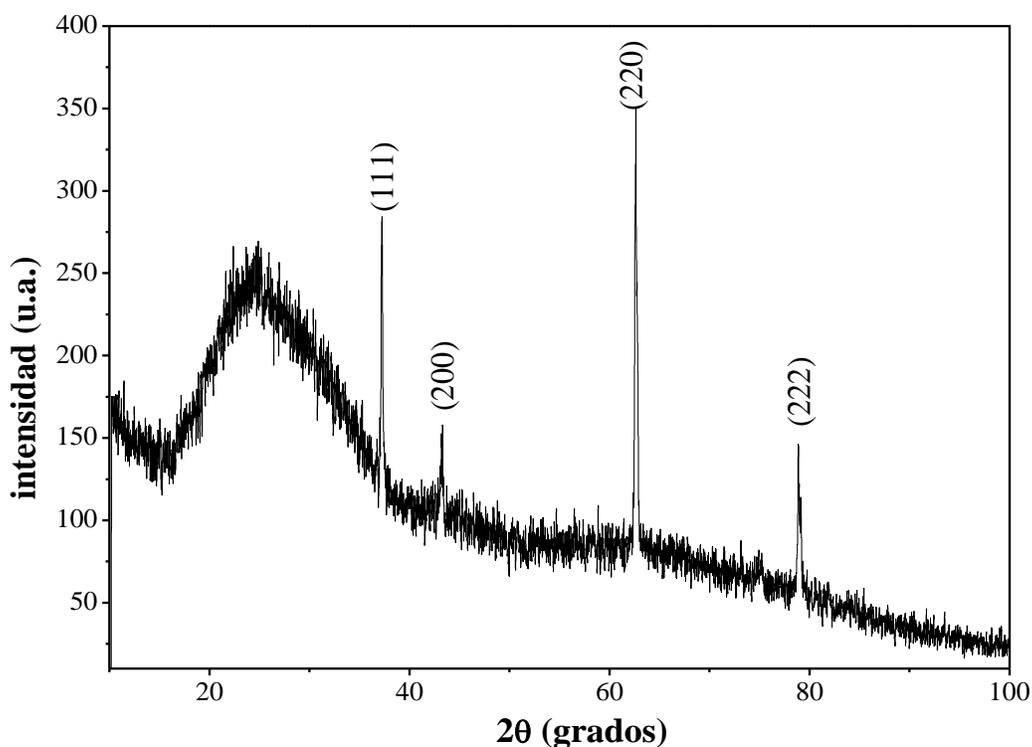


Figura 4.20. Difractogramas de recubrimiento de MgO sobre el sustrato de cuarzo.

Por otro lado, el análisis de difracción de rayos-X para los recubrimientos de este sistema en sustratos metálicos se muestra en la Figura 4.21. En estos espectros se observan las mismas señales que las obtenidas en el sustrato de cuarzo, además se aprecia una reflexión de baja intensidad en el plano (311), lo cual puede indicar que el tipo de sustrato no influye de manera importante en el crecimiento de las películas. Asimismo, se pueden observar las señales características de aluminio metálico provenientes del sustrato. Debido a la profundidad de la interacción de los electrones que se realiza en esta técnica, no se aprecia la señal característica de la alúmina la cual se forma durante la oxidación en la superficie del metal.

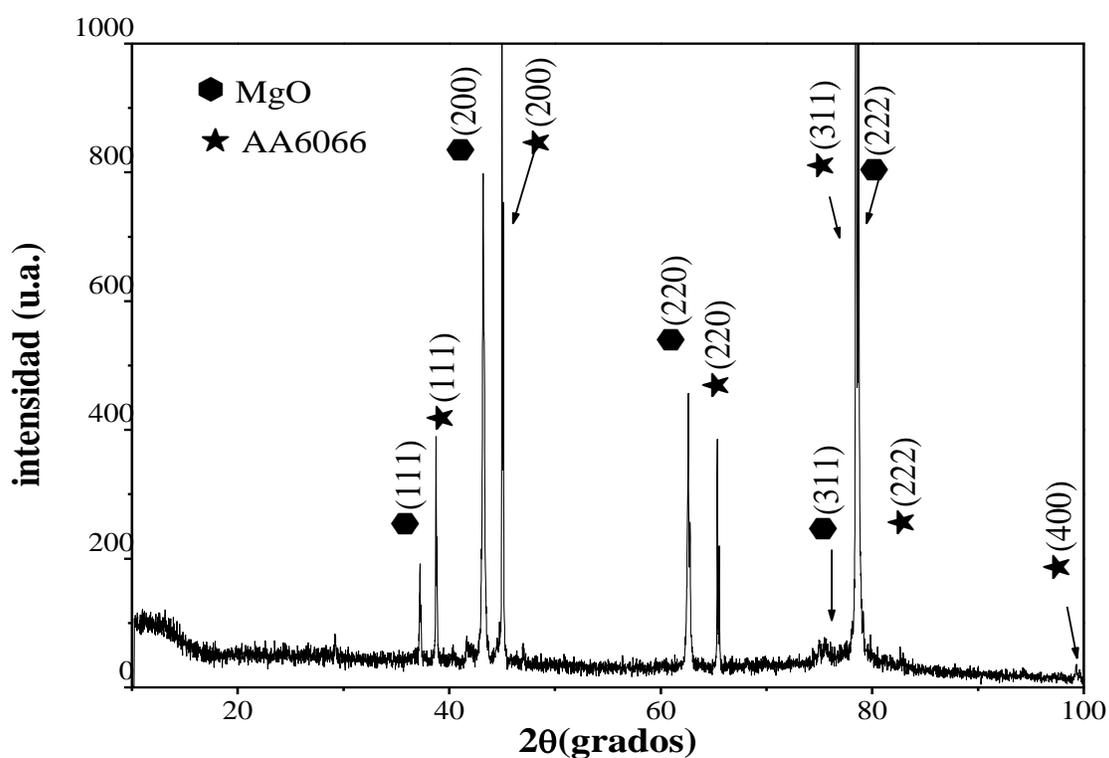


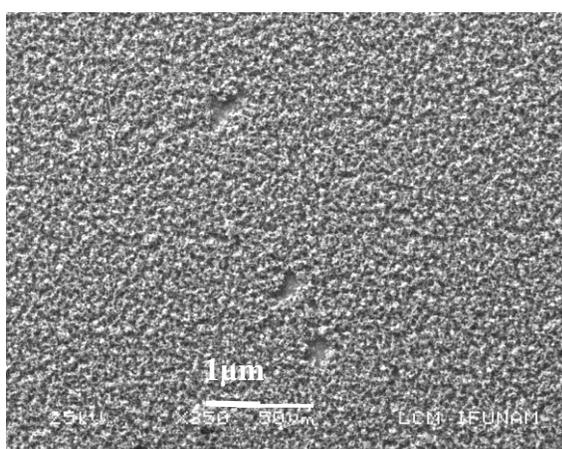
Figura 4.21. Difractogramas de recubrimiento de MgO sobre el sustrato de aluminio.

A fin de determinar la morfología de los materiales y determinar la influencia del sustrato a continuación se presentan los resultados obtenidos por otras técnicas de caracterización.

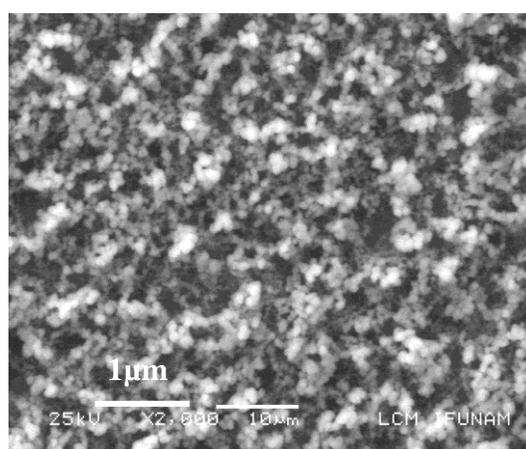
4.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.22 - 2.23 se muestran las micrográficas de MEB a diferentes magnificaciones para este tipo de recubrimiento; el presentar las micrográficas a diferentes aumentos permite observar claramente la

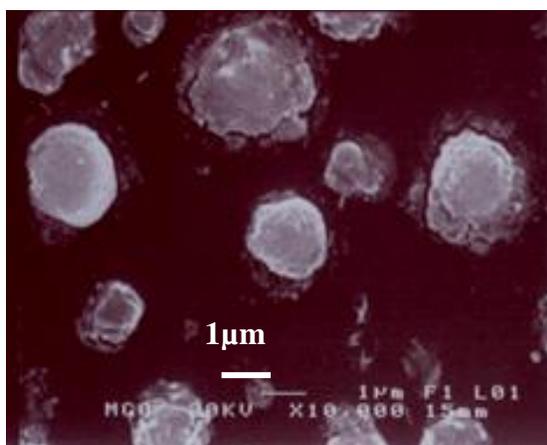
morfología a partir de la cual están creciendo los recubrimientos. En primera instancia se puede comentar que el sustrato está totalmente recubierto por partículas semiesféricas de un tamaño aproximado de una micra (Figura 4.22 a-b) y posteriormente crecen formando aglomerados de hasta 2 μm Figura 4.22 c-d) y finalmente, se presenta un crecimiento tipo columnas. Las Figuras 4.23 a-b fueron intencionalmente evaluadas en áreas con partículas dispersas (partes laterales de la muestra). Los aglomerados finales en estas muestras son muy grandes incluso superiores a 5 μm . En estos casos se observa claramente un crecimiento columnar con terminaciones angulares y diferentes ramificaciones de columnas las cuales aparentemente crecen a partir de las partículas semiesféricas.



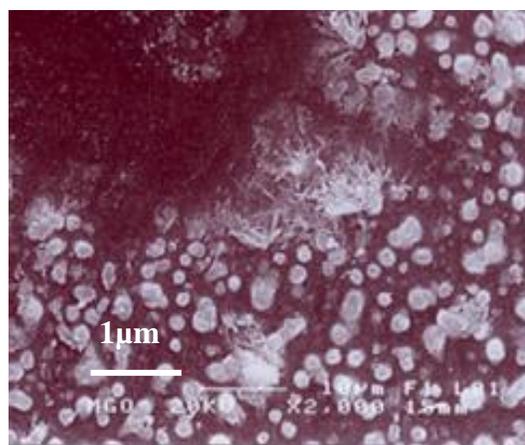
(a)



(b)

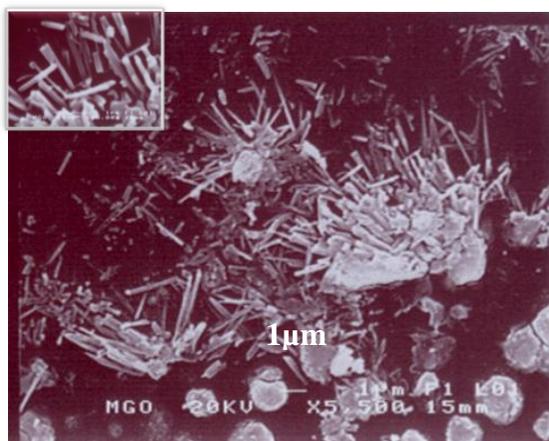


(c)

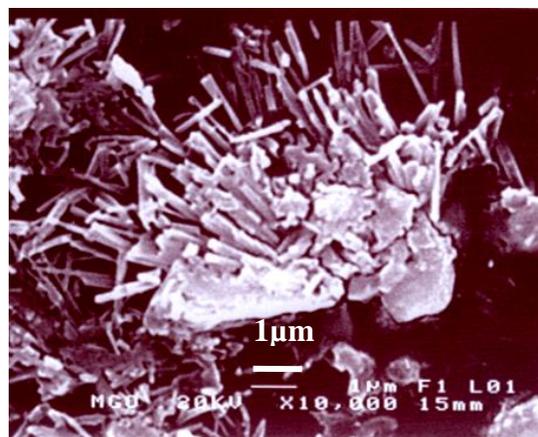


(d)

Figura 4.22. Micrografías de MEB de la película de MgO sobre sustrato de cuarzo, con magnificaciones de: (a) 250x, (b) 2000x, (c) 10000x y (d) 2000x.



(a)



(b)

Figura 4.23. Micrografías de MEB de la película de MgO sobre sustrato de cuarzo a 5500x (a) y 10000x (b).

Por otro lado, las micrografías de MEB del recubrimiento de MgO sobre sustratos metálicos es presentado en la Figura 4.24. En estas micrografías nuevamente se presenta un recubrimiento uniforme sobre la superficie del sustrato. Con una mayor magnificación, se puede observar una morfología totalmente diferente a la presentada en sustratos de cuarzo. Esta morfología esta compuestas por un crecimiento aparentemente columnar tipo faceta (en forma de tornillo) en donde se pueden apreciar los límites de grano del recubrimiento. Manin y col. presentan una morfología muy similar en depósitos de CVD sobre sustratos de silicio. Esta morfología se menciona es típica en sustratos metálicos (partículas columnares con terminación facetada) [74].

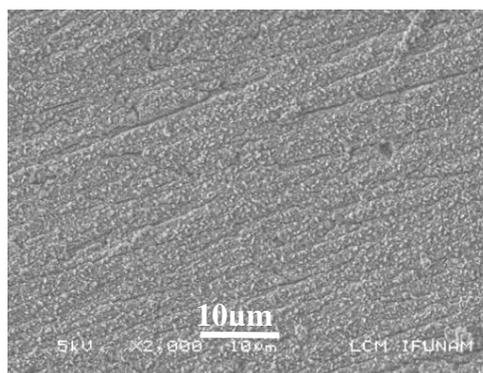
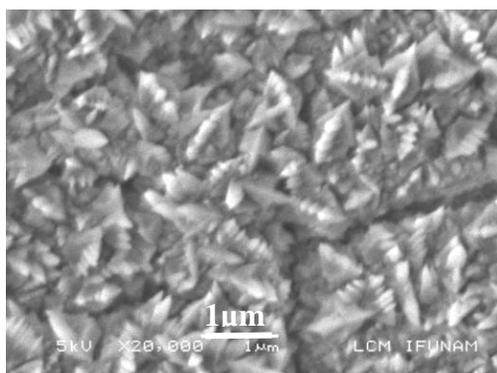


Figura 4.24. Micrografías de MEB de la película de MgO sobre sustrato de aluminio AA6066.

De MEB observamos cambios importantes en la morfología, que nos ayudan a concluir que los cambios en intensidad observadas por DRX indican una influencia del sustrato en el crecimiento de este tipo de

materiales. En este sentido, la modulación de la morfología por esta técnica con las condiciones de depósito y sustrato puede resultar atractivo para recubrimientos buffer en películas superconductoras a alta temperatura de curie (T_c), películas piezoeléctricas, películas protectoras de dieléctricos y películas ferroeléctricas [75-76].

4.2.4.3. Microscopía de fuerza atómica

Para corroborar la morfología obtenida por MEB, a continuación se presentan las micrografías de MFA de las películas de MgO crecidas sobre cuarzo (Figura 4.25). En este análisis se observa que aunque las partículas cubren totalmente el sustrato, éste no es uniforme la superficie, incluso se pueden observar algunos poros superficiales. Las partículas que forman al recubrimiento presentan un tamaño de aproximado de 1μ , lo cual concuerda con las micrografías presentadas en MEB.

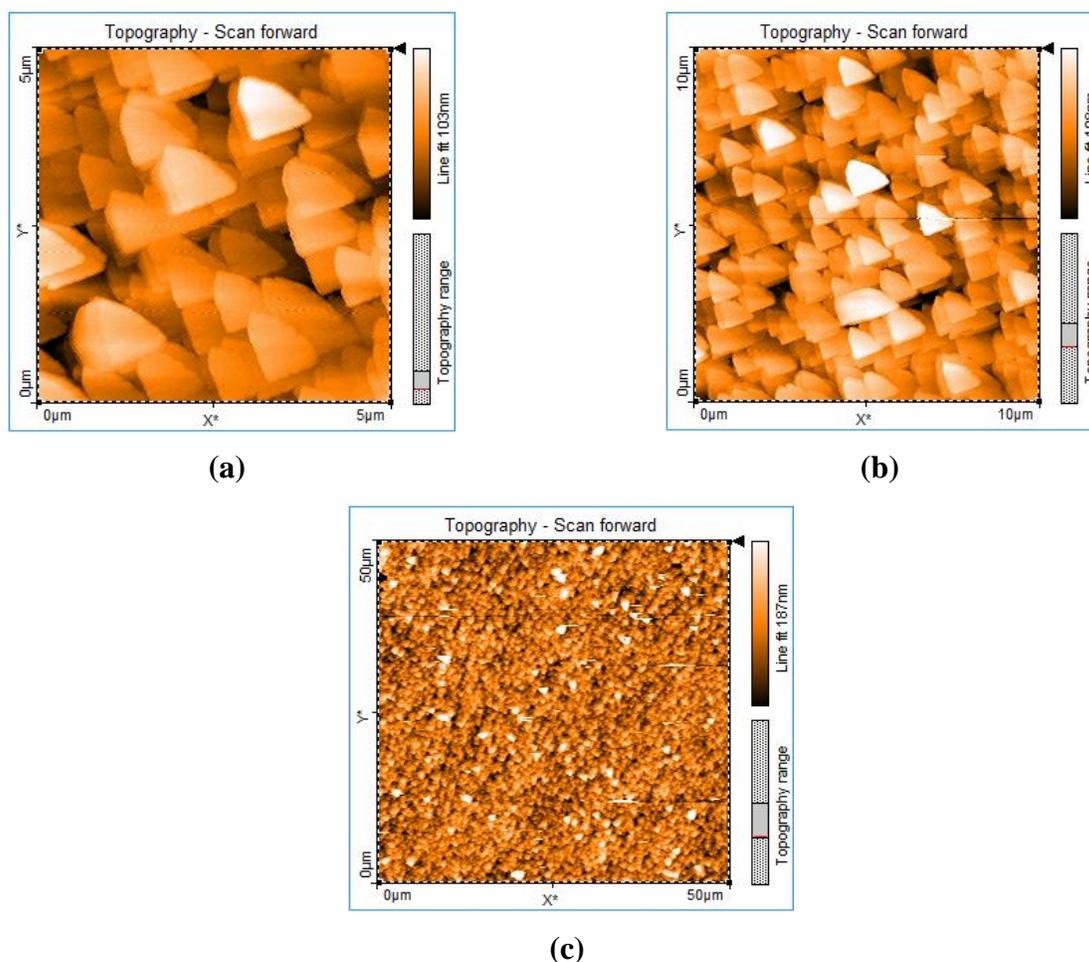


Figura 4.25. Imágenes MFA de la película de MgO en cuarzo, con áreas de: (a) 5 x 5 μm , (b) 10 x 10 μm y (c) 50 x 50 μm .

El cálculo de los valores de rugosidad en diferentes puntos de los recubrimientos en cuarzo no varía considerablemente si se estandariza el área utilizada, lo cual nos indica que existe cierta homogeneidad de crecimiento (Tabla 4.9).

Tabla 4.9. Rugosidades de películas obtenidas a partir del Nanosurf Easyscan 2.

Parámetro	(a)	(b)	(c)
Área	2.52 nm ²	10.08 nm ²	2.52 nm ²
Ra	13.989 nm	16.343 nm	27.517 nm
Rq	17.612 nm	22.489 nm	38.446 nm

Por su parte la superficie se observa el relieve con domos redondeados y un crecimiento en láminas, aunque esto ciertamente no es muy claro en este análisis (Figura 4.26 - 4.27). Sin embargo, lo que sí se puede mencionar es que existe una clara influencia por el tipo de substrato utilizado durante la síntesis. El tamaño de partícula es muy variado ya que se aprecian partículas desde $\sim 0.5 \mu\text{m}$ hasta $\sim 5 \mu\text{m}$.

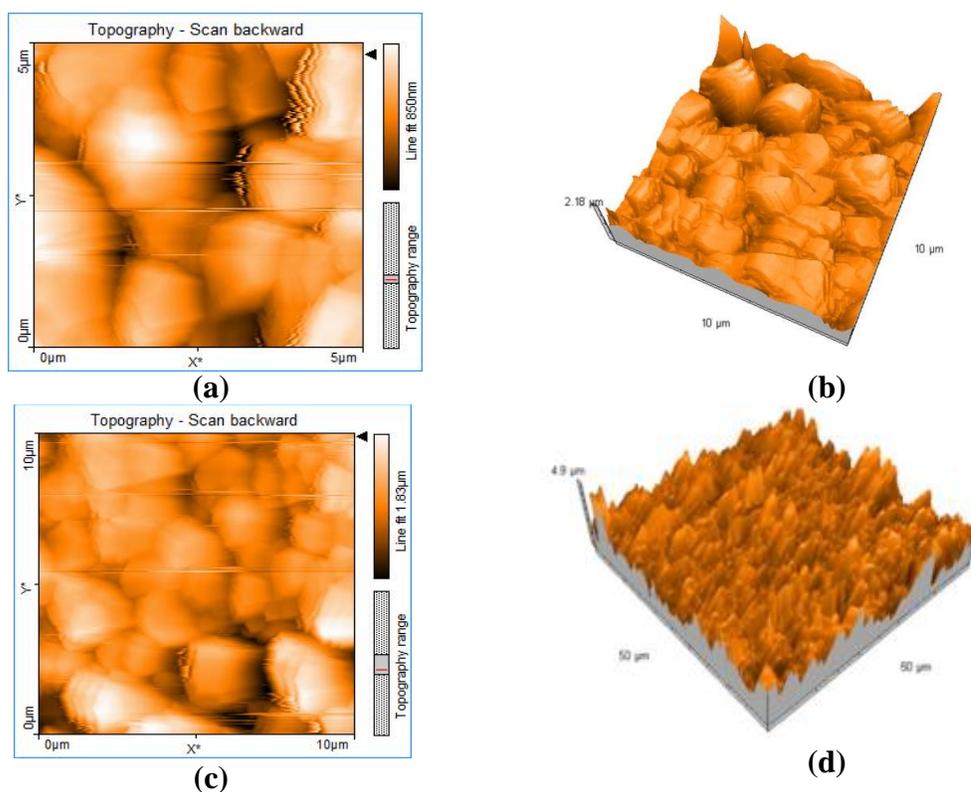


Figura 4.26. Imágenes MFA de la película de MgO en aluminio AA6066, con áreas de: (a) 5 x 5 μm , (b-d) 10 x 10 μm .

La alta uniformidad observada en la superficie (Figuras en 3D) produce un incremento importante en la rugosidad de la película comparada con el crecimiento en cuarzo (Tabla 4.10).

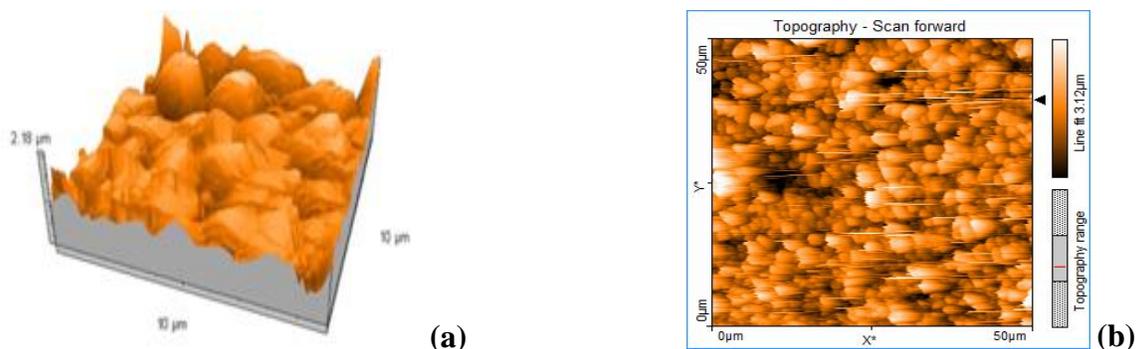


Figura 4.27. Imágenes MFA de la película de MgO en aluminio AA6066.

De esta manera, el tipo de crecimiento influenciado por el recubrimiento (columnar en forma de domo y columnar facetada) causa un importante incremento en la rugosidad de la película. H. O. Pierson [77] ha presentado el crecimiento de una película a partir de CVD el cual menciona puede clasificarse en tres tipos principales (Figura 4.28): A) estructura columnar con una terminación en forma de domo, B) estructura columnar pero con terminación facetada y angular, C) consiste en finos granos equidistantes, por lo que el crecimiento observado en MEB y MFA para los substratos evaluados se encuentra dentro de esta clasificación.

Tabla 4.10. Rugosidades de las películas obtenidas a partir del Nanosurf Easyscan 2.

Parámetro	4.26 (a)	4.26 (c)	4.27 (b)
Área	2.52 nm ²	10.08 nm ²	2.52 nm ²
Ra	139.03 nm	242.23 nm	421.92 nm
Rq	169.53 nm	310.16 nm	538 nm

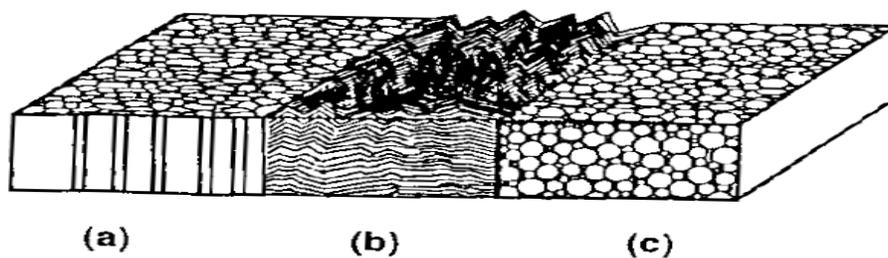


Figura 4.28. Esquema de los tipos de estructura obtenidas a partir de CVD.

4.2.5. Recubrimientos de CeO_2

4.2.5.1. Difracción de rayos-X

La Figura 4.29 - 4.30 muestra los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las películas de CeO_2 . Del análisis realizado, se detectaron señales características provenientes de un óxido de cerio no estequiométrico ($\text{CeO}_{1.695}$); este óxido presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (JCPDS 010898429). En las películas crecidas sobre vidrio se observa un crecimiento en la reflexión (123), y en menor intensidad, los planos (222), (440), (611), (046), (642) y (664) (Figura 4.29-a). Se puede considerar que existe un crecimiento de tipo preferencial en la reflexión (123) tiene porque en la carta JCPDS 010898429, la señal de mayor intensidad se presenta en el plano (222), mientras que el plano (123) tiene una intensidad de 6. Por otro lado, los recubrimientos depositadas en cuarzo, solamente aparecen las señales de los planos: (400) y (800), con un aparente crecimiento preferencial en el plano (400) (Figura 4.30).

