



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
RECUBRIMIENTO DE CARBONO TIPO DIAMANTE EN LA  
ALEACIÓN AL 6061-T6 A PARTIR DE LA DEPOSICIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE VINAGRE GENERADO DEL  
DESTILADO DE CAÑA DE AZÚCAR.**

**TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
OPCIÓN TERMINAL TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**MAGDA ELISA ARIAS AGUILAR**

**DIRECTORES: DR. ARTURO MOLINA OCAMPO  
DR. JAN MAYEN CHAIRES**

**SINODALES: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ  
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA  
DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 03 de mayo de 2019.

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada **“Obtención y caracterización de un recubrimiento de carbono tipo diamante en la aleación Al 6061-T6 a partir de la deposición electroquímica de vinagre generado del destilado de caña de azúcar”** que presenta la alumna **MAGDA ELISA ARIAS AGUILAR**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobatorio	
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	Aprobatorio	
DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN	<del>Aprobatorio</del>	<del></del>
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobatorio	
DR. JAN MAYEN CHAIRES	Aprobatorio	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la investigación desarrollada para obtener un recubrimiento de carbono tipo diamante sobre una aleación de aluminio 6061-T6 mediante la técnica de electrodeposición, utilizando como electrolito vinagre obtenido del destilado de caña, el voltaje utilizado se mantuvo constante (15V) y los parámetros a evaluar fueron el tiempo de proceso y la concentración de bicarbonato de sodio, agregado al electrolito con el propósito de mejorar la conductividad del mismo sin elevar el voltaje. Como ánodo se utilizó una barra de grafito.

Las películas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman y pruebas de microdureza. La estructura morfológica de las películas fue substancialmente modificada debido a la concentración de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) presente en el electrolito. En los espectros Raman obtenidos para los recubrimientos mostraron la presencia de dos bandas centradas alrededor de 1350 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  región Raman en donde es frecuente registrar las señales de los materiales a base de carbono, confirmando que la deposición del recubrimiento se logró exitosamente. Algunas películas lograron mejorar hasta en un 16% el valor de microdureza con respecto al sustrato de aluminio sin recubrir. Estas películas fueron las electrodepositadas sin la adición de  $\text{NaHCO}_3$  y las que se electrodepositaron utilizando 1g/l de bicarbonato de sodio.

Las películas con las cuales se obtuvo un valor de microdureza más bajo que el que se registró para el sustrato fueron las muestras electrodepoistadas utilizando una concentración de 6g/l de bicarbonato de sodio. De acuerdo con los resultados obtenidos, la adición de bicarbonato de sodio en concentraciones superiores a 6g/l afecta negativamente la electrodeposición de películas de carbono tipo diamante sobre la aleación de aluminio.

## ABSTRACT

This document shows the research developed to obtain a diamond-like carbon coating on a 6061-T6 aluminum alloy by means of the electrodeposition technique, using as vinegar electrolyte obtained from cane distillation, the voltage used was kept constant (15V) and The parameters to be evaluated were the process time and the concentration of sodium bicarbonate, added to the electrolyte in order to improve the electrolyte conductivity without raising the voltage. A graphite rod was used as the anode.

The films were characterized by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and microhardness tests. The morphological structure of the films was substantially modified due to the concentration of sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) present in the electrolyte. In the Raman spectra obtained for the coatings they showed the presence of two bands centered around 1350 and 1600  $\text{cm}^{-1}$  Raman region where it is frequent to record the signals of the carbon-based materials, confirming that the deposition of the coating was successfully achieved. Some films managed to improve the microhardness value with respect to the uncoated aluminum substrate by up to 16%. These films were electrodeposited without the addition of  $\text{NaHCO}_3$  and those that were electrodeposited using 1 g/l of sodium bicarbonate.

The films with which a microhardness value was obtained lower than that recorded for the substrate were the electrodeposited samples using a concentration of 6 g / l of sodium bicarbonate. According to the results obtained, the addition of sodium bicarbonate in concentrations higher than 6g/l negatively affects the electrodeposition of diamond-like carbon films on the aluminum alloy.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Centro de Investigación en ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP) por permitirme pertenecer al programa de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico otorgado durante la maestría con convenio No. 618782

Al Instituto de Ciencias Físicas (ICF), UNAM, por permitirme el acceso a sus instalaciones y equipos.