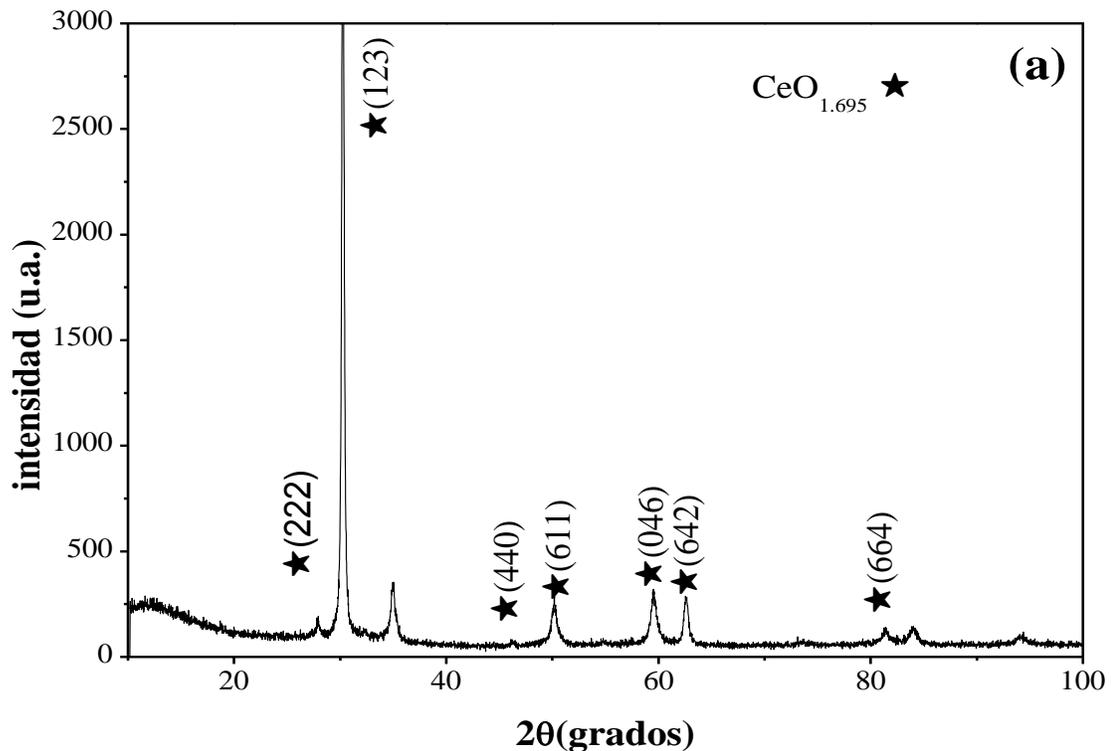


Figura 4.29. Difractogramas de los recubrimientos de óxido de cerio no estequiométrico (CeO_{2-x}) sobre sustrato de vidrio.

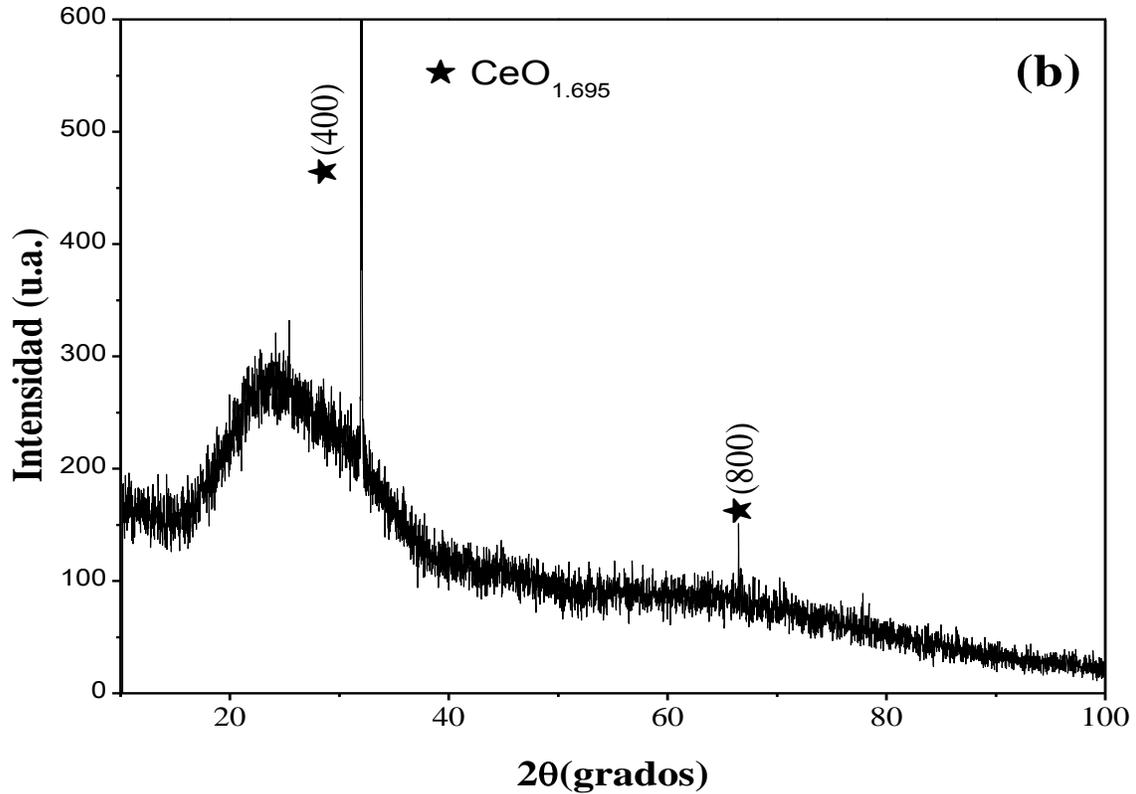


Figura 4.30. Difractogramas del recubrimiento de óxido de cerio no estequiométrico sobre cuarzo.

Por su parte, los recubrimientos sintetizados en sustratos metálicos se presentan en la Figura 4.31. En estos difractogramas se puede observar que el recubrimiento presenta una mezcla de óxidos de cerio estequiométrico de CeO_2 (JCPDS 010714199), Ce_2O_3 (JCPDS 010741145) y no estequiométrico $\text{CeO}_{1.695}$ (JCPDS010898429) con estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras, hexagonal y cúbica centrada en el cuerpo, respectivamente. De esta manera, es clara la dependencia del tipo de estructura con el sustrato utilizado, incluso cuando se comparan las señales en vidrio y/o cuarzo. Z. Lu y col. [78] sintetizaron películas por la técnica de MOCVD encontrando que la estructura varía de acuerdo con los parámetros del proceso y la temperatura del sustrato en donde se pueden presentar desde superficies rugosas hasta lisas, dependiendo de las condiciones de depósito; sin embargo aquí se demuestra que la estructura también puede ser modificada de acuerdo al tipo de sustrato utilizado.

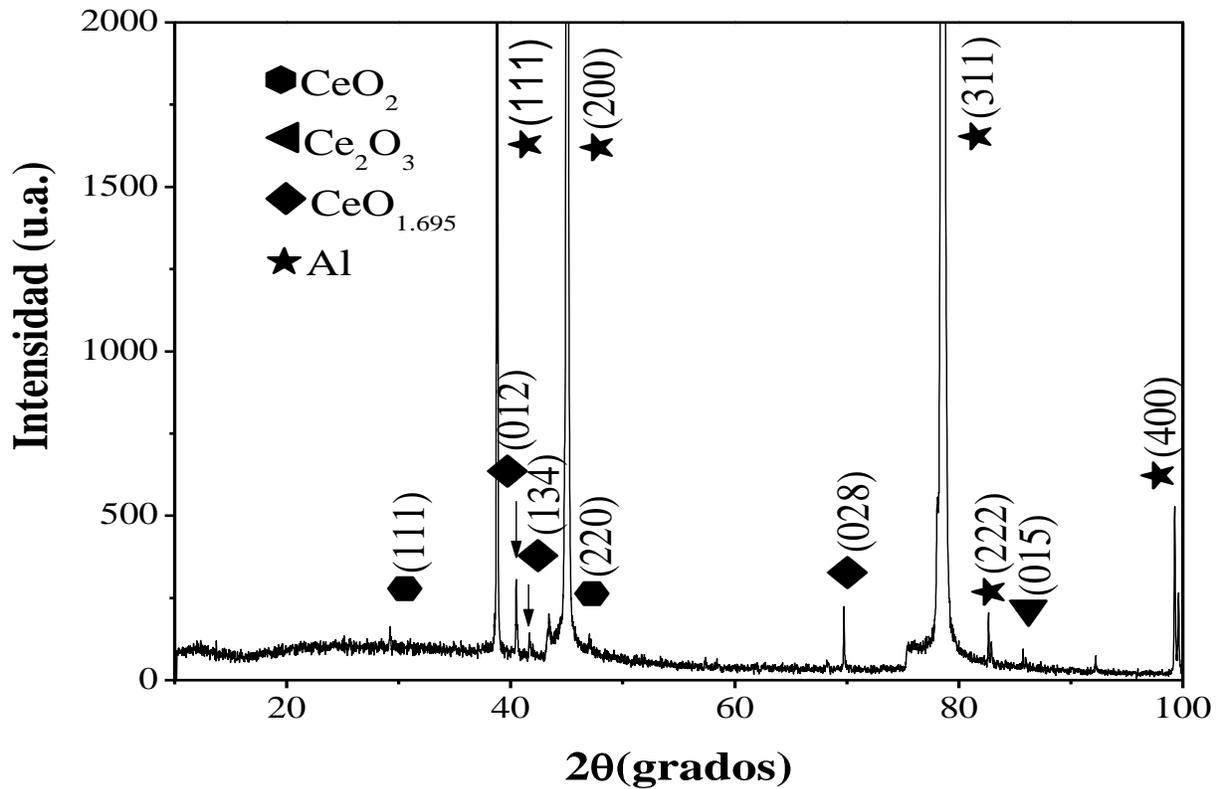
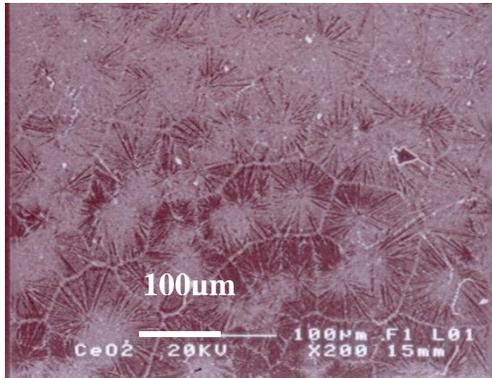


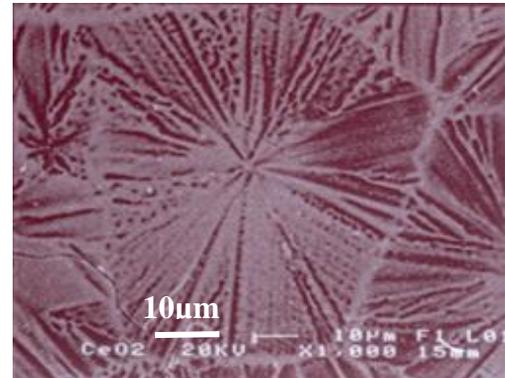
Figura 4.31.. Difractograma del recubrimiento de óxido de cerio sobre el sustrato de aluminio AA6066.

4.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido

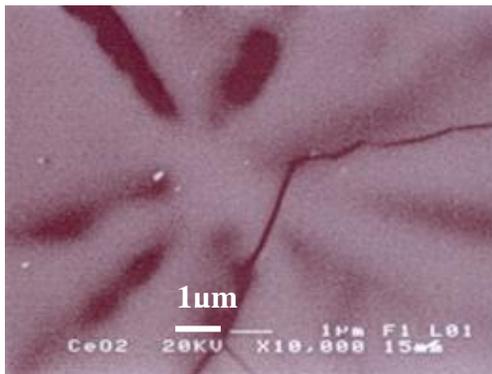
Las micrografías sintetizadas sobre sustratos de cuarzo y metálicos a diferentes magnificaciones se presentan en las Figuras 4.32 y 4.33, respectivamente. En el caso de los recubrimientos de cuarzo (Figura 4.32) se presentan recubrimientos compactos y densos con una forma parecida a “una estrella de mar”, precisamente y con el fin de realizar una comparación se presenta una fotografía de una estrella de mar en el inciso (e). Adicionalmente, las micrografías presentan una simetría de grano en forma poligonal predominando la pentagonal y un tamaño de grano de $\sim 50 \mu\text{m}$ - $70 \mu\text{m}$. Esta estructura no ha sido reportada previamente, por lo que se recomienda realizar trabajos posteriores que profundicen a detalle sobre sus posibles aplicaciones y propiedades.



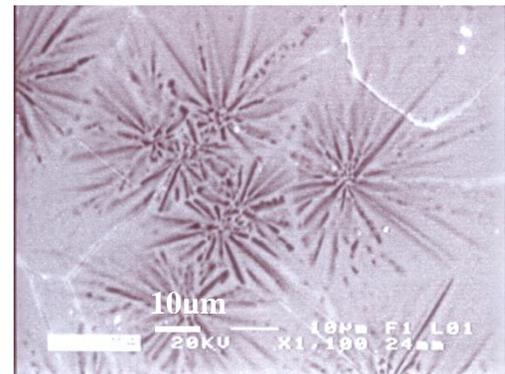
(a)



(b)



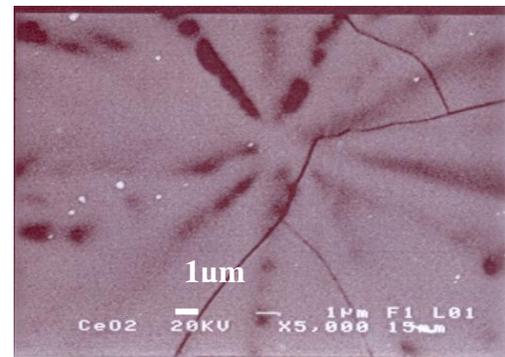
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.32. Micrografías de MEB de la película de óxido de cerio sobre sustrato de cuarzo (a-d y f), (e) imagen de una estrella de mar, la cual ejemplifica la morfología de este recubrimiento.

Por otro lado, la Figura 4.33 muestra una morfología muy diferente en los sustratos metálicos. En este caso las partículas que conforman la película son muy uniformes de tamaños alrededor de unos ~ 100 nm. Las discrepancias en ambos sustratos pueden ser atribuidas a las diferencias en el mecanismo de nucleación y crecimiento entre un sustrato cristalino y poroso (amorfo) como se ha reportado previamente por otros autores [79]. De hecho, el cuarzo parece tener sitios más propicios para a

nucleación del recubrimiento que en el caso del aluminio; probablemente esto explique la densificación y compactación de la película observada en sustratos de cuarzo.

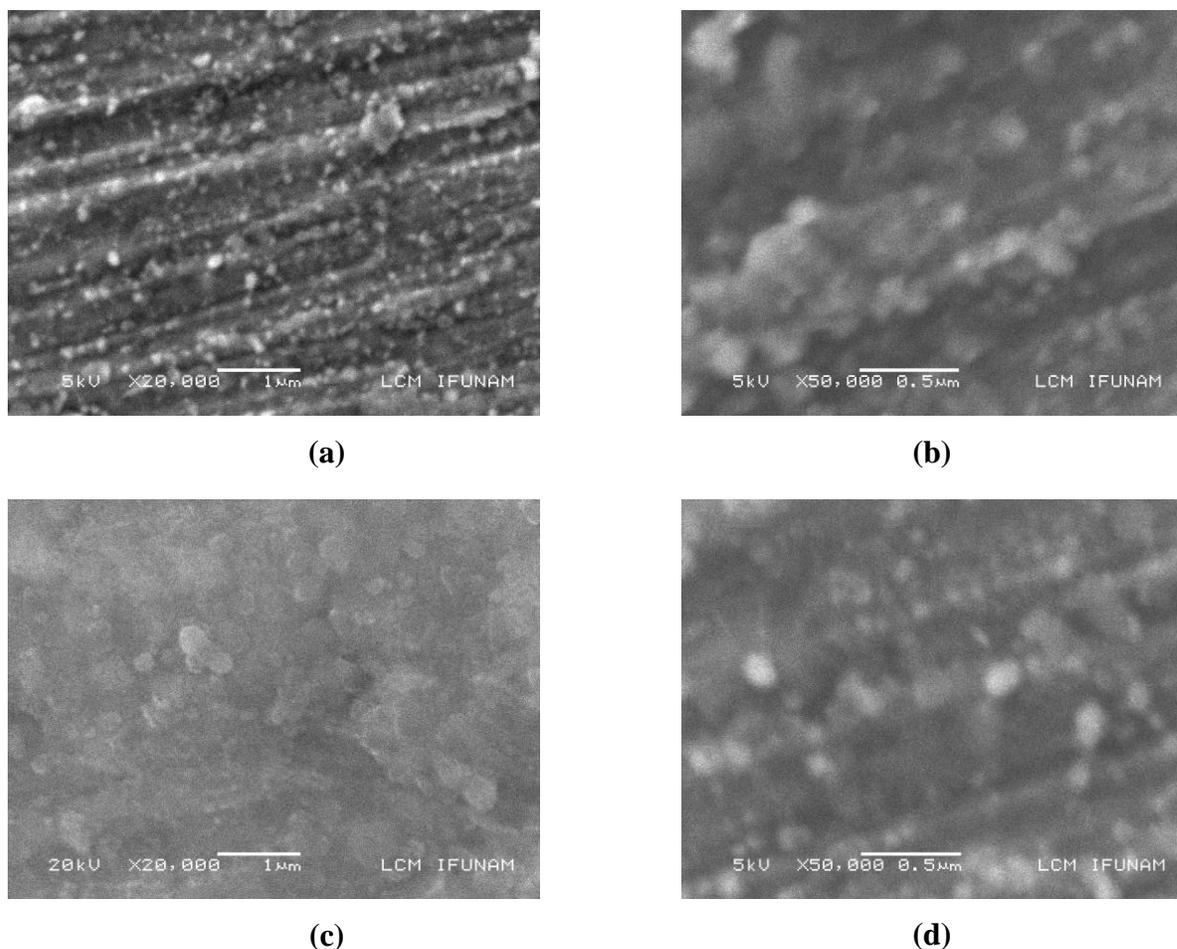


Figura 4.33. Micrografías de MEB de la película de óxido de cerio sobre sustrato de aluminio AA6066, a diferentes magnificaciones: (a y c) 20000x y (b y d) 50000x, y corriente (20 y 5 kV) para observar con mejor resolución las muestras semiconductoras.

4.2.5.3. Microscopía de fuerza atómica

Para observar a detalle la superficie en la Figura 4.34 (a-f) se observan las micrografías de MFA de las películas sobre cuarzo. En estas micrografías se observa de nueva cuenta granos poligonales con la forma interna de “estrellas de mar”, pero principalmente la forma de pentágono mismas que fueron observadas previamente (Figura 4.32). Las imágenes de MFA también muestran que la forma del grano de CeO_2 proviene de placas compactas traslapadas. Como consecuencia de ello, los valores de rugosidad calculados (Tabla 4.11) son bajos comparados con las analizadas previamente. Estos valores se

presentan para diferentes áreas de las películas y el promedio estandarizado es alrededor 33 nm por cada $\sim 2.5 \text{ nm}^2$.

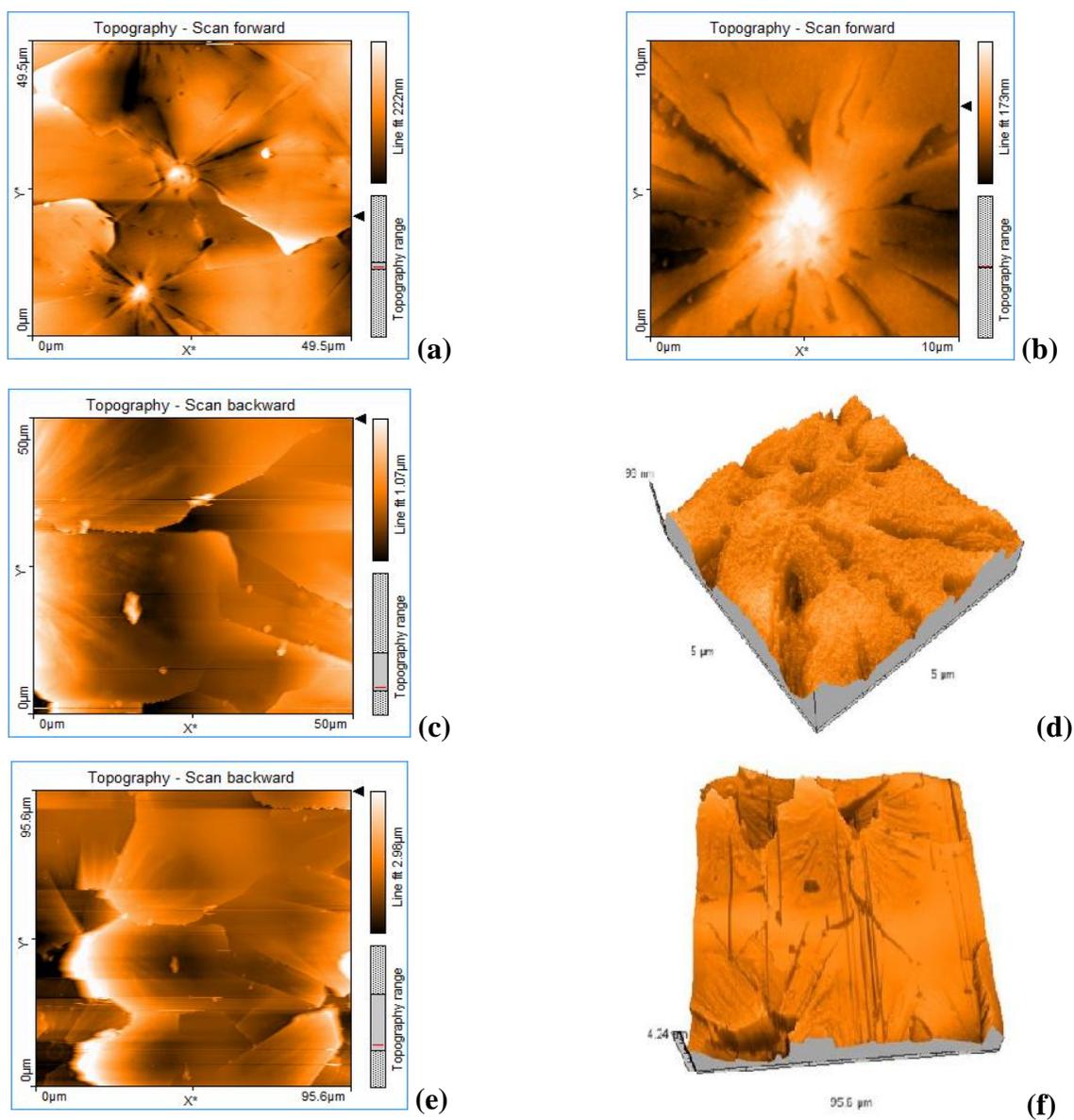


Figura 4.34. Micrografías de MFA de la película de óxido de cerio sobre substrato de cuarzo.

Tabla 4.11. Rugosidades de películas CeO_2 en cuarzo, a partir del Nanosurf Easyscan 2.

Parámetro	(a)	(b)	(c)	(e)
Área	2.472 nm^2	10.08 nm^2	2.52 nm^2	9.21 nm^2
Ra	33.003 nm	22.008 nm	158.29 nm	379.85 nm
Rq	43.24 nm	31.053 nm	199.39 nm	543.04 nm

Por otro lado, en los depósitos sobre el de aluminio AA6066, se observa un crecimiento columnar, con una terminación en forma de nódulos, mismos que recubren en su totalidad la superficie del sustrato (Figura 4.35). Las rugosidades en este caso se incrementan de manera importante hasta 100 nm por cada $\sim 2.5 \text{ nm}^2$ comparada con el sustrato de cuarzo, los resultados se presentan en la Tabla 4.12.

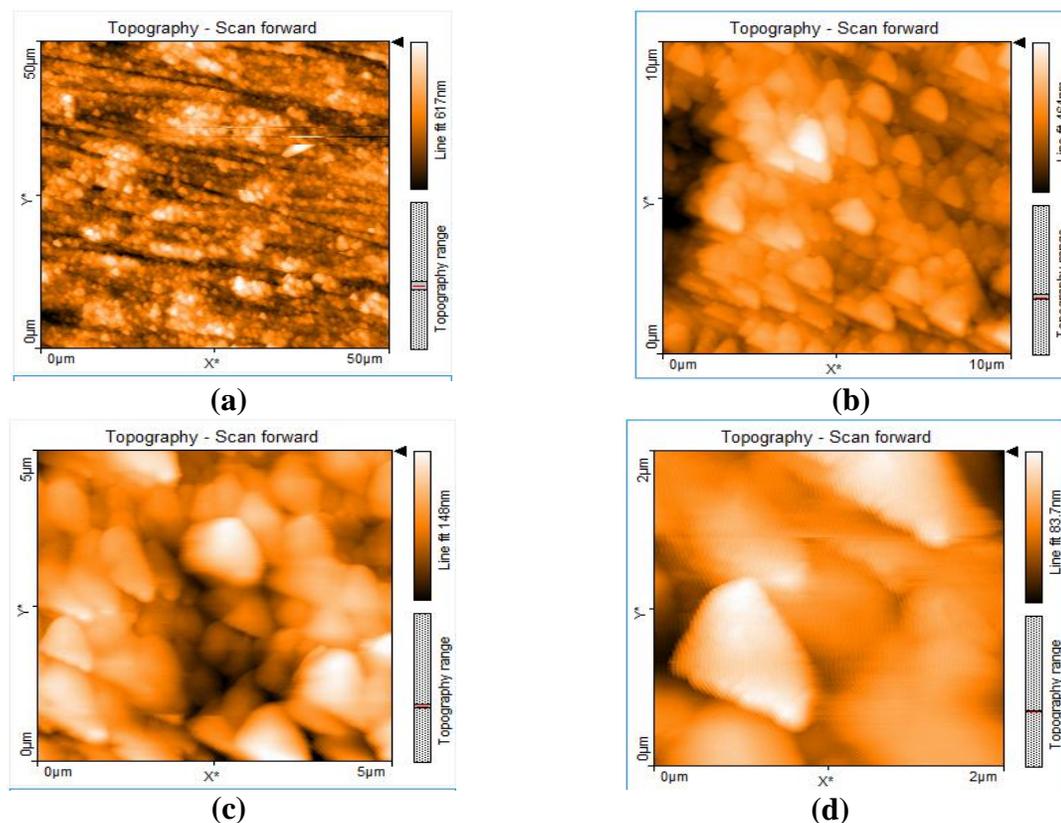


Figura 4.35. Micrografías de MFA de la película de óxido de cerio sobre sustrato de aluminio AA6066.