A mi asesor, Dr. Arturo Molina Ocampo por permitirme trabajar bajo su tutela y brindarme el apoyo necesario para concluir este proyecto.

A mi co-asesor, Dr. Jan Mayen Chaires por su apoyo y consejos en las diferentes etapas del proyecto.

Al Dr. Jesús Porcayo Calderón por toda la ayuda, consejos y tiempo brindado durante el desarrollo de este trabajo de investigación que me permitieron finalizar satisfactoriamente este proyecto.

A mis revisores, Dra. María Elena Nicho Díaz, Dr. Sergio A. Serna Segura por sus observaciones y correcciones.

A amiga María Cristina Juárez por su apoyo y consejos a lo largo de la maestría

## DEDICATORIA

*A mi familia, que sin importar cuán difícil sea un problema, siempre están ahí para apoyarme incondicionalmente, brindándome palabras de aliento cuando más las necesito.*

# ÍNDICE

CAPÍTULO 1 .....	1
1.1 Antecedentes .....	1
1.2 Planteamiento del problema .....	4
1.3 Justificación .....	5
1.4 Hipótesis .....	6
1.5 Objetivos .....	7
1.5.1 Objetivo general.....	7
1.5.2 Objetivos específicos .....	7
CAPÍTULO 2 .....	8
Marco teórico .....	8
2.1 Aluminio.....	8
2.1.1 Aleaciones de aluminio.....	9
2.1.2 Designación de aleaciones.....	10
2.1.3 Aleaciones de la serie 6XXX .....	11
2.2 Recubrimientos DLC.....	12
2.2.1 Aplicaciones .....	15
2.2.2 Métodos de obtención de películas de carbono .....	17
2.2.2 a) Deposición por haz de iones .....	17
2.2.2 b) Pulverización catódica.....	17
2.2.2 c) Arco catódico.....	18
2.2.2 d) Electrodeposición .....	19
2.2.3 Mecanismo de deposición electroquímica.....	20
2.3 Espectroscopía Raman .....	22
2.3.1 Espectroscopia Raman para materiales a base de carbono .....	25
2.4 Dureza .....	26
2.4.1 Dureza de capas superficiales .....	27

CAPÍTULO 3.....	29
Metodología Experimental .....	29
3.1 Preparación de las muestras .....	29
3.2 Deposición Electroquímica .....	31
3.3 Análisis superficial .....	35
3.3.1 SEM.....	35
3.3.2 Raman.....	36
3.4 Microdureza .....	36
CAPÍTULO 4 .....	37
Resultados y Discusión.....	37
4.1 Electrodeposición .....	37
4.2 Análisis superficial .....	38
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido SEM .....	38
4.2.2 Resultados de espectroscopía Raman .....	44
4.3 Resultados de las mediciones de microdureza .....	48
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	52
BIBLIOGRAFÍA.....	53
Anexo A .....	60



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Designación de aleaciones de Al.....	11
<b>Tabla 2</b> Comparación de las principales propiedades de los carbonos amorfos respecto a materiales de referencia, como diamante y grafito (adaptado de [3][41]).....	15
<b>Tabla 3</b> Valores de la constante dieléctrica y momento dipolar de algunos líquidos orgánicos utilizados para depositar películas DLC .....	20
<b>Tabla 4</b> Composición elemental de la aleación .....	29
<b>Tabla 5</b> Condiciones experimentales.....	34
<b>Tabla 6</b> Espesores de las películas DLC calculados de acuerdo a la ecuación 5 expresado en micrómetros .....	35
<b>Tabla 7.</b> Características de los espectros Raman obtenidas de las películas electrodepositadas.....	45
<b>Tabla 8</b> Valores de Microdureza.....	48
<b>Tabla A1</b> Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D0-1 .....	60
<b>Tabla A2</b> Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D0-2 .....	60
<b>Tabla A3</b> Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D0-3 .....	61
<b>Tabla A4</b> Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D1-1 .....	61
<b>Tabla A5</b> Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D1-2 .....	62
<b>Tabla A6</b> Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D1-3 .....	62
<b>Tabla A7</b> Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D2-1 .....	63

**Tabla A8** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D2-2 ..... 63

**Tabla A9** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D2-3 ..... 64

**Tabla A10** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D3-1 ..... 64

**Tabla A11** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D3-2 ..... 65

**Tabla A12** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D3-3 ..... 65

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama representativo de las estructuras y las interacciones entre los tipos de hibridación de carbono y del contenido en H formadas (adaptado de [3]).....	14
<b>Figura 2.</b> Esquema del mecanismo de dispersión elástica (Rayleigh) e inelástico (Stokes y anti-Stokes). $\omega_0$ , $\omega'$ y $\omega_v$ son las frecuencias de las radiaciones excitantes, la radiación dispersada y la transición vibracional, respectivamente [53].....	24
<b>Figura 3.</b> Comparación de los espectros Raman típicos para diferentes materiales a base de carbono [55].....	26
<b>Figura 4</b> indentación Vickers .....	28
<b>Figura 5</b> Corte del material.....	29
<b>Figura 6</b> Muestras encapsuladas .....	30
<b>Figura 7</b> Desbaste de las muestras.....	30
<b>Figura 8</b> Pulido a espejo .....	30
<b>Figura 9</b> Arreglo experimental.....	33
<b>Figura 10</b> Microscopio Electrónico de Barrido.....	36
<b>Figura 11.</b> variación de la corriente respecto al tiempo de electrodeposición .....	37
<b>Figura 12.</b> Aspecto superficial de las películas de DLC electrodepositadas utilizando vinagre como electrolito a temperatura ambiente y a 15V. a) sustrato, b) D0-1, c) D0-2, d) D0-3, e) D1-1 y f)D1-2. ....	41
<b>Figura 13.</b> Aspecto superficial de las películas de DLC electrodepositadas utilizando vinagre como electrolito a temperatura ambiente y a 15V. g) D1-3, h) D2-1, i) D2-2, j) D2-3, k) D3-1, l) D3-2 y m) D3-3. ....	42
<b>Figura 14.</b> Micrografías de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos por medio de electrodeposición durante 60 min, a) utilizando únicamente vinagre y b) utilizando la mezcla de vinagre con $\text{NaHCO}_3$ .....	43

<b>Figura 15.</b> Espectro Raman de la muestra D0-2.....	46
<b>Figura 16.</b> Espectro Raman de la muestra D1-2.....	46
<b>Figura 17.</b> Espectro Raman de la muestra D2-2.....	47
<b>Figura 18.</b> Espectro Raman de la muestra D3-2.....	47
<b>Figura 19.</b> Tendencia de la microdureza con respecto al tiempo de electrodeposición.....	49
<b>Figura 20.</b> Relación entre los valores de microdureza y la concentración de bicarbonato de sodio.....	50

# CAPÍTULO 1

## 1.1 Antecedentes

El carbono tipo diamante (DLC) es un término usado para describir una amplia variedad de materiales de carbono amorfos y metaestables. Consisten en una mezcla de enlaces carbono-carbono tetragonales ( $sp^3$ ) y trigonales ( $sp^2$ ) que incluso pueden llegar a hacer conexiones con H. Estos materiales están ganando interés entre la comunidad de ingeniería mecánica y en los ambientes industrial y tecnológico debido a que son químicamente inertes, y poseen buena resistencia a la corrosión y desgaste, un bajo coeficiente de fricción y son biocompatibles, estas características los convierten en excelentes candidatos para utilizarse como componentes ópticos y electrónicos, como recubrimientos protectores contra la corrosión de metales y como recubrimientos resistentes al desgaste [1-3].

Las técnicas para realizar la deposición de películas de DLC más documentadas en la literatura son la deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD) y procesamiento de láser iónico [4-7]. Sin embargo, estas técnicas requieren un alto consumo de energía por los elevados voltajes y condiciones de alto vacío necesarios para poder realizarse además de equipos complejos y costosos. Una alternativa más económica es el método de deposición electroquímica debido a su simplicidad de configuración y flexibilidad de parámetros (temperaturas y voltajes bajos) además de permitir la deposición sobre objetos con forma irregular y de gran área [8, 9] .