Tabla 4.12. Rugosidades de películas de CeO_2 en aluminio AA6066.

Parámetro	(a)	(b)	(c)	(d)
Área	2.52 nm^2	10.08 nm^2	2.52 nm^2	10.08 nm^2
Ra	78.019 nm	56.252 nm	24.054 nm	5.6904 nm
Rq	100.21 nm	73.200 nm	29.494 nm	7.047 nm

Trabajos realizados para obtener películas de CeO_2 indican que la orientación depende en gran medida de la temperatura de depósito, sin embargo en ese caso reportan un crecimiento preferencial en la reflexión (111) a 450°C , sin embargo, esta reflexión no aparece en ninguno de los análisis realizados a

una temperatura de depósito de 520 °C y 4 Torr. Por lo que los cambios observados pueden atribuirse a dos factores: a) tipo sustrato y b) presión en el reactor (APCVD).

4.2.5.4. Pruebas electroquímicas

La evolución del potencial de corrosión en el recubrimiento obtenido durante 900 s de estabilización y su comparación con el aluminio desnudo en una solución de NaCl al 3.5 % en peso se muestra en la Figura 4.36.

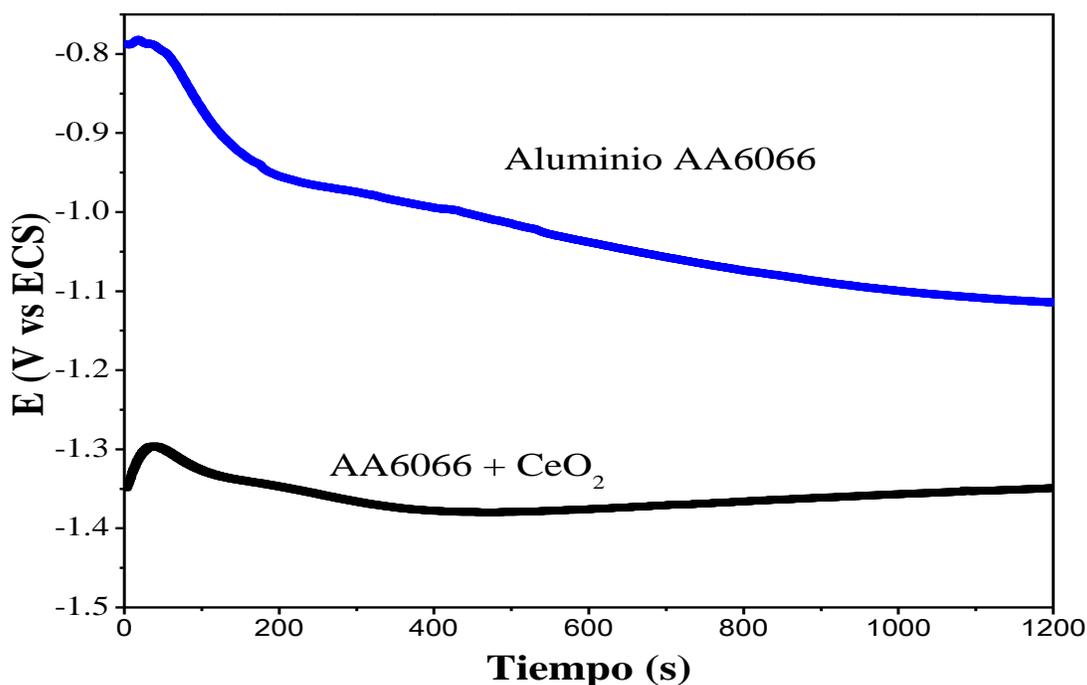


Figura 4.36. Medición de potencial a circuito abierto del sustrato de aluminio con y sin recubrimiento de óxido de cerio.

Después de este tiempo de estabilización el potencial de corrosión es de -1.1139 y -1.3501 mV_{ECS} para el sustrato sin recubrir y muestras con recubrimiento, respectivamente. Como se puede apreciar, el recubrimiento aplicado causa desplazamiento del potencial en sentido positivo. La interpretación del potencial a circuito abierto en ocasiones es muy complicado debido a dos factores a) el aluminio utilizado no es aluminio puro (aleación) y algunas impurezas pueden estar contribuyendo a la estabilización del potencial de corrosión y b) el medio utilizado (NaCl 3.5 % en peso) contienen simultáneamente oxígeno molecular y iones Cl⁻, mientras que los recubrimientos sintetizados quizá tengan propiedades de inhibición anódica o catódica, es decir que puede inhibir el ataque de los cloruros

o difusión de oxígeno para efectuar la reacción catódica en este medio. Sin embargo una descripción general de los recubrimientos indica que el comportamiento se caracteriza por un aumento en el potencial durante los primeros 100 s aproximadamente, seguido por una disminución pronunciada, hasta 250 s para finalmente, terminar en un valor constante (~ -1310 mV vs ECS). En general, se ha observado que la formación de óxidos de cerio conduce a un desplazamiento del potencial en sentido anódico, sin embargo en este caso el desplazamiento ocurre en sentido catódico [80]. Las diferencias obtenidas quizá puedan atribuirse a diversos factores: a) método de síntesis, b) la aparición de compuestos no estequiométricas sobre la superficie del sustrato y porosidad de las películas.

Con el fin de determinar una evaluación de las resistencias involucradas en el proceso electroquímico y las propiedades de protección de la película, éstas se evaluaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a partir de su potencial de corrosión determinado en la grafica anterior (después de 900s) y los resultados se presentan en la Figura 4.37.

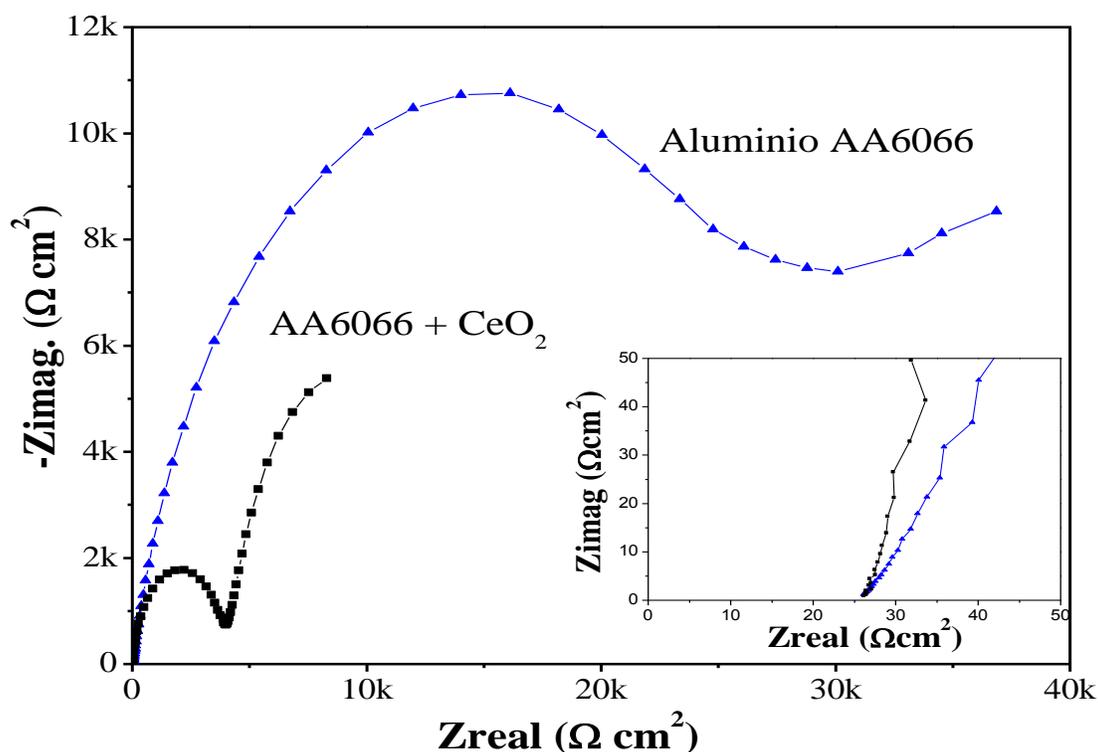


Figura 4.37. Diagramas de impedancia de Nyquist para el recubrimiento de óxido de cerio y acercamiento del inicio de la gráfica, para observar la resistencia a la solución del aluminio desnudo y con recubrimiento.

A partir de esta gráfica se observa que la resistencia a la solución es de alrededor de $25 \Omega \text{ cm}^2$ para las muestras evaluadas, sin embargo la resistencia a la transferencia de carga es de aproximadamente 4000 y $25000 \Omega \text{ cm}^2$, para películas de CeO_2 y el aluminio sin recubrir, respectivamente. El hecho de que las películas de CeO_2 presenten una menor resistencia indica que los recubrimientos sintetizados no presentan una protección contra la corrosión en medios agresivos, este resultado puede estar correlacionado con la heterogeneidad superficial observada durante la caracterización. Un recubrimiento típico con características protectoras debe estar al menos en un orden de magnitud de $\sim 3 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$, por esta razón se puede concluir que las características morfológicas de esta película en el arreglo experimental utilizado no incrementan las propiedades de protección del sustrato.

4.2.6. Recubrimientos de $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$

En este tipo de recubrimiento se analizaron diferentes relaciones de los precursores, 90:10, 80:20 y 70:30 % peso de acetilacetonato de cinc y de cerio respectivamente. Cada uno de ellos se sintetizó únicamente sobre sustrato de cuarzo. El recubrir una aleación de aluminio con Zn y Ce carece de interés para las propiedades de corrosión, sin embargo el sistema $\text{ZnO}-\text{CeO}_2$ tiene una aplicación muy importante en diversos campos como: catalizadores en reformación catalítica de metanol, sensores de CO_2 , filtros solares y de manera individual en recubrimientos de dispositivos electrónicos, filtros solares, abrasivos para pulido de cristales en telescopios, celdas solares, catalizador, etc. Por esta razón, solo se presentan los resultados de caracterización en este tipo de sustrato.

4.2.6.1. Difracción de rayos-X

La Figura 4.38 muestra los difractogramas de las muestras de $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ obtenidas sobre sustratos de cuarzo. Las reflexiones mostradas en los espectros de difracción son características de la estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO, sin embargo no se detectó ninguna señal de CeO_2 en las composiciones evaluadas. Yang et al. [81] sugiere que los iones cerio, podrían estar sustituyendo al Zn en los sitios intersticiales en la red del ZnO. Por lo que para comprobar si el CeO_2 se encuentra integrado de manera intersticial en la red de ZnO se realizó el cálculo de los parámetros de red utilizando el UnitCell [82] y los resultados se muestran en la Tabla 4.13. A partir de estos resultados se puede apreciar que existe una disminución en las constantes de los parámetros de red (JCPDS 36-1451, $a = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$), lo

cual puede correlacionarse con la integración de los iones de Ce^{4+} en los sitios intersticiales, provocando la disminución de las constantes de red durante la formación de la película. Mientras que un recubrimiento de óxido de cinc muestra reflexiones características de la estructura wurzita, cuando se adiciona CeO_2 en las composiciones evaluadas, provoca la aparición de otras reflexiones (policristalinas). Debido a que el parámetro u está definido como la longitud del enlace paralelo al eje c , en unidades de c , debe resaltarse que existe una fuerte correlación entre la relación c/a y el parámetro u : cuando la relación c/a disminuye, el parámetro u aumenta de forma tal que las distancias de los cuatro tetraedros permanecen casi constantes a través de una distorsión de ángulos tetraédricos debido a interacciones polares de largo alcance [83]. Los valores calculados en la tabla concuerdan con el crecimiento preferencial y los datos reportados para el ZnO [83-85].

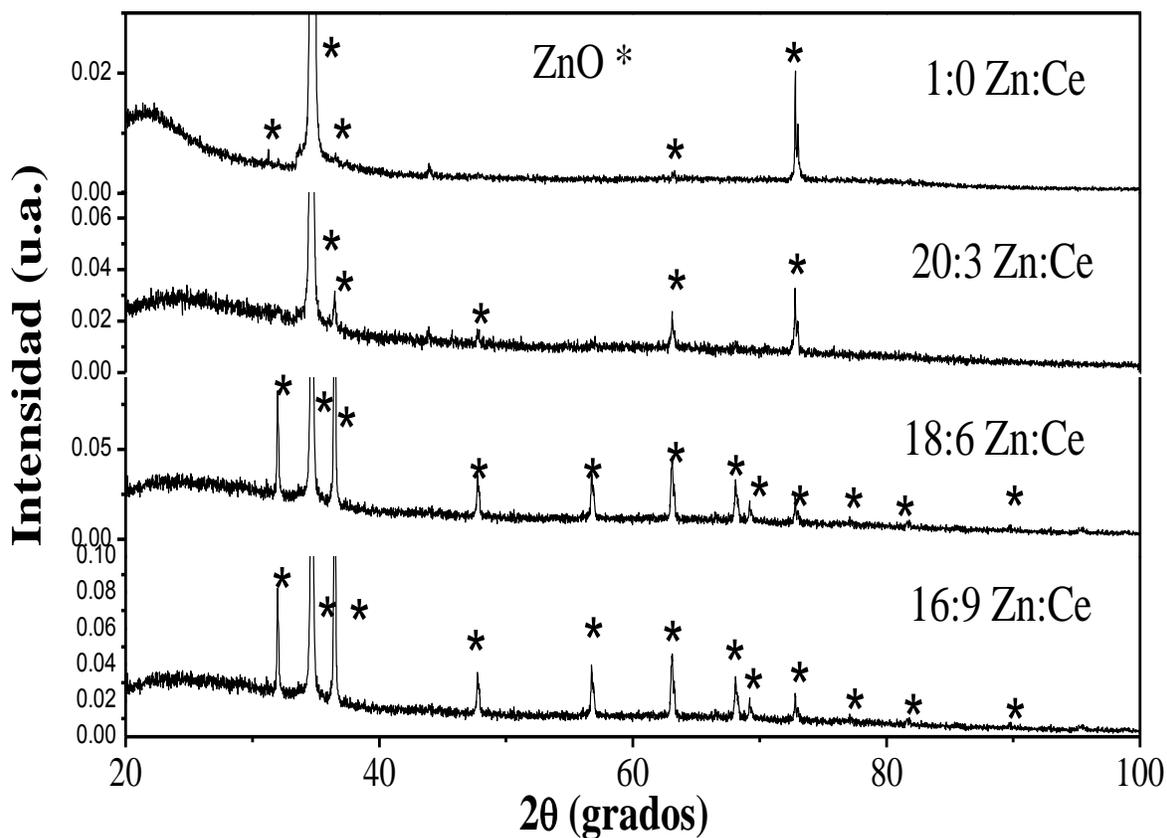


Figura 4.38. Difractogramas de los recubrimientos de ZnO:CeO₂ 90:10, 80:20 y 70:30 % peso de acetilacetato de cinc y de cerio respectivamente.

Tabla 4.13. Parámetros de red de los diferentes recubrimientos.

Proporción Zn/Ce	1:0	20:3	18:6	16:9
a (Å)	3.226	3.227	3.244	3.244
c (Å)	5.188	5.193	5.186	5.187
c/ a	1.608	1.609	1.598	1.598
u	0.3808	0.3806	0.3832	0.3832

4.2.6.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 4.39 a-f muestra la morfología de las películas a las distintas composiciones de cerio adicionado en la película, la cual corresponde a una relación metálica de 20:3 (Figura 4.39 a-b), 18:6 (Figura 4.40 a-b) y 16:9 (Figura 4.40 c-d) para Zn y Ce, respectivamente. En estas micrografías se puede apreciar que las películas son densas, uniformes y recubren totalmente los sustratos. Sin embargo, la morfología cambia conforme con el contenido de óxido de cerio aumenta. En estos casos se pueden apreciar formas diversas que van desde pequeñas columnas redondas hasta estructuras redondas con cavidades (estructura tipo “flor”) con una terminación en el plano superior en forma hexagonal característico del ZnO. De manera interesante, con el menor contenido de cerio, la morfología cambia a la morfología típica del ZnO, columnas hexagonales, las cuales se han descrito como el hábito de crecimiento ideal de estos cristales [85].

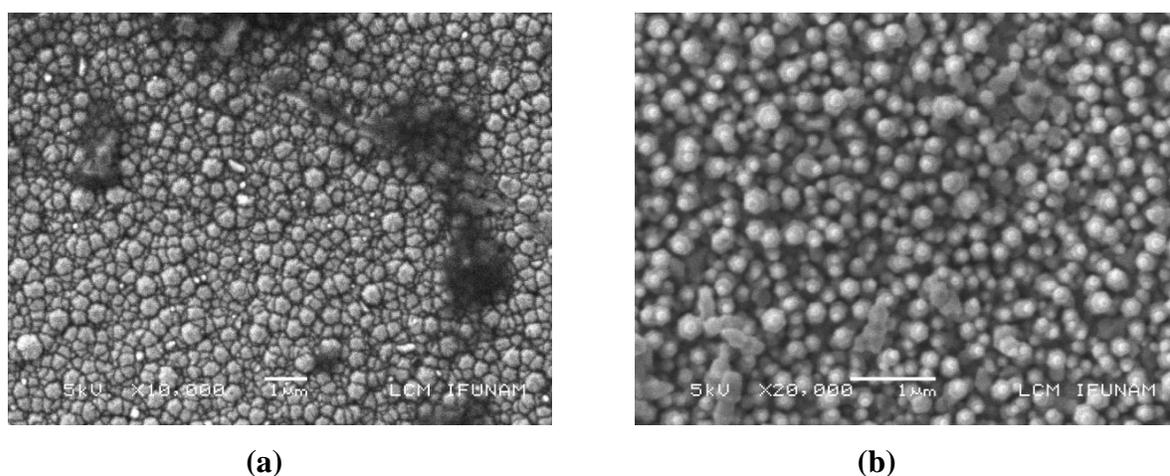
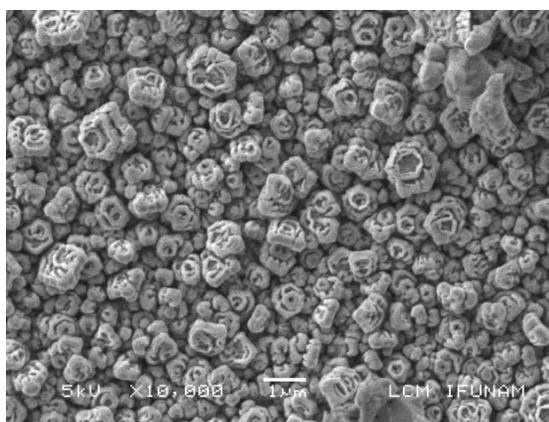


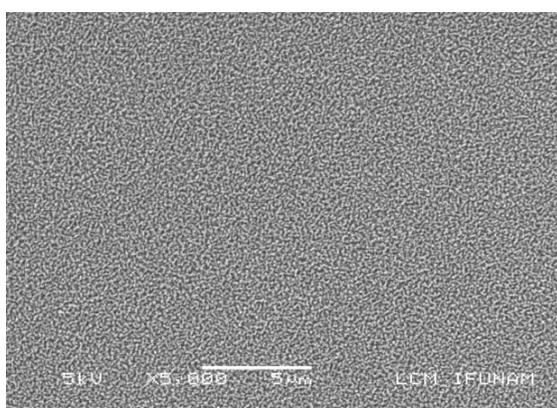
Figura 4.39. Micrografías de MEB de las películas de ZnO:CeO₂ (a-b) 90:10 % peso de precursores de Zn y Ce.



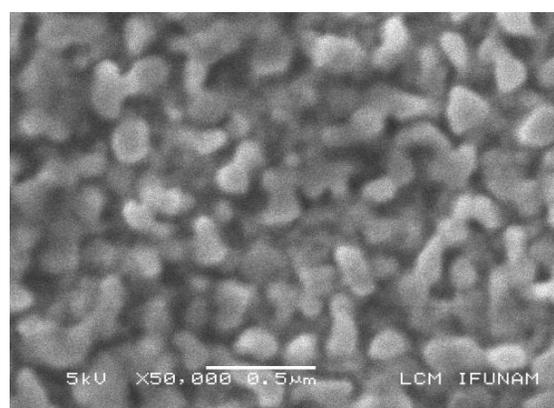
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.40. Micrografías de MEB de las películas de ZnO:CeO₂ (a-b) 80:20 % peso y (c-d) 70:30 % peso de precursores de Zn y Ce.

Adicionalmente, los cambios en la morfología y los difractogramas, podrían ser el resultado de la incompatibilidad entre el CeO₂ (estructura FCC) y el ZnO (estructura hexagonal); y los diferentes mecanismos de crecimiento; esencialmente, cuando el CeO₂ está presente en una menor proporción, podría estar formando parte de la red de ZnO, permitiendo el desarrollo de las columnas hexagonales como sugiere Yang et al [81]. Finalmente, parece ser que el CeO₂, cuando está presente en grandes cantidades, inhibe el crecimiento de las columnas hexagonales del ZnO.

4.2.6.3 Microscopia de fuerza atómica

El análisis de microscopía de fuerza atómica para este sistema se muestra en la Figura 4.41 a-f. La morfología de estas imágenes es muy similar a la que se presentó previamente por MEB, es decir, durante la síntesis se obtuvieron películas uniformes y densas, donde es fácil distinguir el crecimiento

columnar con forma hexagonal y su eventual modificación a medida que se incrementa la cantidad de cerio (Figura 4.41a-f).

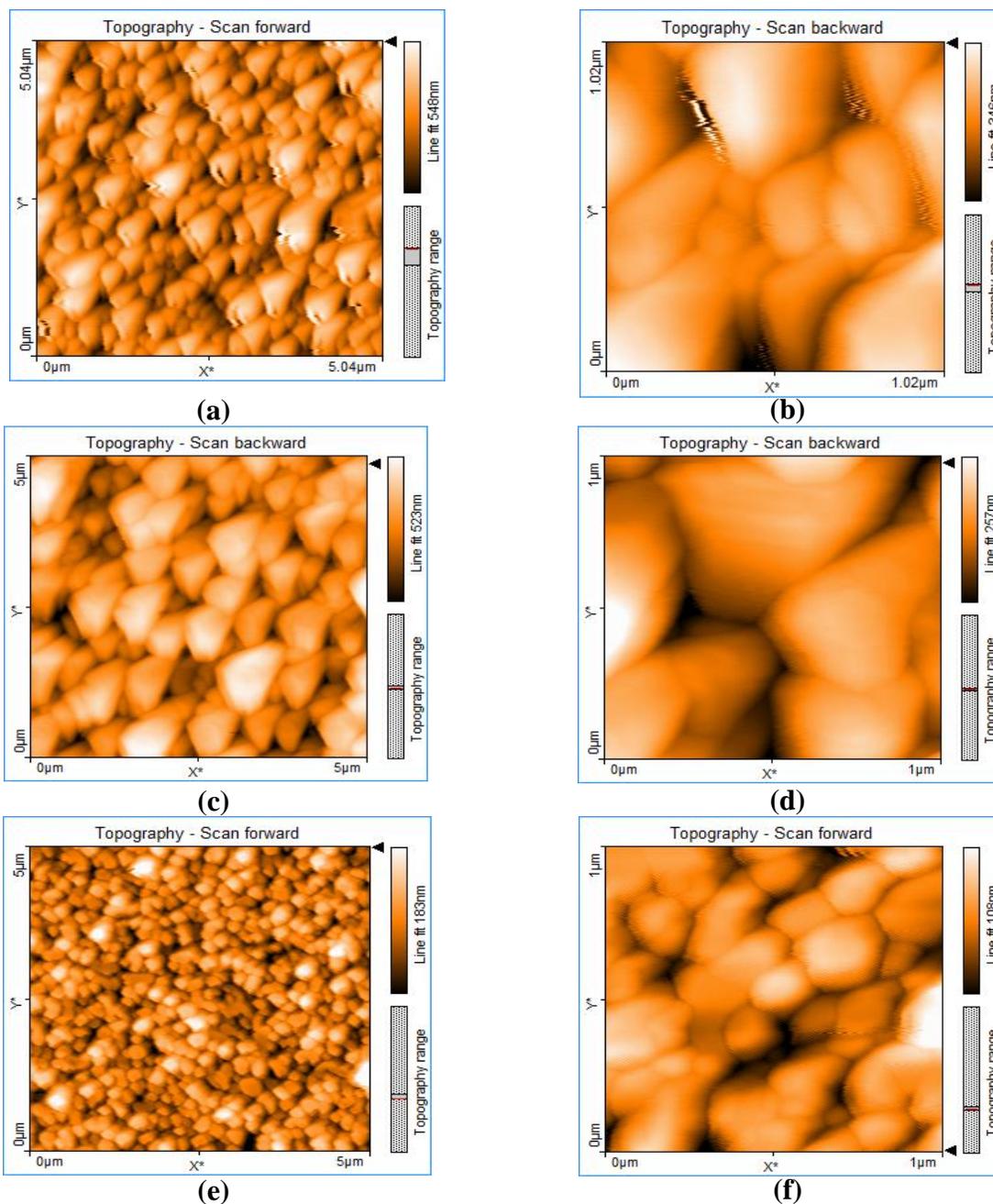


Figura 4.41. Imágenes de MFA de ZnO:CeO₂ con (a-b) 16:9 % peso, (c-d) 18:6 % peso, (e-f) 20:3 % peso de base metálica de Zn y Ce.

El tamaño de partícula es muy variado, ya que va de 100 nm hasta 2 μm, lo cual podría ser resultado del mecanismo de nucleación y coalescencia durante el proceso de crecimiento, así como el de contenido de

cerio en la película (Tabla 4.14). La estructura tipo “flor” muestra los valores más altos producidos por la característica propia de esta estructura (redondas y con cavidades); y, de acuerdo a los resultados de MEB y MFA, los recubrimientos más compactos son aquéllos que se obtienen con una relación de precursores 90:10.

Tabla 4.14. Tamaño de grano de ZnO:CeO₂ a partir de imágenes de MEB.

Muestra	70:30 % peso		80:20 % peso		90:10 % peso	
	Tamaño		Tamaño		Tamaño	
Tamaño de grano mínimo (µm)	0.2		0.3		0.1	
Tamaño de grano máximo (µm)	0.5		2.0		0.2	

La rugosidad promedio (R_a) y la media cuadrática de los datos Z (R_q) de los recubrimientos se muestran en la Tabla 4.15, donde Z está definida como la diferencia entre el punto más alto y el punto más bajo en el área dada. Ambos parámetros, R_a y R_q , coinciden con lo observado en las micrografías de MEB, porque las películas de 18:6 % peso de base metálica de Zn y Ce presentan el mayor número de cavidades, incrementando los valores de rugosidad, lo cual puede tener implicaciones importantes en una aplicación industrial (filtros solares, dispositivos electrónicos, etc).

Tabla 4.15. Rugosidad de recubrimientos de ZnO:CeO₂.

Muestra	70:30 % peso		80:20 % peso		90:10 % peso	
	1 µm	5 µm	1 µm	5 µm	1 µm	5 µm
R_a (nm)	49.201	77.938	41.052	79.795	15.792	25.513
R_q (nm)	62.272	96.697	50.273	97.646	19.967	32.657

Al-Kuhaili [86] ha reportado que las películas CeO₂ tienen una microestructura columnar y por lo tanto muy porosa, debido a la presencia de vacíos en la microestructura columnar, proveyendo un acceso directo a las moléculas del medio ambiente; pero las películas de CeO₂ sintetizadas muestran una estructura compacta en forma de placa (Figura 4.32) producto del proceso típico de crecimiento de la técnica CVD [87]. La Figura 4.42-f muestra una micrografía de MEB de la película de CeO₂, esta imagen representa el crecimiento de placas compactas y sin columnas; a simple vista, la forma del grano

tiene, aparentemente, una simetría de pentágono, con un gran tamaño de grano ($70 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ aprox.), las imágenes de MFA muestra que la forma del grano de CeO_2 proviene de placas compactas traslapadas.

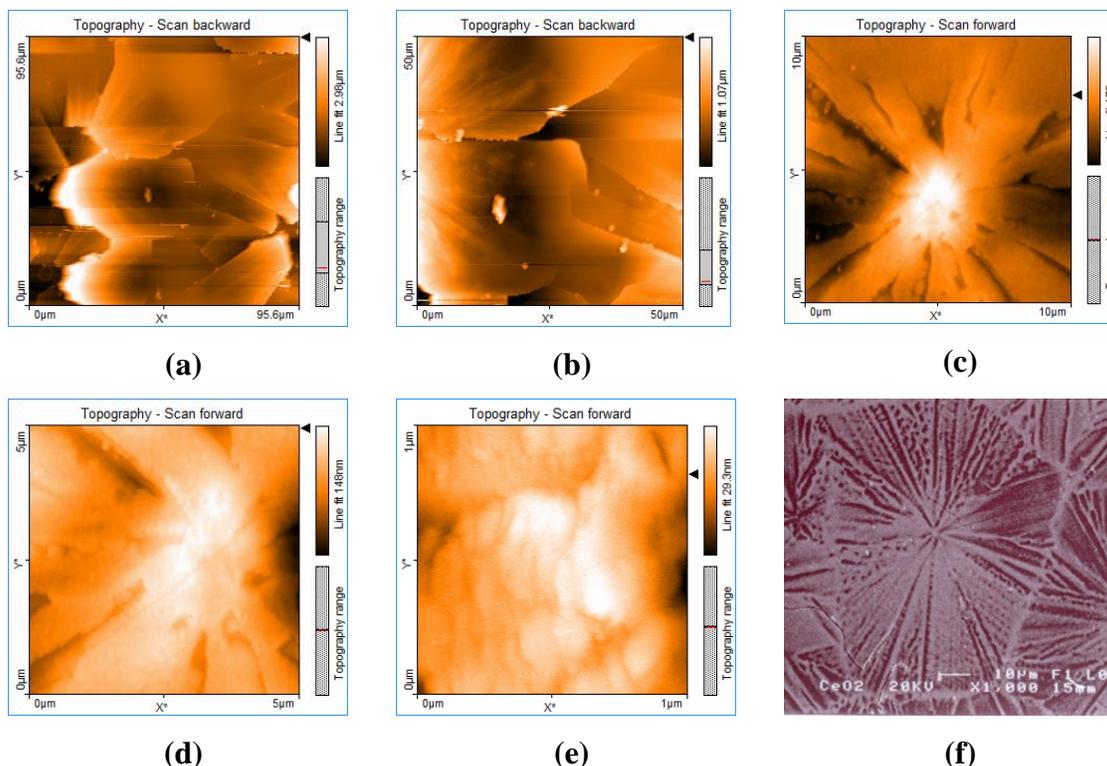


Figura 4.42. Imágenes de MFA de películas de CeO_2 (a-e), con área de: (a) $96 \times 96 \mu\text{m}$ (b) $50 \times 50 \mu\text{m}$ (c) $10 \times 10 \mu\text{m}$ (d) $5 \times 5 \mu\text{m}$ (e) $1 \times 1 \mu\text{m}$ y (f) imagen de MEB.

4.2.6.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Para determinar el tamaño de cristalito y estructura de los recubrimientos se realizó el análisis mediante microscopia electrónica de transmisión. Por comparación, en las Figuras 4.43 y 4.44 se presentan las micrografías a dos composiciones (80:20 y 70:30) y su respectivo patrón de difracción de área selecta. En estas micrografías se puede observar la influencia del contenido de cerio en la forma de los cristalitos obtenidos, es decir, con una menor cantidad de cerio, todavía se observan algunos hexágonos característicos de la estructura wurzita del ZnO , mientras que a medida que se incrementa la cantidad de cerio estos cristalitos tienden a ser tipo cuadrado o esféricos. El cálculo de las distancias presenta ligeras variaciones, sin embargo, corresponden a la estructura de ZnO , lo cual corrobora la suposición de que el cerio se está integrando a la red de manera intersticial. Asimismo, dado que el cerio en su valencia (III)

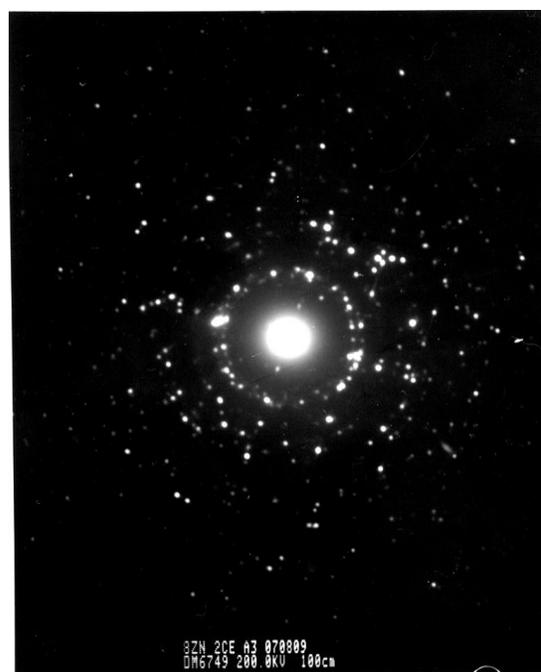
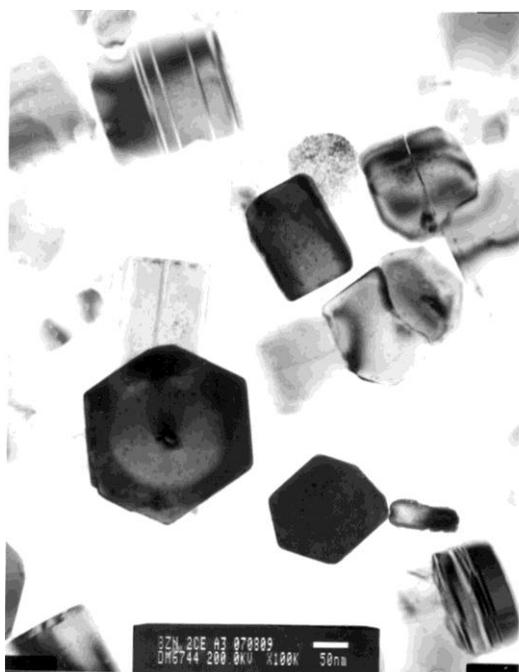


Figura 4.43. Micrografía de MET y patrón de difracción de área selecta de los recubrimientos del sistema ZnO:CeO₂ en una relación 80:20.

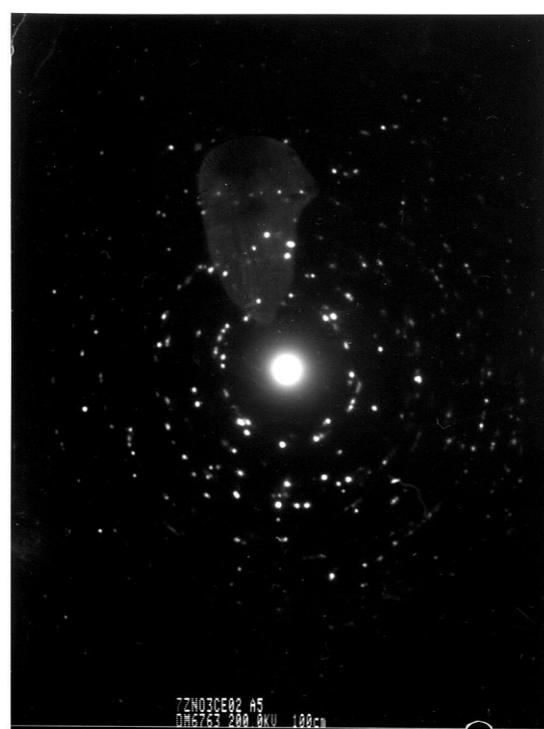
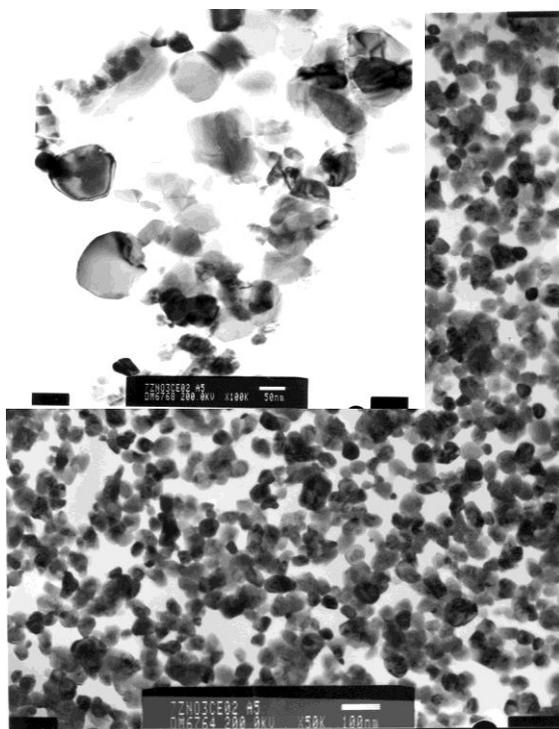


Figura 4.44. Micrografía de MET y patrón de difracción de área selecta de los recubrimientos del sistema ZnO:CeO₂ en una relación 70:30 de los precursores.

tiene una estructura hexagonal, el cerio parece estar integrándose en el estado (IV). Finalmente, en estas micrografías es evidente la influencia de la cantidad de cerio que puede estar incorporando en la red de ZnO.

4.2.6.5. Espectroscopía de UV-vis

Para determinar las propiedades ópticas de los recubrimientos sintetizados en este sistema y proponer una posible aplicación, se realizaron mediciones mediante espectroscopia de UV-vis y los resultados se presentan en la Figura 4.45-4.46. Todos los recubrimientos presentan un % de transmitancia superior al 70%; debido al hecho de que la transmitancia en UV-vis se encuentra entre 200 y 400 nm y en esa región (4.45 a-b), para algunas de las películas es prácticamente cero; esto podría indicar que los recubrimientos obtenidos absorben los rayos UV, así que una potencial aplicación es sin duda como filtros solares. Asimismo, se puede observar que el cerio está disminuyendo el % de transmitancia aunque esto no parece tener una relación directa con la cantidad transmitida. Por su parte, en la región del visible son más transparentes las películas de ZnO y la opacidad se incrementa con el contenido de cerio, por lo que exceptuando los recubrimientos de ZnO regularmente utilizados en celdas solares, el sistema ZnO-CeO₂ no presentan características adecuadas para este tipo de aplicación (transmisión de luz) [88].

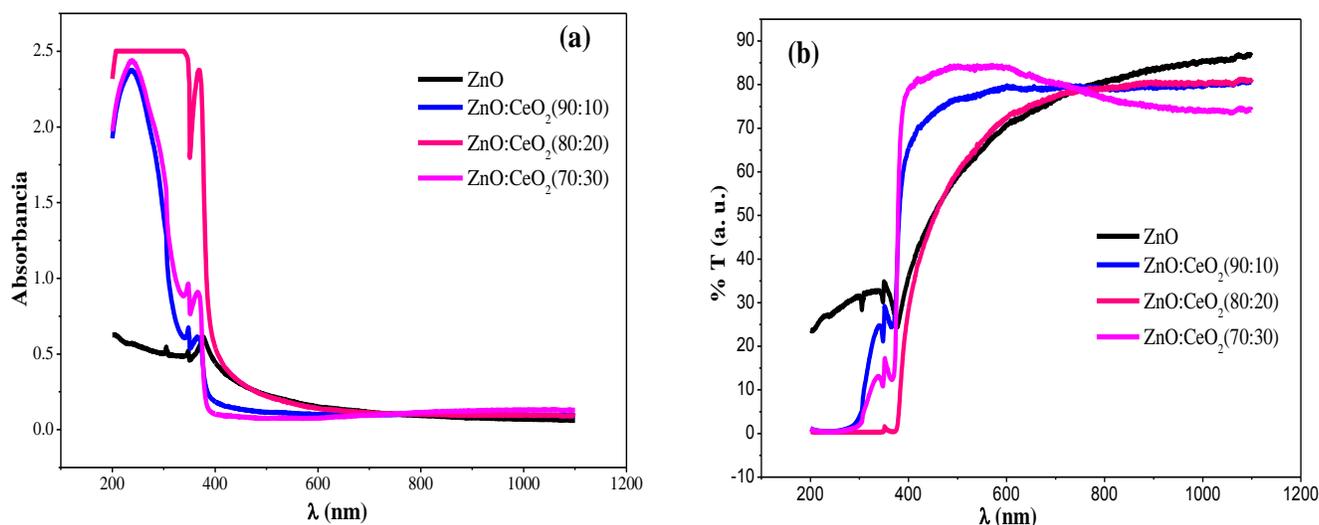


Figura 4.45. Espectros de UV-Vis de recubrimientos de ZnO y ZnO:CeO₂ (en sus proporciones 90:10, 80:20 y 70:30) sobre sustrato de cuarzo.

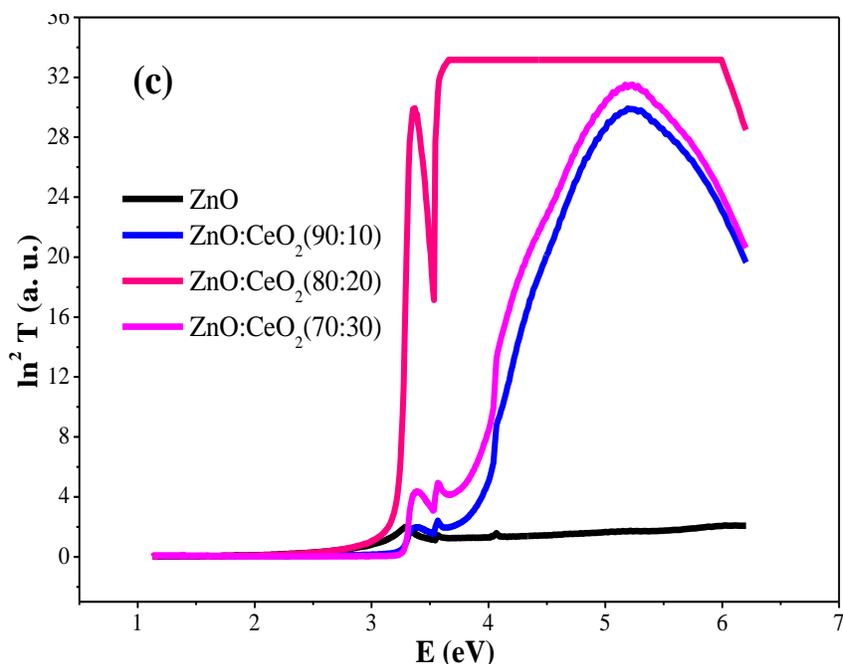


Figura 4.46. Espectros de UV-Vis de recubrimientos de ZnO y ZnO:CeO₂ (en sus proporciones 90:10, 80:20 y 70:30) sobre sustrato de cuarzo.

A partir del $\ln^2 T$ se calculó el ancho de banda prohibida para estos recubrimientos (Figura 4.46). Los resultados obtenidos indican que el ancho banda prohibida se modifica por la adición del óxido de cerio, mientras el ZnO tiene un ancho de banda de 3.3 eV, los recubrimientos varían desde, 2.5-3.3 eV. La disminución en este ancho de banda podría ser interesante a su vez en el área de semiconductores.

Por lo tanto, la combinación de estructuras de las películas de ZnO y CeO₂ obtenidas en este trabajo produce películas compactas con una estructura hexagonal y una diversidad importante en morfología y tamaño de las partículas, los cuales presentan aplicaciones interesantes en diferentes áreas.

4.2.7. Recubrimientos de ZnO:MgO (70:30)

4.2.7.1. Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los recubrimientos de ZnO:MgO en una relación 70:30 por ciento peso de precursor, se muestran en la Figura 4.47. En esta figura se pueden observar las reflexiones de este sistema sintetizados sobre cuarzo (Figura 4.47), en la cual se pueden apreciar un crecimiento

preferencial en el plano cristalográfico (002) del ZnO, de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS 36-1451, y con menor intensidad, en el plano (004); de igual manera se observa con una pobre intensidad el plano (200) que está relacionado con el MgO (carta JCPDS 45-0946); otras reflexiones características de este compuesto son muy difíciles de observar debido a la intensidad del plano (002) en el ZnO.

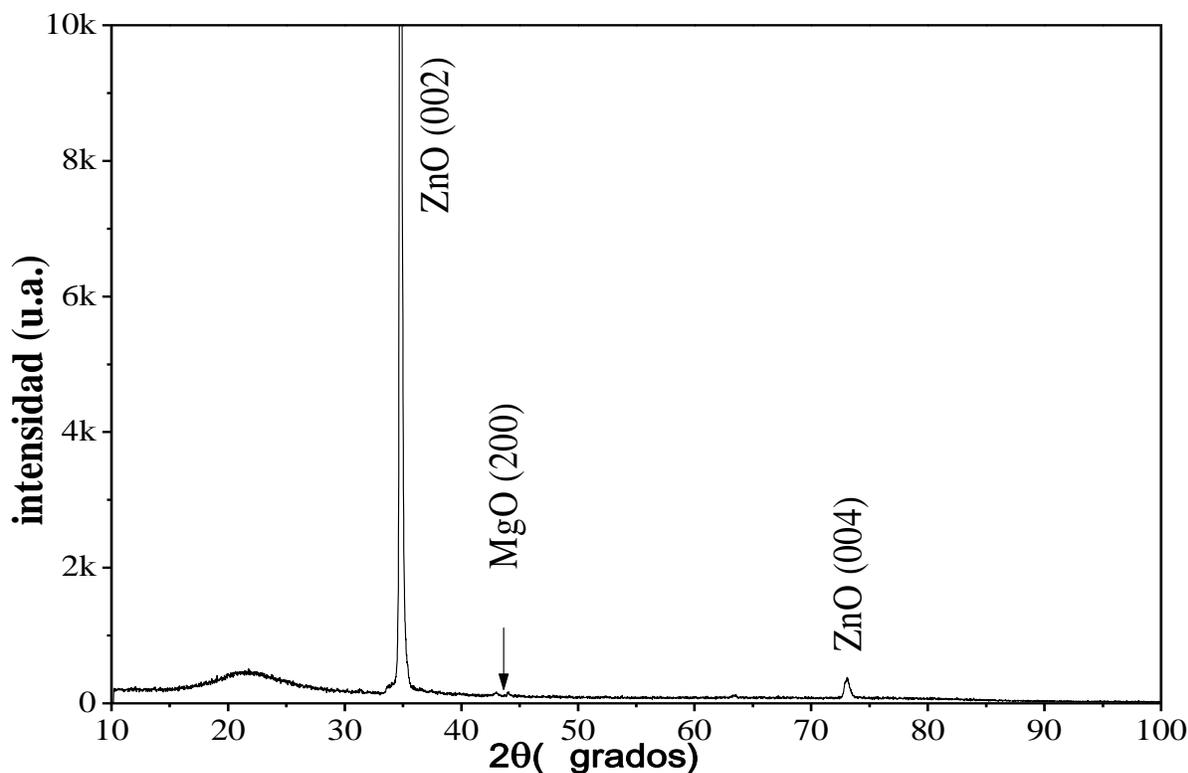


Figura 4.47. Difractogramas de recubrimiento de ZnO:MgO en una relación sobre el sustrato cuarzo.

Con el fin de analizar el efecto del sustrato en el crecimiento de la película, se realizaron depósitos en el sustrato de aluminio AA6066 (Figura 4.48).

La respuesta observada en este sustrato muestra un mayor número de reflexiones de ambos compuestos que conforman la película, en este caso no se observa un crecimiento preferencial; sin embargo es clara la influencia del sustrato utilizado al igual que en muchos de los recubrimientos sintetizados en este trabajo.

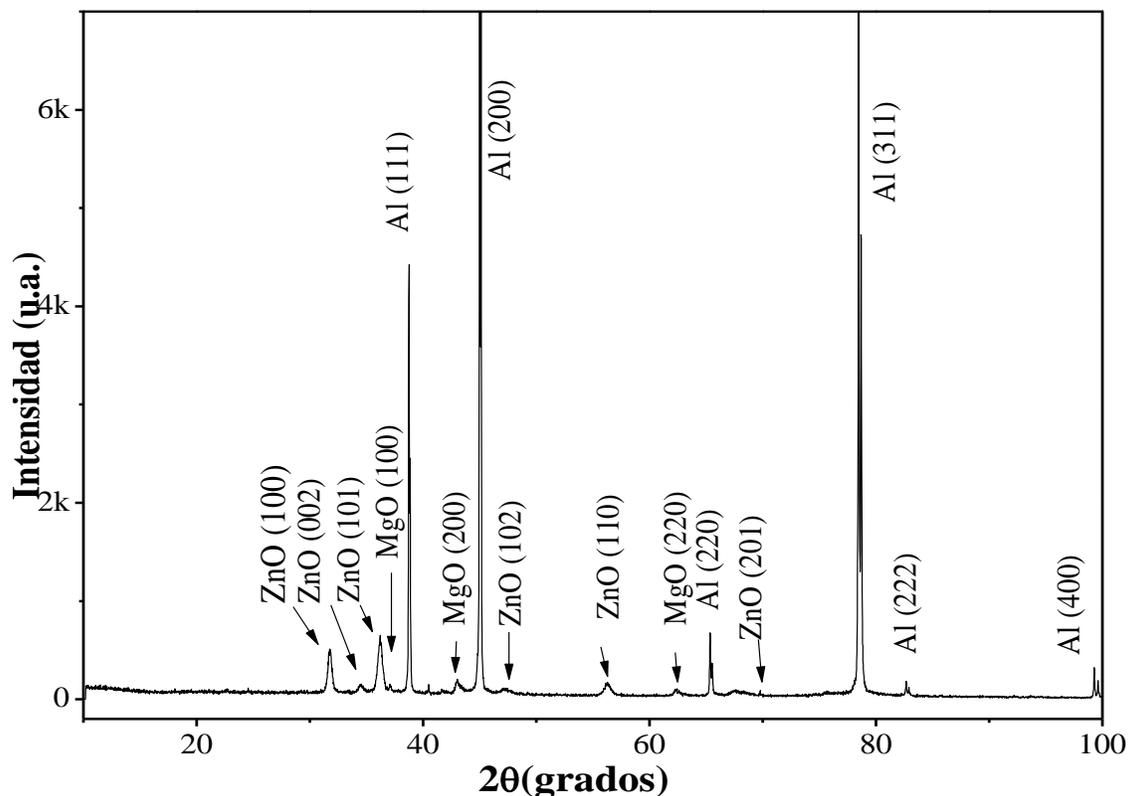
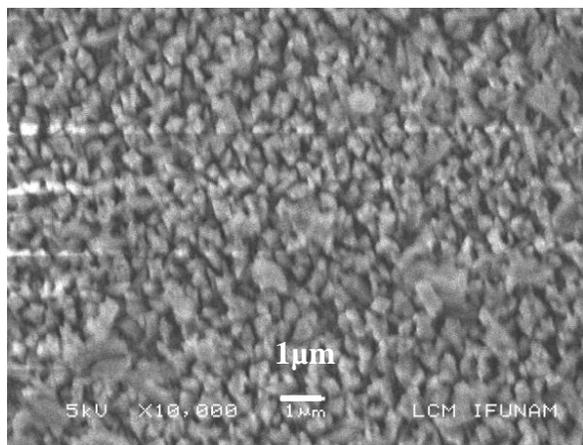


Figura 4.48. Difractogramas de recubrimiento de ZnO:MgO en una relación 70:30 sobre el sustrato de aluminio AA6066.