El primero en documentar la deposición de películas DLC preparadas por deposición electroquímica a partir de soluciones orgánicas fue Namba [10], quien logró obtener películas sobre sustratos de silicio utilizando etanol como electrolito a una temperatura de 50°C variando el voltaje de 0 a -1.2 KV.

Desde entonces se han realizado múltiples intentos en el campo de la electrodeposición a partir de fase líquida de películas de carbono amorfo tipo diamante y materiales relacionados a partir de varios disolventes orgánicos [11-13].

Novikov et al. [14] reportaron la obtención de películas de carbono sobre sustratos metálicos mediante un proceso electroquímico utilizando una solución de acetileno y amoníaco líquido como electrolito con voltajes de 2 a 5 V y un tiempo de electrodeposición máximo de 5 h, las películas cultivadas alcanzaron espesores entre 0.5 a 3  $\mu\text{m}$ , llegaron a la conclusión que el tipo de película producida dependía de varios factores, como el material del electrodo, su tratamiento preliminar y el voltaje de electrólisis.

Guo et al.[15] lograron depositar películas de carbono tipo diamante sobre sustratos de Al utilizando diferentes disolventes orgánicos tales como la N,N-dimetilformamida (DMF), el acetonitrilo y el metanol, aplicando un potencial modulado en el rango de 600 a 1000 V, las películas obtenidas fueron grises y con un espesor de 1 $\mu\text{m}$ . Observaron que la variación de la densidad de corriente con respecto al tiempo tiene un comportamiento similar para los tres disolventes.

Las características de las películas producidas a partir de la electrólisis de metanol, acetonitrilo y DMF sobre Si, Al y vidrio recubierto utilizando una fuente de potencia modulada por impulsos, fueron obtenidas por Cai et al. [16],

descubrieron que la morfología de las películas depende mucho del tipo de sustrato y no se ve modificada significativamente por el tipo de disolvente utilizado en el proceso de electrodeposición. Un intento por depositar simultáneamente películas DLC en ambas superficies de un sustrato de Al fue realizado por Xie et al. [17] utilizaron DFM como fuente de carbono, aplicaron un voltaje que osciló entre 800 y 1800 V manteniendo la temperatura en 60°C, el tiempo fue de 2 h, sus películas consiguieron espesores de hasta 300 nm. Espesores similares (360-420 nm ) fueron obtenidos por Li et al. [18] que mediante la electrodeposición de metanol lograron obtener películas DLC sobre sustratos de Al utilizando voltajes de 800, 1000, 1200 y 1400 V con un tiempo de 8 h a una temperatura constante de 50 °C.

Sin embargo, el líquido de depósito se limitó principalmente al uso de ciertos disolventes orgánicos tales como: metanol, etanol, acetona y DMF. Por lo tanto, valdría la pena probar la síntesis de películas de carbono similar al diamante y los materiales relacionados, utilizando como electrolito productos químicos totalmente amigables con el medio ambiente esto puede tener una gran importancia científica y tecnológica.

Uno de los primeros intentos en depositar películas de carbono tipo diamante utilizando ácido acético como electrolito fue realizado por Roy et al.[19], ellos lograron depositar este tipo de películas sobre sustratos de vidrio revestidos con SnO<sub>2</sub> utilizando una mezcla de ácido acético y agua desionizada, aplicaron un voltaje de 1 kV y mantuvieron la temperatura constante a 85°C. Observaron que había un cambio microestructural de las películas al variar la concentración de ácido acético.

Siguiendo la metodología anterior, Gupta et al.[20] lograron depositar películas DLC aplicando un voltaje de 2.1 V, con ello demostraron que es posible la

deposición electroquímica de esta clase de películas utilizando voltajes pequeños. Los espesores de las películas obtenidas oscilaron entre 0.5 y 1  $\mu\text{m}$ .

Pal et al. [21] consiguieron depositar películas de carbono tipo diamante (DLC) en vidrio recubierto de  $\text{SnO}_2$  a partir de distintas concentraciones de ácido acético, desde 0.8-10% (v/v), la deposición la realizaron a temperatura ambiente y a 2.14 V.