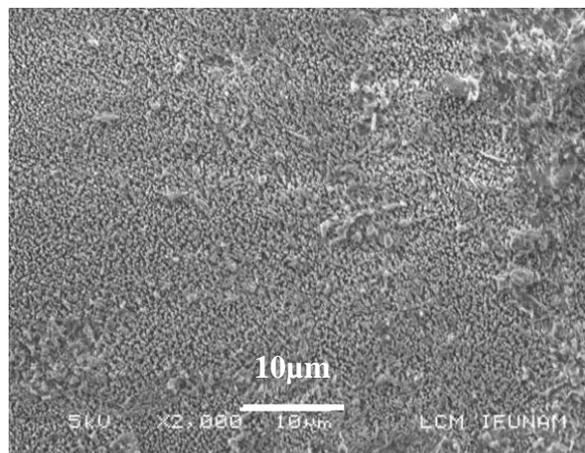
4.2.7.2. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de este sistema se examinó a diferentes aumentos y regiones del recubrimiento sintetizado; los resultados se muestran en la Figura 4.49 a-d. Estas micrografías muestran que los recubrimientos en sustratos metálicos están formados con una combinación columnar y terminación plana hexagonal, el cual está relacionado con el plano (002) del óxido de zinc (Figura 4.49 a-b). La combinación de tipos de crecimiento (ZnO, columnas hexagonales y MgO, columnas facetadas) se observa en los depósitos sobre cuarzo (Figura 4.49 c-d), donde la morfología obtenida es tipo “tornillo”, con una longitud aproximada de 5 μm . Este tipo de morfología no ha sido reportada. Adicionalmente, se realizó el análisis químico elemental de estas películas sobre cuarzo, cuyo espectro se muestra en la Figura 4.50. Las señales correspondientes a los elementos oro (Au) y paladio (Pd) provienen del recubrimiento realizado a la película ZnO:MgO antes de iniciar el análisis por MEB, ya que estos óxidos no son conductores y la función del depósito Au-Pd es volver conductora a la muestra y evitar descargas durante el análisis MEB. La señal del silicio (Si) proviene del cuarzo utilizado como sustrato, mientras

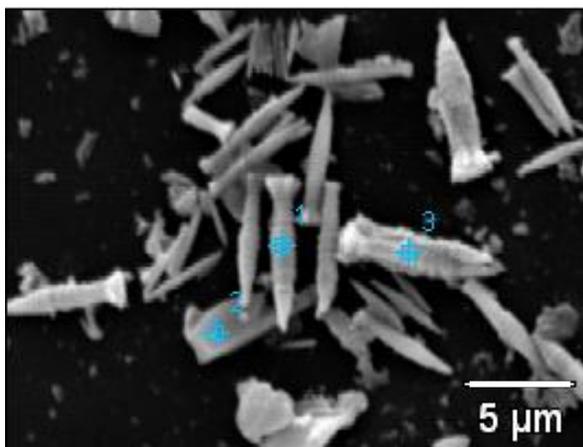
que el carbono (C) proviene de la cinta de grafito utilizada para fijar la muestra en el portamuestras del microscopio. La señal más intensa corresponde al Zn y, en menor proporción, se observa el Mg, debido a la relación que inicialmente se colocó en los precursores.



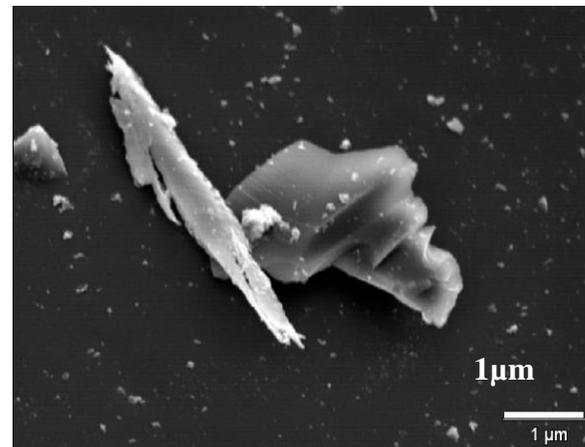
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.49. Micrografías de MEB de recubrimientos de ZnO:MgO (70:30) sobre el sustrato de: (a-b) aluminio AA6066 y (c-d) cuarzo.

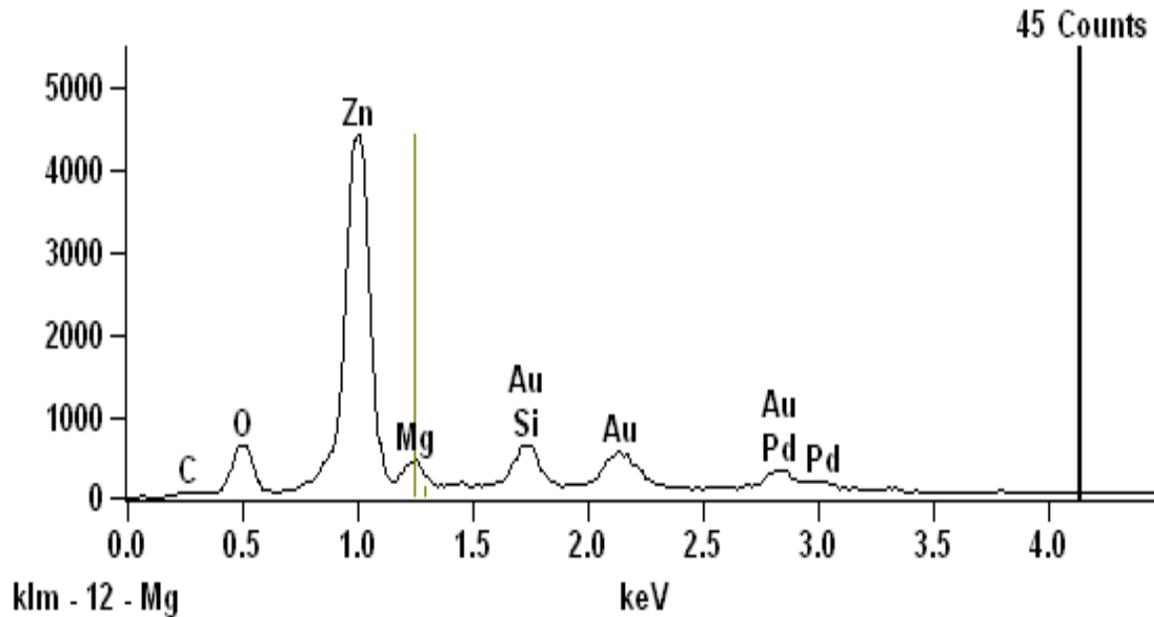


Figura 4.50. Análisis químico, EDS, de los recubrimientos de ZnO:MgO (70:30) sobre sustrato de cuarzo.

4.2.7.3. Microscopía de fuerza atómica

El análisis de superficie se complementó con MFA (Figura 4.51). En los depósitos sobre cuarzo se observa una morfología aparentemente de forma triangular, característica del magnesio; a mayores aumentos, sin embargo, se observa que este tipo de morfología es el resultado de la conglomeración de partículas (Figura 4.51 a-b). Por otro lado, los recubrimientos sobre aluminio (Figura 4.51 c-d) muestran una morfología tipo nodular, en la cual no se puede apreciar la forma de “tornillo” observada en MEB; sin embargo, la cristalinidad del sustrato desempeña un papel importante en el crecimiento de estas películas. Por último, la rugosidad de estas películas se reporta en la Tabla 4.16. En esta Tabla se muestran rugosidades relacionadas con la morfología observada, la cual a su vez es influida por el tipo de sustrato; de tal manera que el sustrato metálico presenta la mayor rugosidad en comparación con el cuarzo. La modulación de la rugosidad y características observadas en este sistema podrían tener importantes aplicaciones en el campo de la óptica, de ahí la importancia de su estudio y la aplicación de las nuevas estructuras encontradas utilizando el método AP-MOCVD.

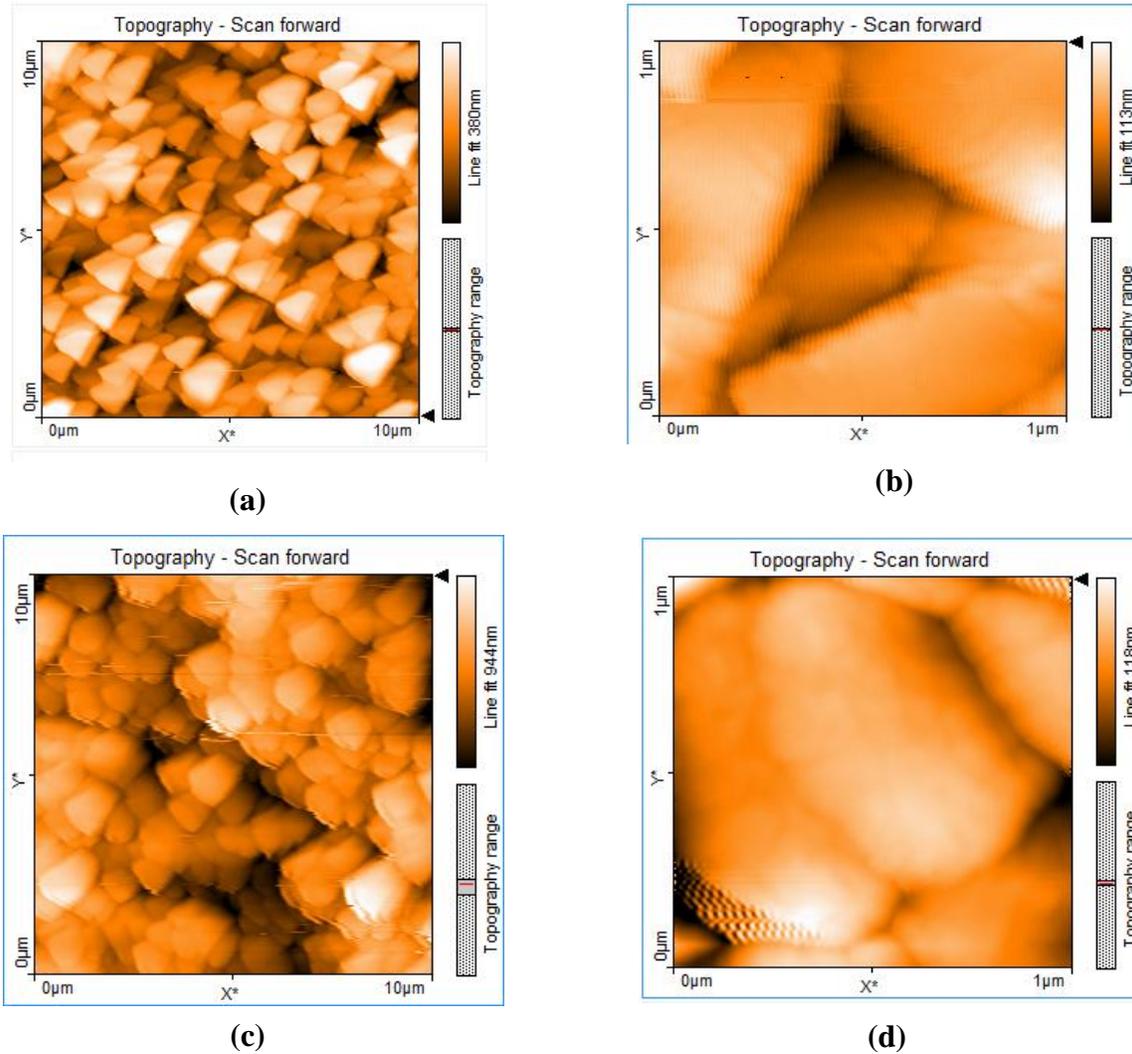


Figura 4.51. Micrografías de MFA de ZnO:MgO (70:30) sobre substrato de: (a-b) cuarzo y (c-d) aluminio AA6066, con área de (a y c) 10 x 10 μm , (b y d) 1 x 1 μm .

Tabla 4.16. Rugosidades de películas ZnO:MgO en substrato cuarzo (a-b) y aluminio AA6066 (c-d).

Parámetro	(a)	(b)	(c)	(d)
Área	1.008 μm^2	100.8 μm^2	1.008 μm^2	100.8 μm^2
Ra	15.332 μm	64.067 nm	17.142 nm	132.62 nm
Rq	19.055 μm	78.479 nm	24.39 nm	167.2 nm

4.2.8. Recubrimientos de MgO:CeO₂

4.2.8.1. Difracción de rayos-X

Debido a que a nivel industrial se requiere una alta velocidad de depósito, las condiciones óptimas del mismo para este sustrato se obtuvieron a una temperatura de precursor de 230 °C, temperatura de sustrato de 505 °C, presión atmosférica y un tiempo de depósito de 120 min. En estos casos, se observó que la cinética de crecimiento de las películas está controlada por la proporción de oxígeno presente en la reacción. Debido a la importancia de este tipo de aleaciones a nivel industrial, en este caso se presenta de manera simultánea los resultados obtenidos sobre en cuarzo y aluminio, analizando al mismo tiempo la influencia del sustrato sobre la estructura y morfología de las películas. Los resultados para las condiciones óptimas para el depósito del sistema MgO:CeO₂ en cuarzo y la aleación de aluminio AA6066 se presentan en las Figuras 4.52-4.53. Como una referencia en la Figura 4.52-a se presenta el difractograma característico del sustrato de cuarzo utilizado. Adicionalmente, es necesario comentar que recubrimientos sin oxígeno (Mg:Ce) se sintetizaron, sin embargo, los flujos de oxígeno que se evaluaron y las características de los recubrimientos mostraron que el flujo de oxígeno controla la velocidad de depósito para estos precursores, por lo que se determinó un flujo óptimo de 100 cm³ min⁻¹ y no se presentan los resultados para los recubrimientos sin oxígeno.

La composición utilizada en este sistema es 70:30 % peso de los precursores utilizados, esto equivale a una relación 6.63:8.84 de magnesio y cerio respectivamente. Debido a la cantidad relativamente alta de cerio contenida en el depósito, en los espectros de difracción de rayos-X, se observan dos reflexiones características de los compuestos de óxido de cerio (111) (420), cuando el depósito se realizó sobre sustrato de cuarzo, mientras que, el magnesio presenta reflexiones en los planos (111), (200) y (220), de acuerdo con las cartas de difracción JCPDS Nos. 45-0946 y 34-0394, respectivamente (Figura 4.52-a). Sin embargo, en los recubrimientos sintetizados sobre la aleación comercial de aluminio, las reflexiones características de la estructura cúbica centrada en las caras del óxido de cerio (IV) en los planos (111), (220), (400), (331), (420) y las reflexiones (200) (220), (311) de los óxidos de magnesio son claramente observados (Figura 4.53).

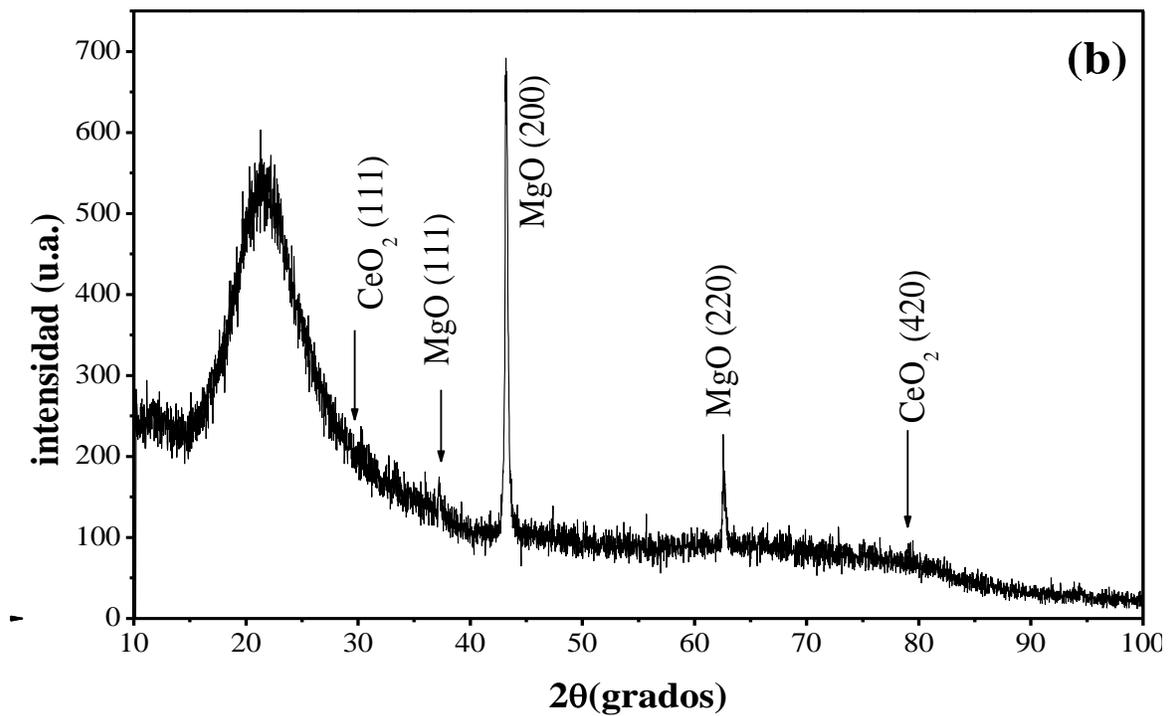
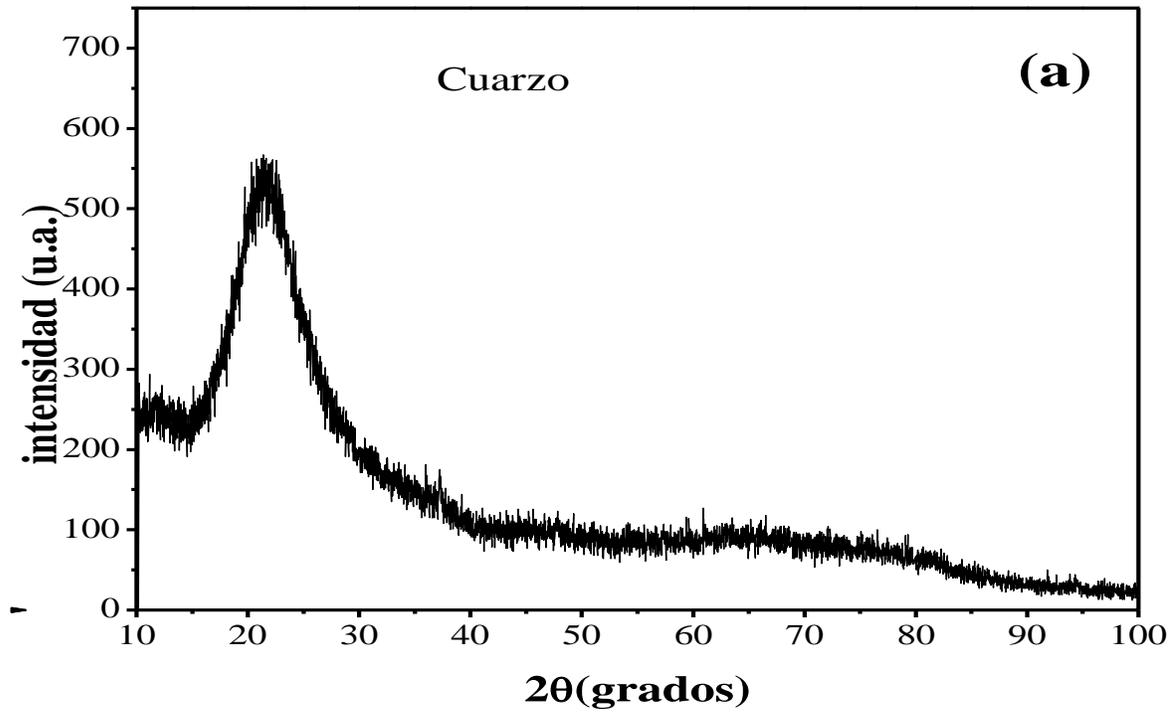


Figura 4.52 Patrones de difracción de rayos-X del: (a) sustrato de cuarzo y (b) del recubrimiento MgO:CeO₂ obtenido sobre el sustrato de cuarzo.

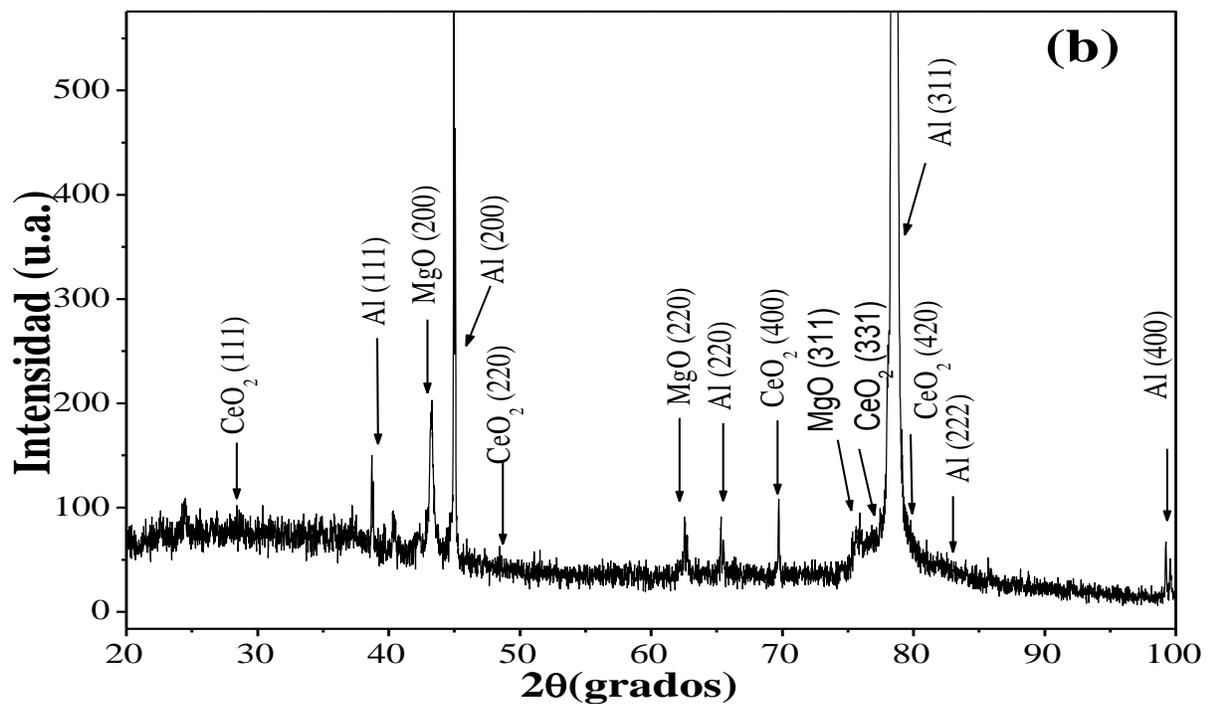
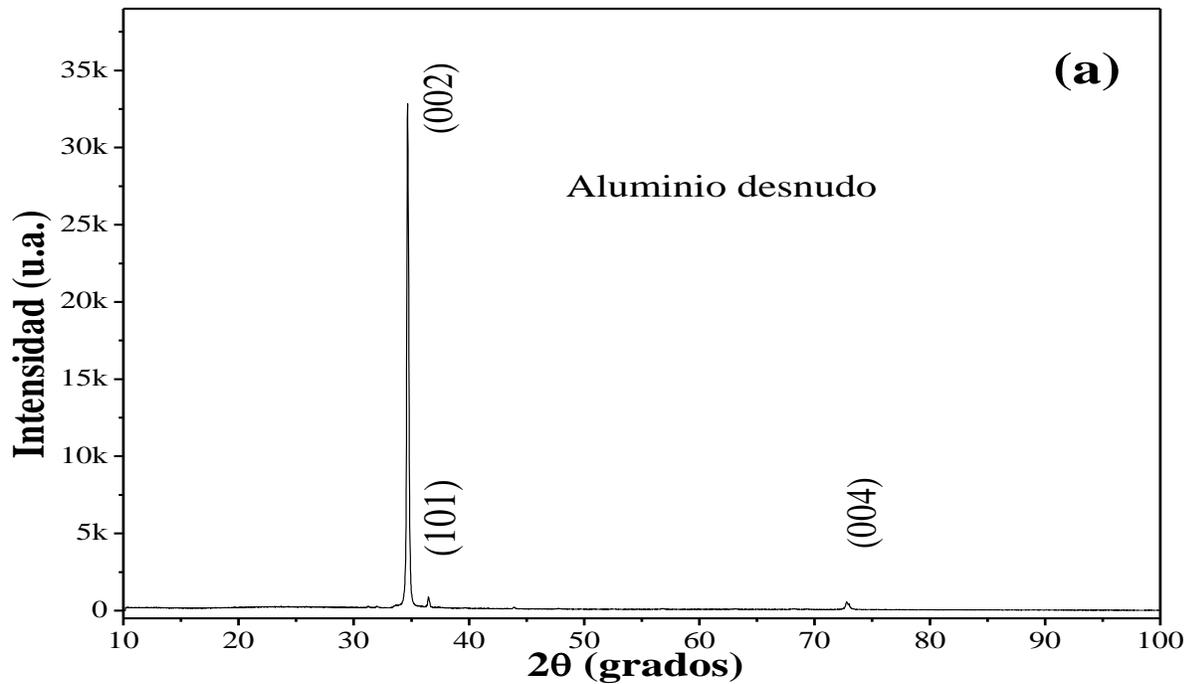


Figura 4.53. Patrones de difracción de rayos-X del: (a) aluminio AA6066 desnudo, (b) del recubrimiento crecido sobre la aleación comercial de aluminio AA6066.

La diferencia en las reflexiones observadas utilizando en estos sustratos puede atribuirse a que las propiedades texturales del aluminio inducen a un crecimiento cristalino con mayor orientación o a las

condiciones de depósito. En este sentido, se ha reportado que la presencia de tierras raras en aleaciones de aluminio que contienen Mg causa dos efectos; 1) reducción de la difusión de Mg para generar compuestos intermetálicos como Al-Si-Mg y 2) incremento del espesor de la película de óxido de aluminio superficial. Por otro lado, se ha reportado que la presencia de oxígeno en sustratos metálicos aumenta la orientación preferencial del óxido de cerio. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos la causa más probable en esta investigación parece ser esta última [89-90].

4.2.8.2. Microscopía electrónica de barrido

La morfología típica del crecimiento sobre cuarzo y la aleación de aluminio AA6066 se presentan en las Figuras 4.54 - 4.55 y 4.56, respectivamente.

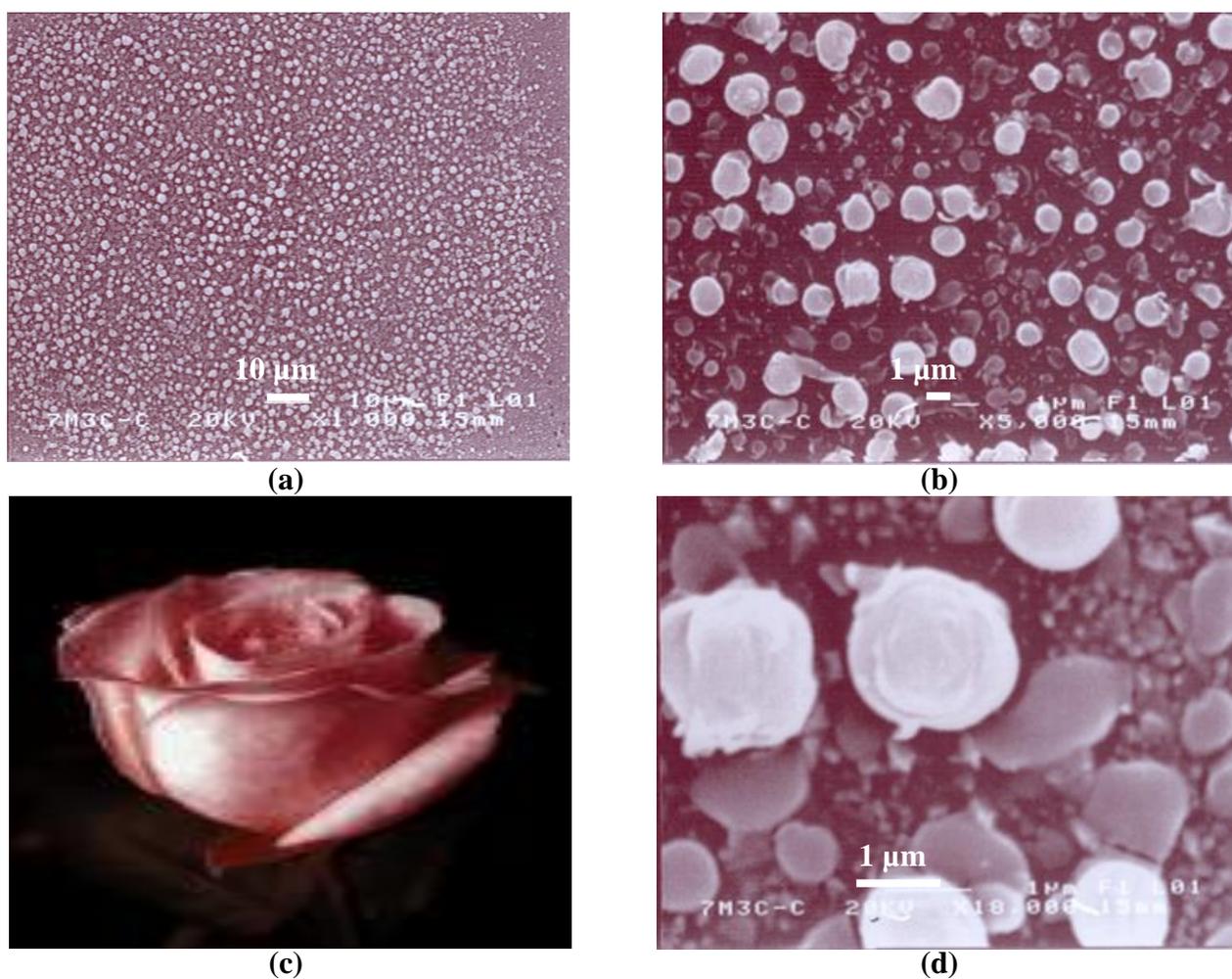


Figura 4.54. Morfología de los recubrimientos $\text{MgO}:\text{CeO}_2$ sobre cuarzo a diferentes magnificaciones (a) 1000x, (b) 5000x, (c) imagen de una rosa para comparación de la morfología y (d) 18000x.

En estas micrografías (Figura 4.54) se puede observar que el tamaño de las partículas que conforman la película se encuentra desde 300 nm hasta 1 μm . Las partículas tienen una apariencia tipo “rosa” como se puede observar en la imagen mostrada en el inciso (c). En la Figura 4.55 muestra otra área del recubrimiento sobre cuarzo, en estas micrografías, es evidente que aunque los recubrimientos cubren en su totalidad al sustrato la forma de las partículas es muy irregular.

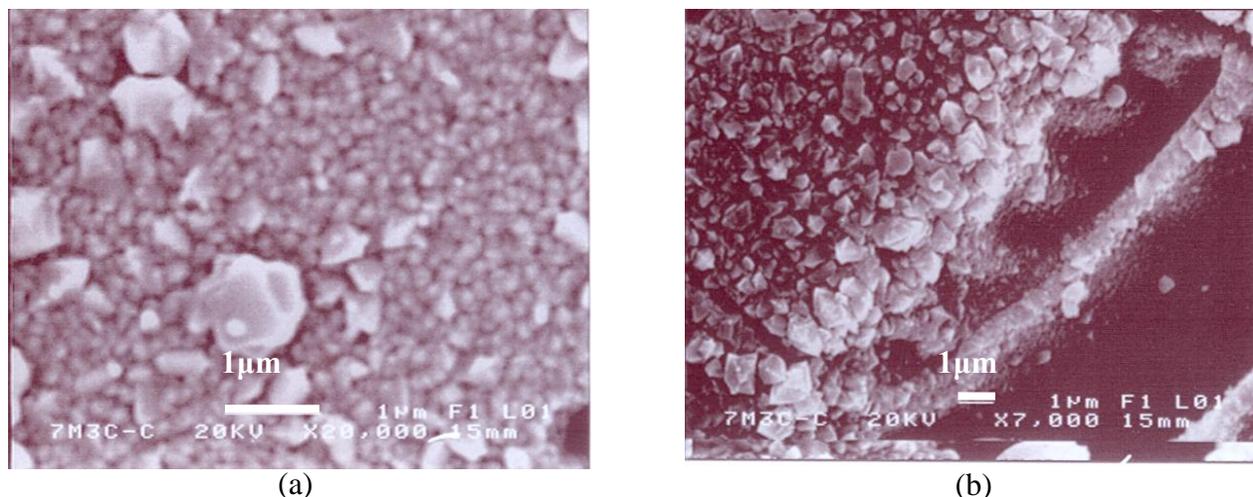


Figura 4.55. Morfología de los recubrimientos $\text{MgO}:\text{CeO}_2$ sobre cuarzo a diferentes magnificaciones (a) 20000x y (b) 7000x.

Por otro lado, una morfología más uniforme con tamaños de partícula que varían desde 130-200 nm se observó para los recubrimientos sintetizados sobre aluminio. Asimismo, se puede comentar que el crecimiento en este sustrato es de tipo columnar (Figuras 4.56 a-d). Por comparación con los sustratos de cuarzo, es evidente que el sustrato metálico modifica la forma, tamaño, homogeneidad y propiedades texturales del depósito. La influencia del sustrato en este tipo de recubrimientos también puede observarse al comparar la morfología del sistema $\text{MgO}:\text{CeO}_2$ con los datos reportados en la literatura para recubrimientos de MgO y CeO_2 por el mismo proceso [91, 92]. El tipo de crecimiento en estos sistemas es reportado como columnar, sin embargo, la forma de las partículas es muy diferente (triangular) a la semiesférica aquí observada. En estos casos, aunque otros factores pueden estar influyendo en la forma de las partículas la influencia más importante se puede atribuir al sustrato.

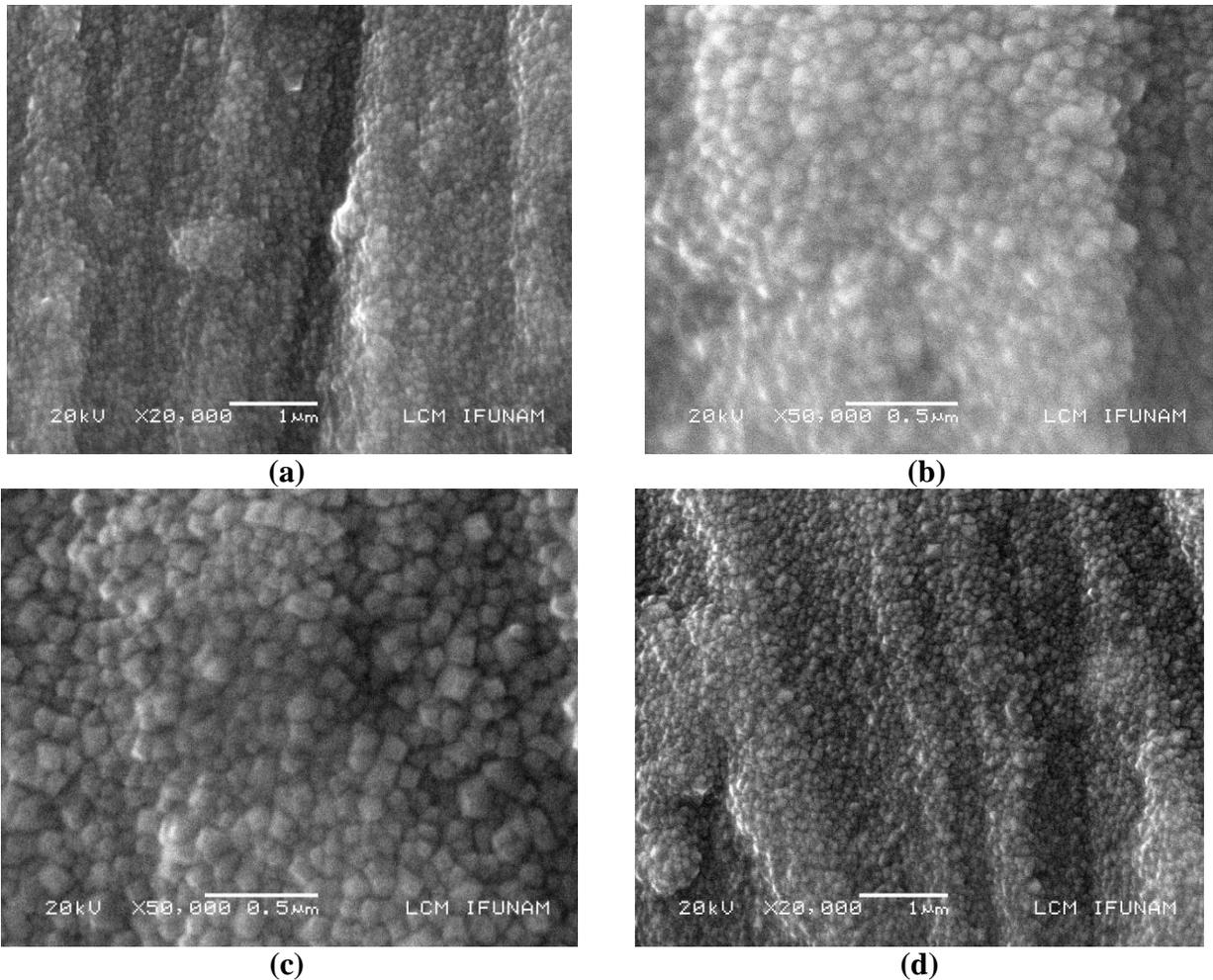


Figura 4.56 Micrografías de MEB de MgO:CeO₂ a diferentes áreas y magnificaciones sobre aluminio AA6066 (a y d) 20000x y (c y b) 50000x.

4.2.8.3 Microscopía de fuerza atómica

Para corroborar y obtener información adicional del sistema MgO:CeO₂ depositado en ambos sustratos se realizó un análisis superficial de las muestras mediante MFA y los resultados se presentan en la Figura 4.57 a-b. Este análisis se realizó en un área aleatoriamente seleccionada de 25 μm² sobre la superficie de las muestras. A partir de estas mediciones se determinaron valores de rugosidad de 103.62 y 165.53 nm para sustratos de cuarzo y aluminio, respectivamente. Adicionalmente, se puede observar que los sustratos están recubiertos en su totalidad y presentan el crecimiento columnar previamente observado en las mediciones realizadas por MEB. El incremento en los valores de rugosidad se puede correlacionar con la el tipo de crecimiento y tamaño de las partículas que la conforman [51, 92-93].

Incluso comparando la superficie 3D de ambos substratos se observan las fuertes diferencias en tamaños de partícula previamente mencionadas.

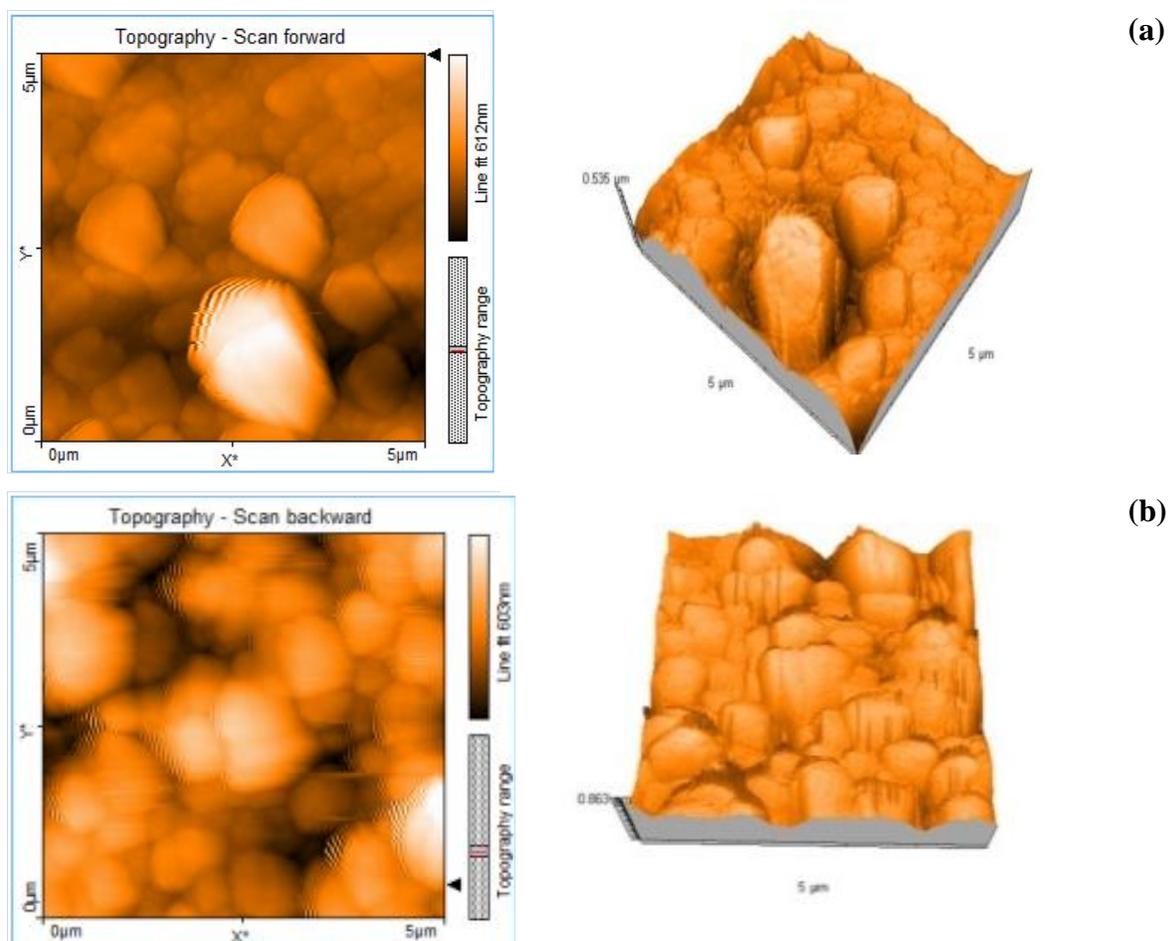


Figura 4.57. Micrografías de MFA, de las películas de MgO:CeO₂ (a) en cuarzo, con un área de 5 x 5 μm, (b) en aluminio AA6066, con un área de 5 x 5 μm.

4.2.8.4. Evaluación electroquímica

La evolución del potencial de corrosión en el recubrimiento obtenido durante 900 s de estabilización y su comparación con el aluminio desnudo en una solución de NaCl al 3.5 % en peso se muestra en la Figura 4.58. Después de este tiempo de estabilización, el potencial de corrosión es de -795 y -1205 mV_{ECS} para el sustrato sin y con recubrimiento de MgO:CeO₂, respectivamente. Como se puede apreciar, el recubrimiento aplicado causa desplazamiento del potencial en sentido negativo. De hecho, mientras la evolución de las muestras sin recubrir permanece casi constante en el intervalo de tiempo evaluado, después de aplicar el recubrimiento sufre ciertos cambios relacionados con las reacciones

redox durante la estabilización superficial. En general, se ha observado que la formación de óxidos de cerio conduce a un desplazamiento del potencial en sentido anódico; sin embargo en este caso, aunque los compuestos de óxido de cerio están formando la película, la composición está integrada de manera importante por óxido de magnesio (MgO), razón por la cual el desplazamiento es muy pronunciado en dirección catódica.

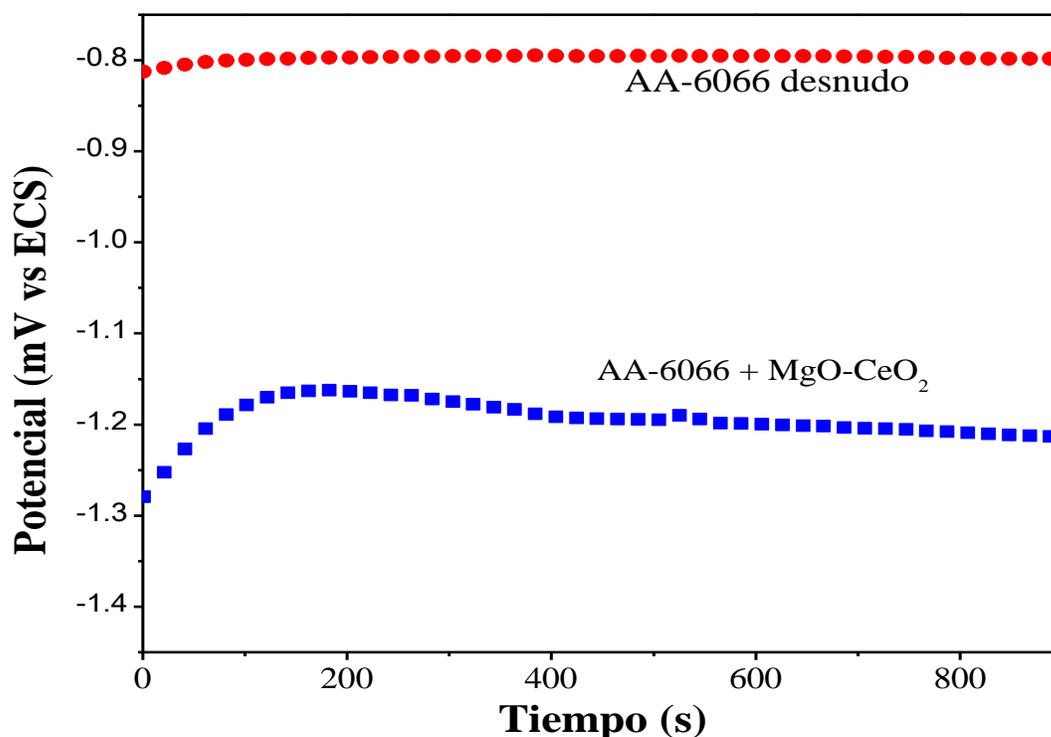


Figura 4.58. Medición de potencial a circuito abierto del sistema MgO:CeO₂ en una solución al 3.5 % en peso de NaCl.

Una tendencia similar en el potencial se observó durante el análisis realizado en las curvas de Tafel en el medio agresivo, Figura 4.59. La forma de las curvas en la región anódica es muy similar en ambos casos, sin embargo, en la región catódica se aprecian ciertos cambios; el más evidente sin duda es el desplazamiento hacia valores de densidad de corriente de corrosión más pequeños. Esta disminución es de cinco veces comparada con la aleación sin recubrimiento. Los cambios observados en las curvas de polarización (región catódica) sugieren una reducción en la actividad electroquímica del sistema inhibiendo el proceso de corrosión cuando se aplica el recubrimiento.

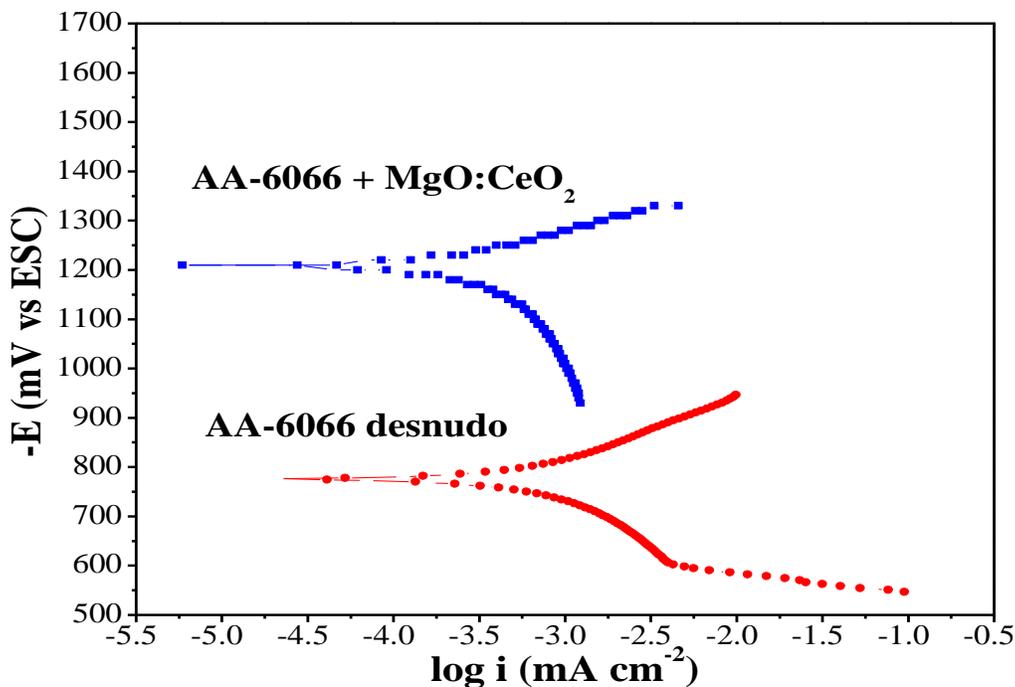


Figura 4.59. Curvas de Tafel para el aluminio AA6066 con recubrimiento y desnudo.

Con el fin de corroborar estos resultados se realizó un análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica y los resultados se presentan a continuación. Los espectros de impedancia en la forma de Nyquist se presentan en la Figura 4.60. Cabe hacer mención que estas mediciones se realizaron a partir del potencial de corrosión determinado en las evaluaciones de potencial a circuito abierto. Un claro incremento en los valores de impedancia real e imaginaria puede observarse al aplicar el recubrimiento en las muestras, lo cual sugiere una barrera de protección formada por las especies de Ce que conforman la película principalmente en la forma de óxidos, aunque no podría descartarse la formación de compuestos de algún hidróxido de cerio durante la evaluación electroquímica, los cuales compactarían el recubrimiento. Incluso, es probable la formación de una mezcla de hidróxidos y óxidos de magnesio y cerio, como se ha mencionado por otros autores cuando han aplicado otros métodos de síntesis como es el caso de los tratamientos de conversión química [90-94]. Estos diagramas presentan un ciclo capacitivo pronunciado atribuido a las características de protección del recubrimiento, aunque al parecer proporciona una protección parcial ya que se observan claramente dos semicírculos, a altas frecuencias representa el comportamiento de las películas MgO:CeO₂, mientras que a bajas frecuencias es característico de un proceso donde ha comenzado el proceso de degradación del recubrimiento.

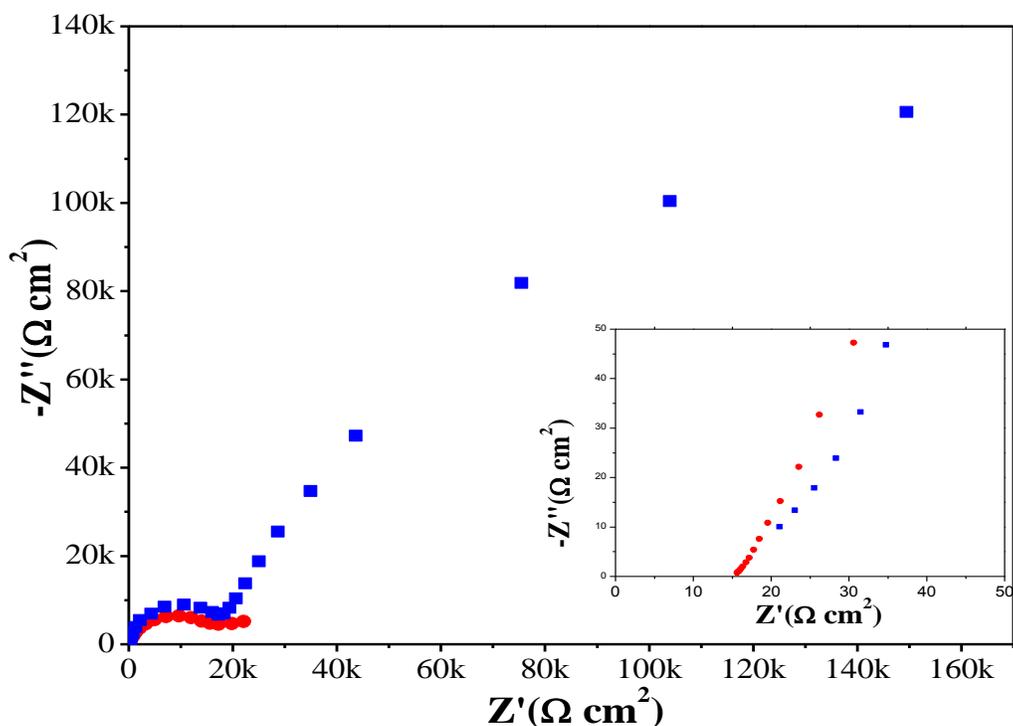


Figura 4.60 Diagramas de Nyquist para los recubrimientos MgO:CeO₂ obtenidos por la técnica de AP-MOCVD.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que a pesar de la baja composición de cerio en la película formada (con respecto a los tratamientos de conversión), el papel de este compuesto permite incrementar de manera importante la resistencia a la transferencia de carga. La razón de esta protección puede explicarse en función de las características de este compuesto. El óxido de cerio (IV) presenta una estructura cúbica tipo fluorita, la cuál es termodinámicamente estable. Este tipo de lantánido actúa como una barrera de protección entre las especies corrosivas (Cl⁻) y el sustrato. Además el hecho de que el estado de oxidación dominante de estos compuestos en la película es (IV), el cual se ha reportado como el encargado de incrementar las propiedades de corrosión [95] y explica el comportamiento obtenido.