La electrodeposición de películas de DLC en acero al carbono a partir de soluciones acuosas de ácido acético y su caracterización estructural y mecánica fue informada por Hassannejad et al.[22], realizaron la deposición electroquímica a temperatura ambiente y a voltajes de celda relativamente bajos (de -8 a -20 V), ellos identificaron que con un voltaje aplicado de -8 V, una concentración de ácido acético al 5% en volumen y 1 hora como tiempo de proceso se alcanzan condiciones óptimas de electrodeposición para la formación de películas de DLC de alta calidad y una combinación ideal de dureza y adhesión, estas películas obtuvieron espesores de 270 nm.

## **1.2 Planteamiento del problema**

El aluminio ha encontrado una amplia variedad de aplicaciones gracias a su notable combinación de características, tales como baja densidad, fácil trabajabilidad, resistencia superior a la corrosión y alta conductividad eléctrica y térmica, se ha utilizado extensamente en aplicaciones aeroespaciales y de transporte [23]. En dichos sectores industriales es necesaria la utilización de nuevos materiales que permitan satisfacer sus demandas en lo referente a recubrimientos de alto rendimiento que cuenten con características



específicas entre las que se destacan: resistencia a la corrosión y abrasión, biocompatibilidad, adhesión, y reducción del riesgo ambiental [24].

Por lo tanto, se requiere proponer nuevas tecnologías, nuevos materiales y nuevas aplicaciones, basados en el hecho de que procesos ambientalmente correctos ayudan a eliminar totalmente o a reducir considerablemente el impacto ambiental.

En la última década, las preocupaciones ambientales han agregado objetivos adicionales de reducir el uso de compuestos orgánicos volátiles y materiales peligrosos (por ejemplo, cromo hexavalente) en los procesos y materiales utilizados en los sistemas de revestimiento [25].

### **1.3 Justificación**

La introducción de una capa protectora sobre un sustrato metálico ha demostrado ser un medio eficaz para proteger la superficie por un fallo prematuro debido a la corrosión, minimizar el desgaste y proveer una regulación térmica. Al aumentar la vida útil de los componentes de las máquinas e instalaciones se puede ahorrar gran parte del consumo mundial de materiales [26].

La ingeniería actual enfrenta una situación de constantes desafíos debido a la diversidad de opciones referente al uso de materiales y su competitividad industrial, factores como el costo y eficiencia son muy importantes y se deben considerar al momento de realizar el análisis de selección de recubrimientos, sobre todo por la actual demanda de mayor productividad y bajo impacto ambiental [27].

Un sistema de revestimiento típico consta mínimo de tres capas individuales, actualmente las capas de este sistema de revestimiento para aplicaciones estructurales están formuladas con complejos inhibidores de corrosión que contienen cromo hexavalente, sin embargo, el uso de cromatos se ha venido limitando debido a sus efectos dañinos sobre la salud. El proceso de revestimiento con cromo hexavalente es altamente tóxico debido a los humos, y la posterior eliminación de los residuos del proceso, lo que se ha convertido en un grave problema ambiental, que está siendo estrictamente regulado por varias organizaciones [28]. El recubrimiento de conversión investigado en este trabajo corresponde a una película de carbono tipo diamante (DLC).

La carga económica y ambiental del uso de cromatos ha afectado dramáticamente a la industria aeroespacial debido a su dependencia en el uso de aleaciones base aluminio en la fabricación de aviones. Ambientalmente, la industria debe lidiar con límites más bajos de exposición a los trabajadores junto con la liberación controlada y la limpieza de los subproductos y los desechos generados por su uso.