Por otro lado, un análisis de la superficie después de la evaluación electroquímica puede ser muy importante para mostrar el daño superficial durante la evaluación y entender el o los mecanismos de corrosión (Figura 4.61 a-f). El análisis a diferentes magnificaciones realizado mediante MEB no muestra un daño superficial aparente, por lo que solo se presenta una difusión del electrolito en la porosidad de la película. De hecho en esta etapa, se comienza apreciar la formación de algunos productos de corrosión

de manera aislada sobre la superficie del recubrimiento (partícula blanca de 1 μm , Figuras 4.60 b, e, f) mientras que, la medición de los tamaños de partícula en otras regiones es muy similar al reportado antes de la evaluación.

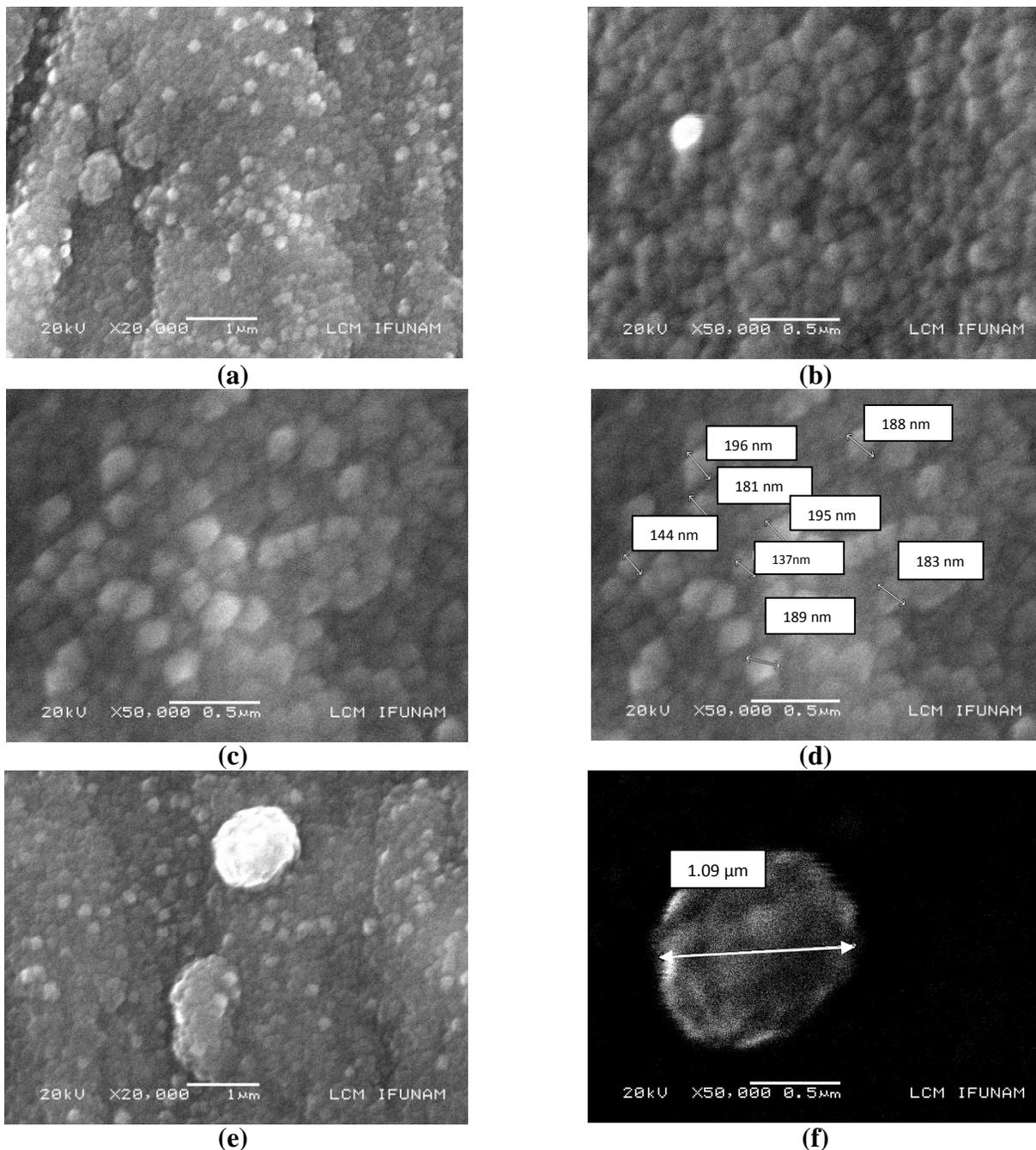


Figura 4.61 Micrografías de MEB de $\text{MgO}:\text{CeO}_2$ sobre Aluminio AA606, después de realizadas las pruebas electroquímicas, mostrando diferentes áreas y magnificaciones (a y e) 20000x y (b-d y f) 50000x.

De esta manera, en la superficie del sustrato recubierto con el sistema MgO:CeO₂, las reacciones que pueden considerarse están integradas por las reacciones individuales de cada compuesto oxidado conformando la película. Es decir, el óxido de magnesio podrá formar hidróxido de magnesio, el cual es termodinámicamente más estable en medios acuosos con su eventual disolución de acuerdo con la siguientes reacciones [36]:

Primera etapa del mecanismo de corrosión;



En la segunda etapa una parte del magnesio se puede transformar a hidróxido. Adicionalmente, es probable que el magnesio no se encuentre completamente convertido a óxido, por lo que adicionalmente este primeramente se disolverá iónicamente;



Reacción catódica



Por su parte, las reacciones para el óxido de cerio pueden expresarse de la siguiente manera:

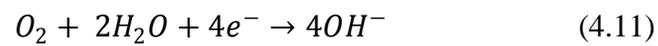
Primera etapa reacción anódica;



Segunda etapa



Mientras que la reacción, catódica sería la misma que se presenta en la ecuación 4.5. Finalmente, cuando el electrolito alcanza la superficie del substrato, la corrosión de la aleación de aluminio AA6066, puede ser considerada como una combinación de al menos dos reacciones electroquímicas, que ocurren cuando los sitios anódicos se disuelven, mientras que en las de los catódicos se produce una reacción de reducción de oxígeno, reaccionando para formar hidróxidos de aluminio u óxidos de aluminio [66,96].



4.2.9. Recubrimientos de CeO₂:MgO (70:30)

4.2.9.1. Difracción de rayos-X

En el difractograma de los recubrimientos de Ce₂O₃:MgO, 70:30 (Figura 4.62), se observan los planos (102) y (212) para el óxido de cerio (III) y para el óxido de magnesio (200) y (220), los cuales se verificaron con las cartas cristalográficas JCPDS 00-044-1086 y JCPDS 01-045-0946, respectivamente. La combinación de estos materiales por el proceso CVD no produce una aleación o solución sólida, por esta razón el recubrimiento está formado por los compuestos individuales en forma de óxidos. Las reflexiones obtenidas corresponden a la estructura cristalográfica hexagonal y cúbica centrada en las caras para el MgO y CeO₂, respectivamente.

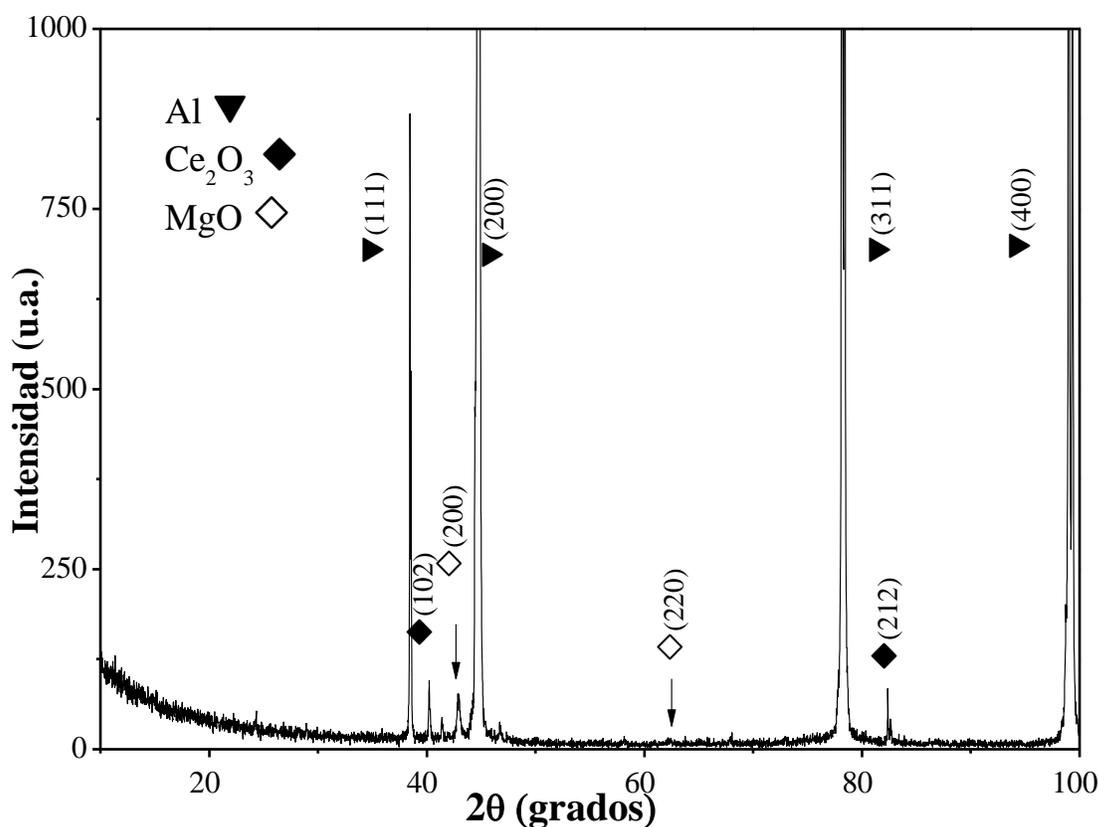


Figura 4.62. Difractogramas del recubrimiento de CeO₂:MgO en una relación 70:30 sobre sustrato de aluminio.

4.2.9.2. Microscopía electrónica de barrido

El análisis de morfología a diferentes magnificaciones para este sistema se presenta en la Figura 4.63.

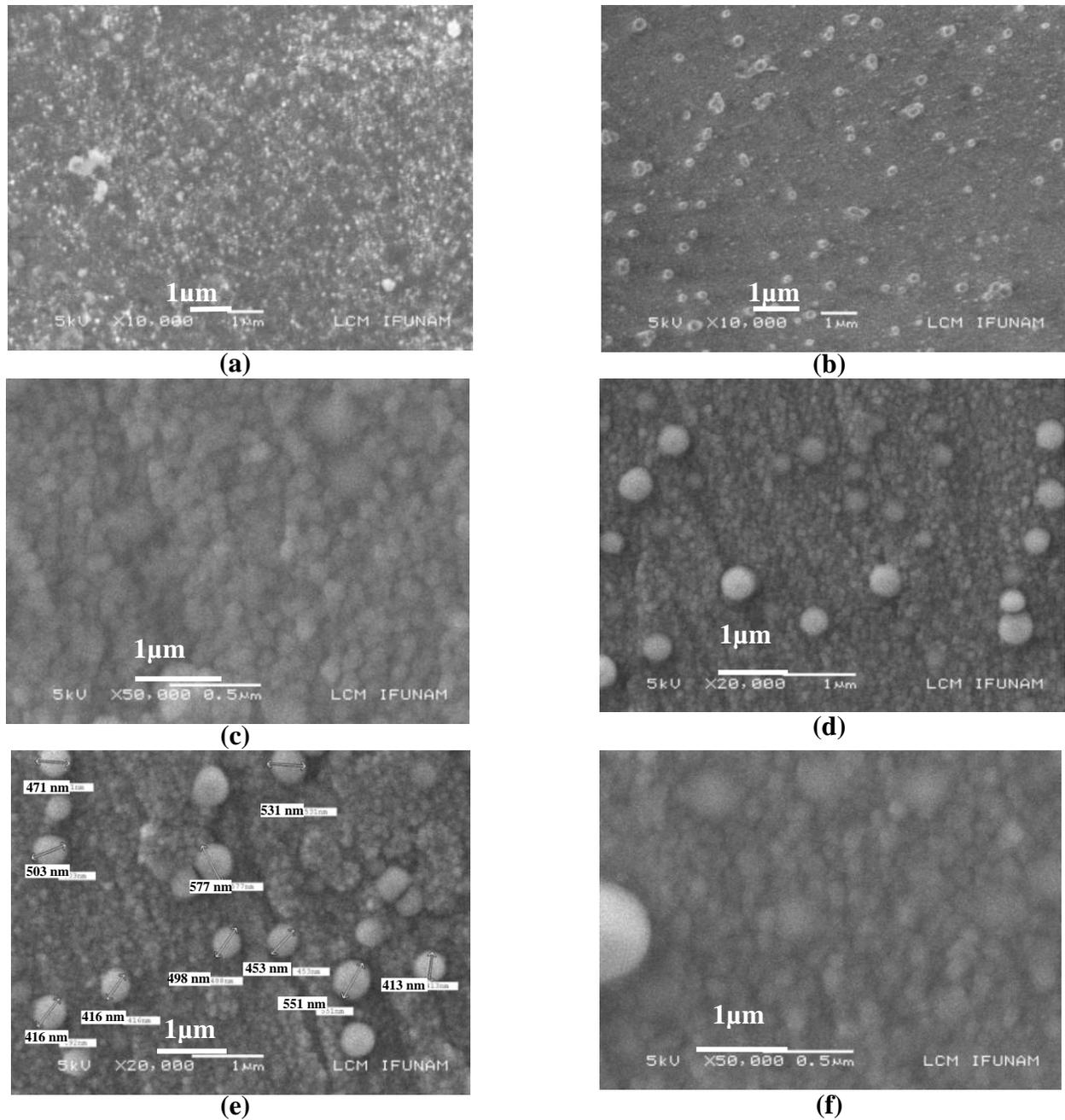


Figura 4.63 Micrografías de MEB de los recubrimientos de Ce₂O₃:MgO en una relación 70:30 sintetizados sobre la aleación de aluminio AA6066.

De manera interesante se pudo observar claramente las partículas que conforman los óxidos de cerio (partículas más claras) y el MgO (partículas más oscuras), estas partículas o aglomerados en forma de nódulos tienen tamaños de ~ 100 nm y 400 nm, respectivamente. Este recubrimiento se encuentra depositado de manera uniforme sobre el sustrato con porosidad baja.

El crecimiento de tipo columnar parece ser evidente en estas micrografías, sin embargo para corroborar el tipo de crecimiento a continuación se presenta el análisis de las muestras mediante MFA.

4.2.9.3. Microscopía de fuerza atómica

A fin de determinar el tipo de crecimiento en este sistema, las películas se analizaron en dos sustratos, cuarzo y aluminio. Los resultados de la morfología se presentan en las Figura 4.64 a-d.

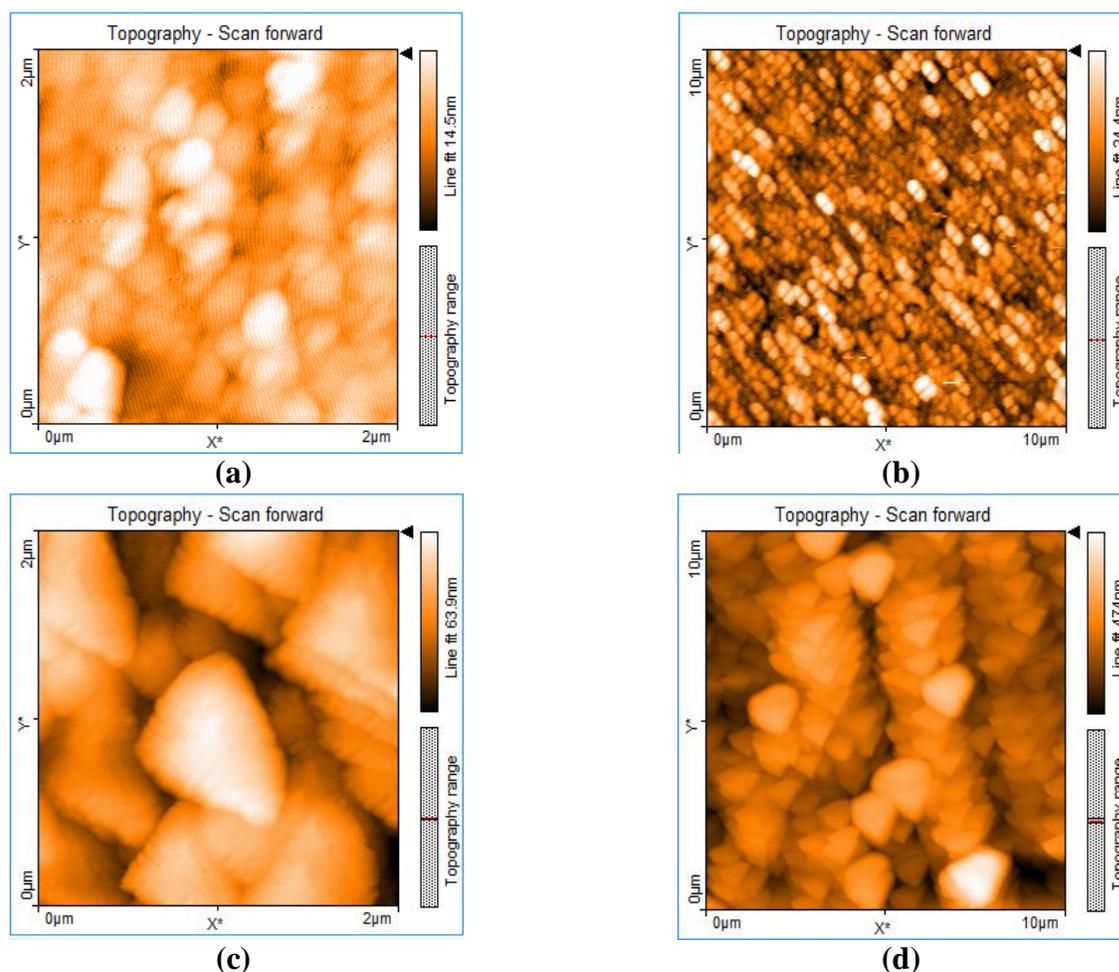


Figura 4.64. Micrografías de MFA sobre sustrato: (a-b) cuarzo y (c-d) de aluminio AA6066, con áreas de (a y c) de 2 x 2 μm y (b y d) de 10 x 10 μm.

Estas micrograffías presentan diferencias importantes en la forma de la partícula, evidenciando un mecanismo de crecimiento en columnas, sin embargo la forma de la partícula no es nodular, sino que tiende a presentar formas triangulares.

Los valores de rugosidad en estas películas (Tabla 4.17) son muy elevados comparados con los recubrimientos sintetizados previamente, sin embargo es comparable con recubrimientos que presentan este tipo de crecimiento.

Tabla 4.17. Rugosidades de películas CeO₂:MgO (70:30) sobre cuarzo (a-b) y aluminio AA6066 (c-d).

Parámetro	(a)	(b)	(c)	(d)
Área	0.4031 nm ²	10.08 nm ²	0.4031 nm ²	10.08 nm ²
Ra	179.73 nm	3.609 nm	10.889 nm	54.85 nm
Rq	228.23 nm	4.6991 nm	13.13 nm	70.221 nm

Con el fin de determinar si este tipo de recubrimientos presenta un incremento en las propiedades de protección contra la corrosión a continuación se discutirán los resultados obtenidos durante la evaluación electroquímica.

4.2.9.4. Pruebas electroquímicas

La evolución del potencial de corrosión en el recubrimiento obtenido durante 900 s de estabilización y su comparación con el aluminio desnudo en una solución de NaCl al 3.5 % en peso se muestra en la Figura 4.65.

Después de este tiempo de estabilización el potencial de corrosión fue de -1.1139 mV_{ECS} para el substrato sin recubrir y -1.3863 mV_{ECS} para la muestra con recubrimiento; como se puede apreciar, el recubrimiento aplicado causa desplazamiento del potencial en sentido negativo, con un comportamiento muy similar al que presentan los recubrimientos de CeO₂. De esta manera, la evolución durante las mediciones es el siguiente: el material desnudo presenta por una disminución durante los primeros 200 s aproximadamente, seguido por un descenso paulatino hasta alcanzar un potencial aproximadamente constante al término de la evaluación. Es bien conocido que un tiempo prudente para evaluar el potencial de equilibrio o de corrosión es de aproximadamente 15 minutos, debido a que este potencial es

considerado durante las evaluaciones posteriores. En este sentido, tiempos mayores podrían causar un deterioro adicional sobre la superficie y mediciones posteriores erróneas.

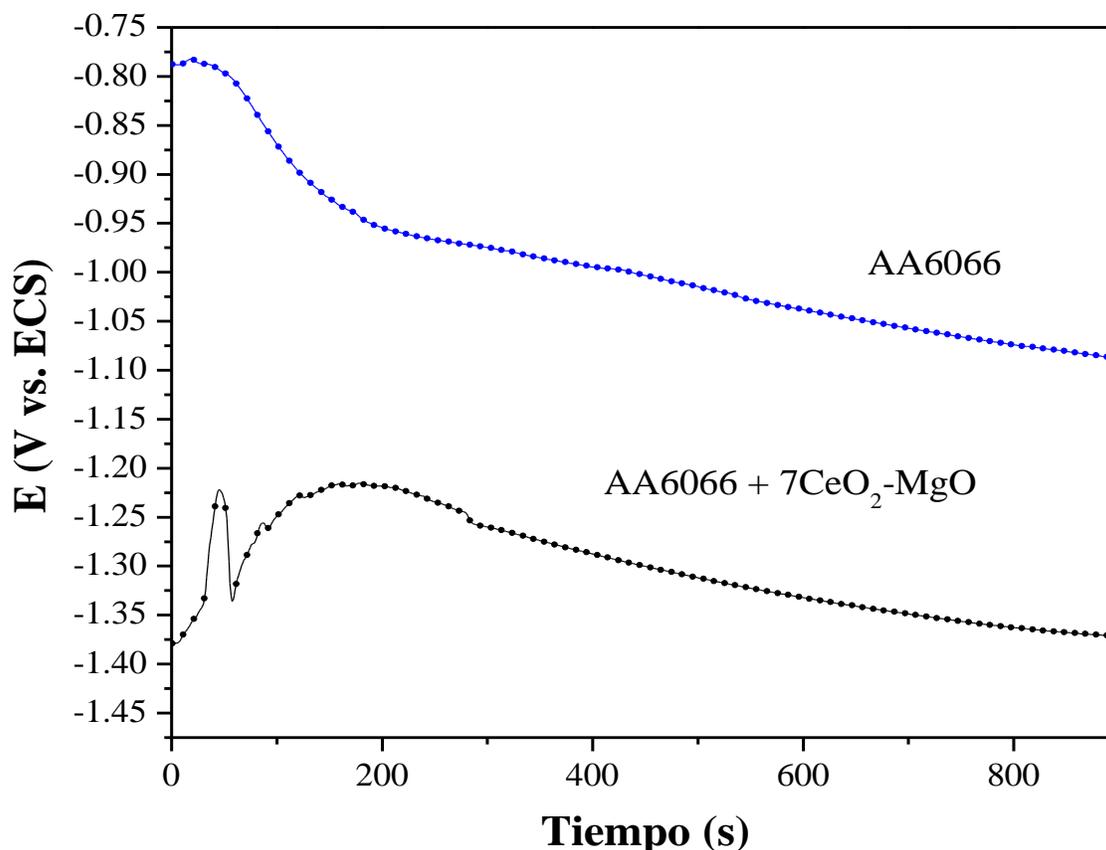


Figura 4. 65. Medición de potencial a circuito abierto del aluminio AA6066 con y si recubrimiento de CeO₂: MgO en una proporción 70:30.

Por otro lado, en las muestras con recubrimiento se observan cambios de incrementos y disminución del potencial de forma abrupta, durante los primeros 100 s, posteriormente, se lleva a cabo un incremento de 250 s y finalmente, vuelve a disminuir hasta un potencial constante. En general, se ha observado que la formación de óxidos de cerio conduce a un desplazamiento del potencial en sentido anódico; sin embargo en este caso, aunque los compuestos de óxido de cerio están formando la película, el desplazamiento de este potencial puede relacionarse directamente con la no homogeneidad de los recubrimientos.

La evaluación de las propiedades electroquímicas de estos recubrimientos se evaluaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de Tafel y los resultados se presentan en las Figuras 4.66 y 4.67.

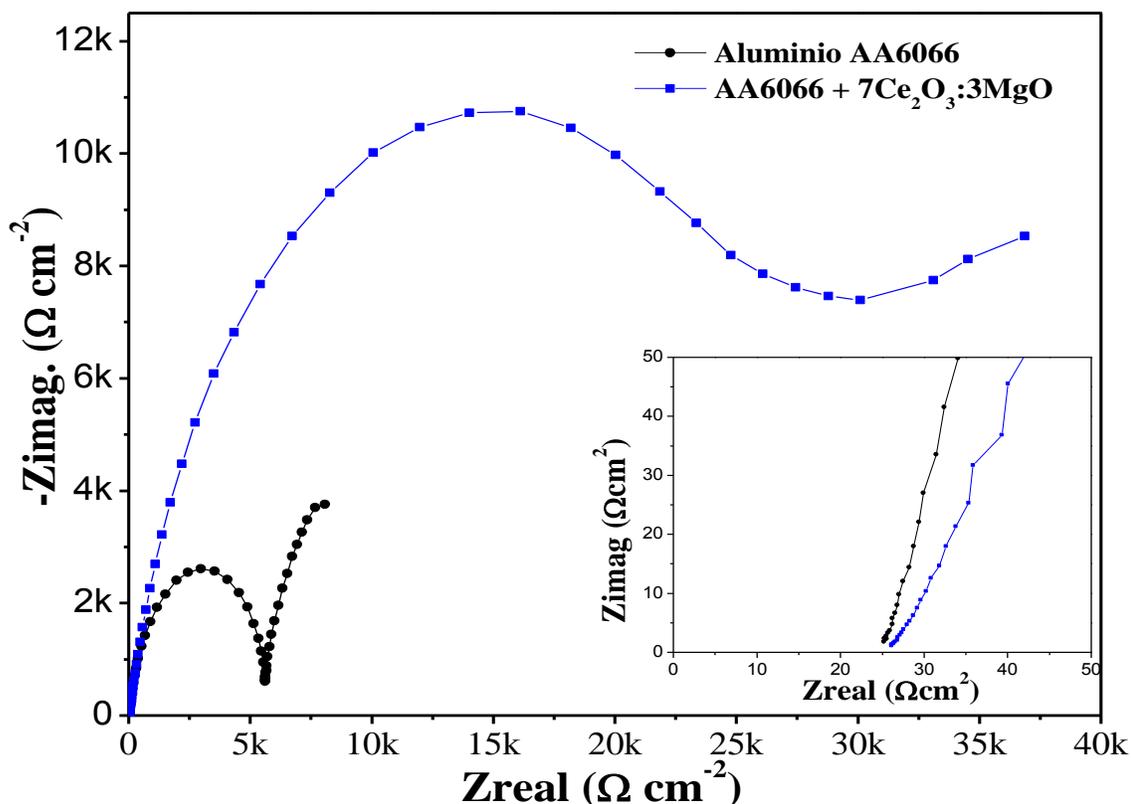


Figura 4.66 Diagramas de impedancia de Nyquist para el recubrimiento de Ce₂O₃:MgO en una relación 70:30 y del substrato de aluminio comercial desnudo.

La resistencia a la solución es aproximadamente de 25 Ω cm² mismo que es consistente con el análisis previamente determinado para los recubrimientos de CeO₂ mientras que la resistencia a la transferencia de carga, la cual está relacionada con las propiedades de protección anticorrosiva tiene un valor de 5700 y 25000 Ω cm², para películas de Ce₂O₃:MgO y el aluminio sin recubrir desnudo, respectivamente. Adicionalmente, se puede observar que el aluminio sin recubrir presenta valores de impedancia superiores a lo que se reporta en la literatura con un semicírculo bien formado y una pequeña recta a bajas frecuencias, misma que está relacionada con el proceso de difusión del electrolito. Una tendencia similar se observó en los materiales recubiertos, aunque en este caso la difusión a bajas frecuencias es

más pronunciada, probablemente por la gran difusión que se presenta y que respalda la morfología observada con anterioridad.

La baja protección que se observa en el comportamiento del espectro de impedancia es comprobada con las curvas de polarización potenciodinámica (Tafel), Figura 4.67. En esta figura además se observa que el recubrimiento no protege a la película e incrementa la velocidad de corrosión del sustrato (mayores densidades de corriente). Por lo tanto, a pesar de que tradicionalmente los recubrimientos de óxido de cerio han mostrado un incremento en las propiedades de corrosión en diversos sustratos, la morfología juega un papel muy importante, por lo que en este caso no se ha logrado un incremento en las propiedades de protección.

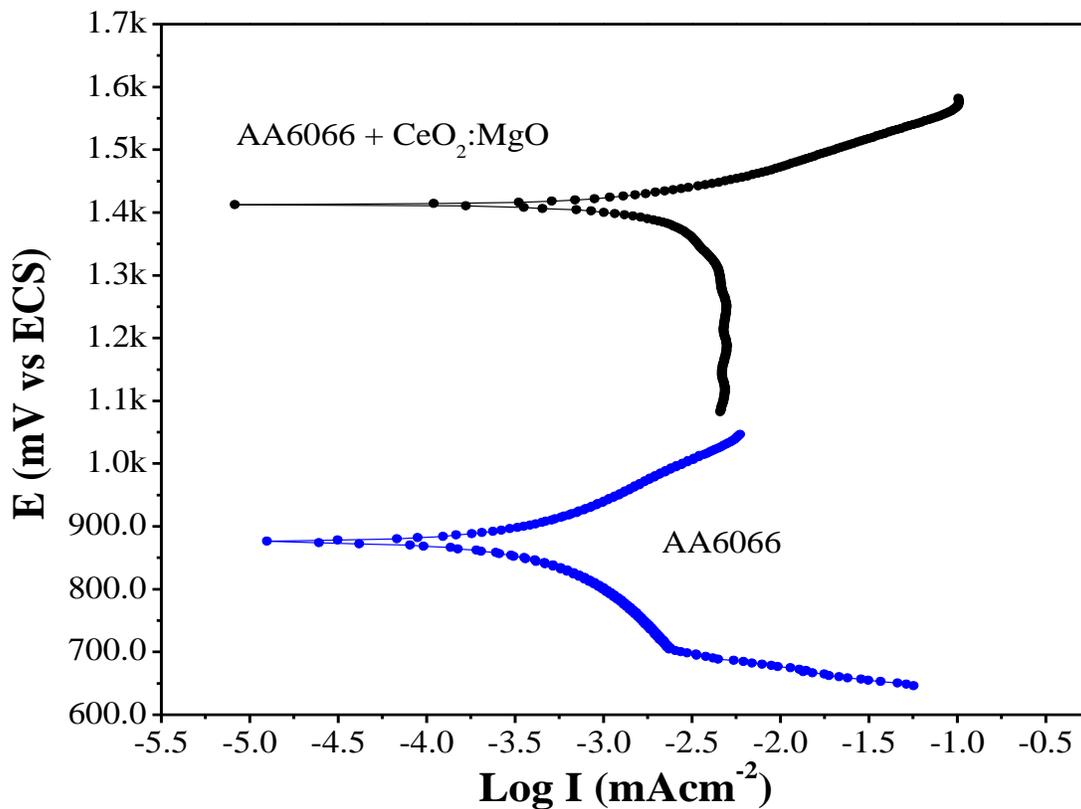


Figura 4.67 Curvas de polarización (diagrama de Tafel) de recubrimientos de $\text{Ce}_2\text{O}_3:\text{MgO}$ (70:30) y de la aleación comercial de aluminio AA6066.

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, además de protección contra la corrosión de recubrimientos de ZnO, MgO, CeO₂ y sus combinaciones, en diferentes sustratos por la técnica MOCVD. A partir de los resultados obtenidos se obtuvieron las siguientes conclusiones:

El pre-tratamiento realizado en sustratos metálicos de acero galvanizado no influye en el mecanismo de crecimiento de películas de ZnO y MgO, el cual presenta un mecanismo tradicional de Volmer-Weber (tipo islas).

Un tratamiento posterior a la síntesis (sellado con agua desionizada) de películas de ZnO en sustratos de acero galvanizado incrementa las propiedades de protección contra la corrosión y dureza. El incremento observado es, sin embargo, inferior a los recubrimientos típicos reportados en la literatura.

Considerando el punto de fusión de este sustrato (420 °C) no es posible obtener recubrimientos de ZnO resistentes a la corrosión con el arreglo experimental utilizado.

El sustrato, en conjunto con los parámetros de depósito, tiene un papel fundamental en las propiedades estructurales y morfológicas de las partículas que conforman al recubrimiento; de esta manera, cuando se sintetizaron películas de ZnO sobre sustratos de la aleación de aluminio AA6066 se lleva a cabo un crecimiento columnar en forma de hexágonos y una dirección cristalográfica preferencial en el plano (002), mientras que en el acero galvanizado no aparece tal orientación.

Los recubrimientos de MgO sintetizados en cuarzo presentan un crecimiento columnar con terminaciones angulares y diferentes ramificaciones de columnas las cuales, aparentemente, crecen a partir de las partículas semiesféricas, mientras que en sustratos metálicos de aluminio se observan morfologías totalmente diferentes, con un crecimiento columnar tipo faceta (forma de tornillo).

Las películas de CeO₂ sintetizadas tienen una morfología en forma compacta, densa, una simetría de grano en forma poligonal y un tamaño de grano en el intervalo de ~50 µm -70 µm, el cual puede correlacionarse con el flujo de oxígeno suministrado durante el proceso AP-MOCVD.

El flujo de gas de reacción es determinante en el crecimiento de todas las películas; sin embargo, se aprecia con mayor claridad en los compuestos de óxido de cerio que se obtienen durante la síntesis del recubrimiento CeO_2 , Ce_2O_3 , y no estequiométrico CeO_{2-x} .

Los recubrimientos $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$ muestran una morfología, propiedades de absorbanza de los rayos UV y parámetros reticulares diferentes a las presentadas por las películas de ZnO , por lo que estas diferencias están correlacionadas con la presencia intersticial del CeO_2 en la estructura típica del ZnO (Wurzita). La obtención de este tipo de estructura se corroboró mediante la microscopía electrónica de transmisión.

El incremento en el contenido de cerio causa una disminución en el % de transmitancia e incrementa la opacidad de las películas $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$, por lo que tienen una aplicación potencial en su uso como bloqueadores de UV, entre otras.

Entre los recubrimientos evaluados, la película $\text{MgO}:\text{CeO}_2$ (70:30) presenta las propiedades de protección contra la corrosión más altas para la aleación de aluminio AA6066 con una morfología densa y crecimiento columnar, previamente observado en las mediciones realizadas por MEB. El incremento en los valores de rugosidad se puede correlacionar con la del tipo de crecimiento y tamaño de las partículas que varían desde 130-200 nm.

Finalmente, estos resultados muestran la potencialidad de la técnica CVD para la obtención de películas con diferente morfología, estructura y, por ende, propiedades físicas y químicas en diferentes aplicaciones comerciales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Anticorrosive coatings: a review. P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell. *J. Coat. Technol. Res.*, 6 (2) 135-176, 2009.
- [2] H. H. Uhlig. *Uhlig's Corrosion Handbook* 2da ed. (ed. R. W. Revie) (John Wiley & Sons, Londres, 2000).
- [3] Corrosión María Teresa Cortés M. / Pablo Ortiz H. Hipótesis/ Apuntes científicos Uniandinos No. 4 / Dic. 2004.
- [4] Control de la corrosión/ Estudio y medida por técnicas electroquímicas, J. A. González, Consejo Superior de Investigación Científica/ Centro Nacional de Investigación Metalúrgica. España, 1989.
- [5] V. S. Sastri, *Corrosion inhibitors*, John Wiley & Sons, London, 1998.
- [6] *Protection of Metals*, Vol. 37, No. 2, 2001, pp. 101–107. Translated from *Zashchita Metallov*, Vol. 37, No. 2, 2001, pp. 119–125, Yu. I. Kuznetsov. *Corrosion Inhibitors in Conversion Coatings*. III.
- [7] ISSN 0033-1732, *Protection of Metals*, 2007, Vol. 43, No. 4, pp. 391–397. © Pleiades Publishing, Inc., 2007. Original Russian Text © S.V. Oleinik, Yu.I. Kuznetsov, 2007, published in *Zashchita Metallov*, 2007, Vol. 43, No. 4, pp. 421-428. S. V. Oleinik and Yu. I. Kuznetsov. *Corrosion Inhibitors in Conversion Coatings*. IV.
- [8] *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, Organización Internacional del Trabajo, O.I.T., ministerio de trabajo y asuntos sociales, 3ª. Edición, 2001, cap 63, Metales: propiedades químicas y toxicidad (Director del capítulo Gunnar Nordberg).
- [9] Ashraf, P.M., Shibli, S.M.A., Development of CeO₂ – and TiO₂ – incorporated aluminium metal-composite matrix with high resistance to corrosion and biofouling ,*J. Solid State Electrochem* (2007) Springer.
- [10] Hasannejad, H., Shahrabi, T., Rouhaghdam, A.S., Alifkhazraei, M., Saebnoori, E., Investigation of heat- treatment and pre-treatment on microstructure and electrochemical properties of cerium nano-oxide films on AA7020-T6 by sol-gel methods, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5683.
- [11] Pardo, A., Feliú, S. Jr., Merino, M.C., Arrabal, R., Matykina, E., The effect of cerium and lanthanum surface treatment on early stage of oxidation of A361 aluminum alloy at high temperature, *Applied Surface Science* 254 (2007) 586-595.
- [12] Ivill, M., Patel, M., Kim, K., Bae, H., Pearton, D.P., Norton, D.P., Budai, J.D., Epitaxial growth of CeO₂ on (100) InP using reactive r.f. magnetron sputtering, *Applied Physics A* 75 (2002) 699.
- [13] Choy, K.L., Chemical Vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science* 48 (2003) 57-170.
- [14] I.A. Kowalik, E. Guziewicz, K. Kopalko, S. Yatsunencko, A. Wójcik-Głodowska, M. Godlewski, P. Dłużewski, E. Łusakowska, W. Paszkowicz, Structural and optical properties of low-temperature ZnO films grown by atomic layer deposition with diethylzinc and water precursors, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 1096–1101.
- [15] M. Wang, L. Zhang, the influence of orientation on the photoluminescence behavior of ZnO thin films obtained by chemical solution deposition, *Materials Letters* 63 (2009) 301-303.

-
- [16] N.C. Hosking, M.A.Ström, P.H. Shipway, C.D. Rudd, Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel, *J. Corrosion Science*, Vol. 49, (2007), pp 3669-3695.
- [17] Yasuhiko MIYOSHI, State of the Art in Precoated Steel Sheet for Automotive Body Materials in Japan, *ISIJ International*, Vol. 31 (1991), No. 1, pp. 1-10.
- [18] Johnson B.Y., Edington J., O'Keefe M.J., Microstructural characteristics of cerium oxide onversion coatings obtained by various aqueous deposition methods *Mater Sci Eng A* 361 (2003) A225.
- [19] Mishra, A.K., Balasubramaniam, R., Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides *Materials Chemistry and Physics* 103 (2007) 385.
- [20] M.A. Domínguez-Crespo, A.M. Torres-Huerta, S.E. Rodil, E. Ramírez-Meneses, G.G. Suárez-Velázquez, M.A. Hernández-Pérez, Effective corrosión protection of AA6061 aluminum alloy by sputtered Al-Ce coatings, *Electrochemica Acta*, 55 (2009) 498-503.
- [21] José A. González Fernández, Control de la corrosión, Estudio y medida por técnicas electroquímicas, consejo superior de investigaciones científicas, centro nacional de investigaciones metalúrgicas, Madrid, 1989.
- [22] A.B. Bard, G. I. Inzelt, F.S. Scholz (Eds), *Electrochemical Dictionary*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [23] Sabino Menolasina, Fundamentos y aplicaciones de electroquímica, Universidad de Los Andes, Consejo de Publicaciones, Mérida-Venezuela, 2004 (ISBN 980-11-0802-09).
- [24] Juan Genescá Llongueras (Editor), Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Universidad Autónoma de México, México 2002.
- [25] Mark E. Orazem & Bernard Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, The electrochemical Society Series, A Jhon Wiley & Sons, Inc., Publication, USA 2008.
- [26] J. C. Scully, *The fundamentals of CORROSION*, 3rd Edition, Pergamon Press, Great Britain 1990.
- [27] Javier Ávila y Joan Genescá, Más allá de la herrumbre I, 2da Reimpresión, FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, México 1996.
- [28] Javier Ávila y Joan Genescá, Más allá de la herrumbre II, 3a Reimpresión, FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, México 1996.
- [29] Javier Ávila y Joan Genescá, Más allá de la herrumbre III, 1a Reimpresión, FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, México 1996.
- [30] Jhon A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coating, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 3059.
- [31] S. Tsipas, J.M. Brossard, M.P. Hierro, J.A. Trilleros, L. Sánchez, F.J. Bolívar, F.J. Pérez, Al-Mn CVD-FBR protective coatings for hot corrosion application, *J. Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4489-4495.
- [32] Mathieu Delmas, Magali Ucar, Laurence Ressler, Michel Pons, Constantin Vahlas, MOCVD processed platinum-aluminum coatings on titanium alloys, *Surface & Coatings Technology* 188-189 (2004) 49-54.

-
- [33] N. Priyantha, P. Jayaweera, A. Sanjurjo, K. Lau, F. Lu, K. Krist, Corrosion-resistant metallic coatings for applications in highly aggressive environments, *J. Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 31-36.
- [34] Y.S. Li, S. Shimad, Synthesis of anticorrosion SiC and SiN_x films from alkoxide solution using liquid injection PECVD, *J. Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1160-1165.
- [35] Ch. Christoglou, N. Voudouris, G.N. Angelopoulos, M. Pant, W. Dahl, Deposition of aluminium on magnesium by a CVD process, *J. Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 149-155.
- [36] N.C. Hosking, M.A. Ström, P.H. Shipway, C.D. Rudd, Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel, *J. Corrosion Science* 49 (2007) 3669–3695.
- [37] M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Growth mechanisms of cerium layers on galvanized steel, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3693-3698.
- [38] M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Surface characterisation of cerium layers on galvanised steel, *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) 320-325.
- [39] C. Mottea, N. Mauryb, M.-G. Olivierb, J.-P. Petitjeanb, J.-F. Willemc, Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2366-2375.
- [40] M.M. Lezhnina, H. Kaetker, U.H. Kynast, Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides, *Optical Materials* 30 (2007) 264-272.
- [41] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels, *J. Electrochimica Acta* 47 (2002) 2215-2222.
- [42] Z. Lu, R. Hiskes, S.A. DiCarolis, A. Nel, R.K. Route, R.S. Feigelson, Crystalline quality and surface morphology of (100) CeO₂ thin films grown on sapphire substrates by solid source metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 156 (1995) 227-234.
- [43] Jhon McAleese, Jhom Plakatouras, Brian C.H. Steele, The use of Ce(fod)₄ as a precursor for the growth of ceria films by metal-organic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 280 (1996) 152-159.
- [44] M. Pan, G.Y. meng, H. W. Xin, C.S. Chen, D.K. Peng, Y.S. Lin, Pure and doped CeO₂ thin films prepared by MOCVD process, *Thin Solid Films* 324 (1998) 89-93.
- [45] Raffaella Lo Nigro, Roberta Toro, Graziella Malandrino, and Ignazio L. Fragalá, Heteroepitaxial Growth of Nanostructured Cerium Dioxide Thin Films by MOCVD on a (001) TiO₂ Substrates, *Chem Mater* 15 No. 7 (2003) 1434-1440.
- [46] R. Lo Nigro, G. Malandrino, I.L. Fragalá, Structural and morphological characterisation of heteroepitaxial CeO₂ films grown on YSZ (100) and TiO₂ (001) by metal-organic chemical vapour deposition, *Materials Science and Engineering B102* (2003) 323-326.
- [47] J.H. Boo, K.S. Yu, W. Koh, Y. Kim, Preparation of MgO on GaAs by metalorganic chemical vapor deposition, *Materials Letters* 26 (1996) 233-36.
- [48] O. Stryckmans, T. Segato, P.H. Duvigneaud, Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from β-diketonate, *Thin Solid Films* 283 (1996) 17-25.

-
- [49] J.M. Zeng, H. Wang, S.X. Shang, Z. Wang, M. Wang, Preparation and characterization of epitaxial MgO thin film by atmospheric-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 169 (1996) 474-479.
- [50] E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii, R. Takayama, M. Ngaki, T. Narusawa, Preferred orientations and microstructure of MgO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, *Thin solid Films* 352 (1999) 85-90.
- [51] Jin-Hyo Boo, Soon-Bo Lee, Kyu-Sang Yu, Wongyong Koh, Yunsoo Kim, Growth of magnesium oxide thin film using single molecular precursors by metal-organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 341 (1999) 63-67.
- [52] M. Manin, S. Thollon, F. Emieux, G. Berthome, M Pons, H. Guillon, Deposition of MgO thin films by liquid pulsed injection MOCVD, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1424-1429.
- [53] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata and M. Ishii, Transparent conducting ZnO thin film prepare don low temperatura substrates by chemical vapour deposition using $Zn(C_5H_7O_2)_2$, *Thin Solid Films* 246, (1994) 65-70.
- [54] K. Haga, F. Katahira, H. Watanabe, Preparation of ZnO by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and ozone, *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 145-147.
- [55] H. Funakubo, N. Mizutani, M. Yonetsu, A. Saiki & K. Shinozaki, Orientation Control of ZnO Thin Film Prepared by CVD, *Journal of Electroceramics* 4:S1, 25-32, 1999.
- [56] ASTM G103-97. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens, Warrendale, P. A, USA, (2005).
- [57] 6. Rodophe Paritsot, Samuel Forest, André Pineau, Francois Grillon, Xavier Demonet, and Jean-Michel Mategne, *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol. 35A, (2004), pp. 797- 811.
- [58] Data Sheet Aldrich 129577.
- [59] Data Sheet Fluka 96461.
- [60] C.E. Morosanu, *Thin Films Science and Technology*, 7, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, p. 360, Elsevier (1990).
- [61] Thomas A. Cruse, editor, *Fracture mechanics, nineteenth symposium*, ASTM publication code number (PCN) 04-969000-30.
- [62] A. P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosión resistence of galvanized steel in chloride containing environments, *Corrosion Science* 49 (2007) 3716-3731.
- [63] Carlos Ferrer Giménez y Vicente Amigó Borrás, *Tecnología de Materiales*, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, España, página 504.
- [64] tesis doctoral " Valorización de efluentes de decapado ácido metálico. Recuperación de zinc", Henar Samaniego Peña, Junio 2006.
- [65] Domínguez-Crespo M.A., Onofre-Bustamante E., Torres Huerta A.M., Rodríguez-Gómez F.J., Rodil S.E. and Flores-Vela A., *Synthesis and Characterization of Chomate Conversion Coating on GALVALUME and Galvanized Steel Substrates*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40A (2009) 1631.

-
- [66] Yuya Kajikawa, Suguru Noda, Growth mode during initial stage of chemical vapor deposition, *Applied Surface Science* 245 (2005) 281-289.
- [67] J.P.Cheng, X.B. Zhang, Z.Q. Luo. Oriented growth of ZnO nanostructures on Si and Al substrates. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4681.
- [68] S.M.A. Shibli, Francis Chacko, Development of nano CeO₂-incorporated high performance hot-dip zinc coating, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4971–4975.
- [69] ASTM E 384 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, ASTM International, May 1, 2009.
- [70] K R Evans Galvanizing and mechanical preparation of steel for powder coating, Sunstate Coatings Pty Ltd (1997).
- [71] Ch. Christoglou, N. Voudouris, G.N. Angelopoulos, M. Pant, W. Dahl. Deposition of aluminium on magnesium by a CVD process. *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 149–155.
- [72] Samuel Rosario Francia, Protección catódica-diseño de ánodos de sacrificio, *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*, Vol 7, N.º 13, 37-44 (2004) Universidad Nacional Mayor de San Marcos, ISSN: 1561-0888 (impreso)/1628-8097 (electrónico).
- [73] Bharat Bhushan (Editor), *Springer handbook of nanotechnology*, Springer Science + Business Media Inc, Springer Berlin Heidelberg New York.
- [74] M. Manin, S. Thollon, F. Emieux, G. Berthome, M. Pons, H. Guillon Deposition of MgO thin film by liquid pulsed injection MOCVD *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1424 – 1429.
- [75] Zhao Yuna, Zhu Guocai, Synthesis of MgO microspheres with nanosheets in a mechanical force reactor and its optical property, *Materials Science and Engineering B*, 142 (2007) 93–97.
- [76] Ji Ming Bian, Xiao Min Li, Tong Lai Chen, Xiang Dong Gao, Wei Dong Yu, Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Surface Science* 228 (2004) 297–301.
- [77] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications*, p. 59, Noyes Publications (1999).
- [78] Z. Lu, R. Hiskes, S.A. DiCarolis, A. Nel, R.K. Route, R.S. Feigelson, Crystalline quality and surface morphology of (100) CeO₂ thin films grow on sapphire substrates by solid source metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 156 (1995) 227-234.
- [79] M. Pan, G.Y. Meng, H.W. Xin, C.S. Chen, D.K. Peng, Y.S. Lin, Pure and doped CeO₂ thin films prepared by MOCVD process, *Thin Solid Films*, 324 (1998) 89-93.
- [80] André Decroly, jean-Pierre Petitjean, Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminum alloys, *Surface and Coating Technology*, 194 (2005) 1-9.
- [81] J. Yang, M. Gao, L. Yang, Y. Zhang, J. Lang, D. Wang, Y. Wang, H. Liu, H. Fan, Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 2646 (2008).
- [82] T J B Holland and S A T Redfern, *Mineralogical Magazine*, 61, 65 (1997).
- [83] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 _2005. doi: 10.1063/1.1992666.
- [84] Z. L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, *Materials Today*, 06, 26 (2004).
-

-
- [85] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, Z.-W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals *J. Crystal Growth*, 203, 186 (1999).
- [86] M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, I.A. Bakhtiari, Carbon monoxide gas-sensing properties of CeO₂-ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 3033 (2008).
- [87] Y. Kajikawa, S. Noda, Roughness evolution during chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 245, 281 (2005).
- [88] Juliana Fonseca de Lima, Renata Figueredo Martins, Cláudio Roberto Neri, Osvaldo Antonio Serra, ZnO:CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9006–9009.
- [89] Porqueras I., Person C., Corbella C., Vives M., Pinyol A., Bertran E., Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ Thin films, *Solid state ionics* 165 (2003) 131-137.
- [90] Pardo, A., Merino, M.C., Arrabal, R., Viejo, F., Muñoz, J.A., Ce conversion and electrolysis surface treatments applied to A3xx.x alloys and A3xx.x/SiCp composites, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3334.
- [91] W. Fan, P.R. Markworth, T.J. Marks, R.P.H. Chang, Growth of atomically flat homoepitaxial magnesium oxide thin films by metal-organic chemical vapor deposition, *Materials Chemistry and Physics* 70 (2001) 191–196.
- [92] Wei Ming, Choy K.L., Deposition of cerium oxide films on Si (1 0 0) and glass substrates using the ESAVD method *Journal of Crystal Growth* 284 (2005) 464–469.
- [93] Xingwen Yu, Chunan Cao, Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy, *Thin Solid State* 423 (2003) 252-256.
- [94] Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M.J., Marcos, M., Sánchez-Amaya, J.M., González-Rovira, L., Using EIS to analyse samples of Al–Mg alloy AA5083 treated by thermal activation in cerium salt baths, *Corrosion Science* 50 (2008) 1376.
- [95] Wang C., Jiang F., Wang F., The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coating for 304 stainless steel. *Corrosion Science* 46 (2004) 75-89.
- [96] Xingwen Y, Chunan C., Zhiming Y., Zhou D., Zhongda Y., Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12, *Corrosion Science* 43 (2001) 1283-1294.