#### **1.4 Hipótesis**

La síntesis electroquímica para la obtención de recubrimientos de carbono tipo diamante es un método de bajo impacto ambiental y sumamente económico debido a la simplicidad del equipo necesario para ser llevado a cabo y su facilidad de operación. En 1992 Namba, fue el primer investigador en reportar la deposición de películas delgadas de carbono tipo diamante en sustratos de silicio a partir deposición electroquímica usando ácidos orgánicos como electrolitos para la electrodeposición. A partir de dicho trabajo, se ha venido investigando la electrodeposición de películas delgadas de carbono tipo diamante en diversos sustratos metálicos utilizando una amplia variedad de

electrolitos entre los que se encuentra el ácido acético. En la literatura se ha reportado que las películas con las mejores características mecánicas, eléctricas y ópticas generadas a partir de síntesis electroquímica utilizando ácido acético se han obtenido empleando concentraciones comprendidas entre el 1% y el 5%. Por esta razón se espera que usando vinagre obtenido del destilado de caña (ácido acético al 5%) como electrolito se logre la obtención de películas de carbono tipo diamante sobre la aleación Al 6061-T6. La utilización del vinagre de caña como electrolito reduciría a un más los costos del proceso de obtención de este tipo de recubrimientos ya que se trata de un producto de bajo costo y sumamente accesible.

## **1.5 Objetivos**

### ***1.5.1 Objetivo general***

Obtener un recubrimiento de carbono tipo diamante (DLC) haciendo uso de ácido acético obtenido del destilado de caña de azúcar.

### ***1.5.2 Objetivos específicos***

- Diseñar la técnica por deposición electroforética que permita la deposición de una película delgada de carbono tipo diamante sobre un sustrato de Al 6061-T6
- Realizar la caracterización de la película mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y pruebas de microdureza.

## CAPÍTULO 2

### Marco teórico

#### 2.1 Aluminio

Desde mediados del siglo XX el aluminio se ha vuelto el material más utilizado después del acero debido a su bajo costo y a su facilidad para ser mecanizado. Es el metal no ferroso más consumido en el mundo, por sus propiedades únicas como su alta resistencia a la corrosión, su baja densidad ( $2700 \text{ kg/m}^3$ ) y su buena conductividad tanto eléctrica como térmica, se ha considerado un material ideal en la producción de automóviles, embalajes de alimentos y bebidas, construcciones e infraestructura de transporte, equipos aeroespaciales además en la fabricación de maquinaria y herramientas.

Con el desarrollo de la industria del aluminio en la fabricación de piezas estructuralmente confiables y resistentes empleadas en fuselajes, motores, pilas de combustible y componentes satelitales y la creciente demanda de productos tecnológicamente más complejos y ecológicamente sostenibles el aluminio seguirá expandiéndose como un material altamente versátil. [29].

Una de las propiedades que hace al aluminio un material exitosamente utilizado en aplicaciones estructurales es su buena resistencia a la corrosión que se debe principalmente a la formación espontánea de una película superficial tenaz y altamente protectora. La superficie expuesta del aluminio se combina con el oxígeno del aire para formar una película de óxido de aluminio (inerte), de solo unas diez millonésimas de pulgada de espesor, que bloquea la oxidación adicional. Esta capa no se desprende con facilidad, razón

por la cual no se expone ninguna parte de la superficie a la oxidación posterior, si llega a rayarse o romperse mecánicamente, se sella y se forma nuevamente al instante [30].

El aluminio en estado puro es muy suave y puede dañarse con mucha facilidad, por lo tanto, su uso es limitado en la mayoría de las aplicaciones de ingeniería, donde las propiedades mecánicas desempeñan un papel clave, debido a esto el aluminio se alea con otros elementos como el cobre, silicio, magnesio, manganeso y zinc en concentraciones que van aproximadamente desde el 1% hasta el 7%, estos elementos aleantes afectan las propiedades básicas de la aleación. Si se hace apropiadamente, el aluminio puede resistir la corrosión por agua y otros medios además de una amplia gama de otros agentes químicos y físicos, e igualmente mejorar sus propiedades mecánicas.

### ***2.1.1 Aleaciones de aluminio***

Las propiedades mecánicas, físicas y químicas de las aleaciones de aluminio dependen de la composición y microestructura. La mayoría de las aleaciones de aluminio contienen 90 a 96% de aluminio, con uno o más elementos añadidos para proporcionar una combinación específica de propiedades y características.

Es bastante habitual tener uno o dos elementos de aleación principales para impartir características únicas de fabricación o rendimiento, las principales adiciones de aleación usadas con aluminio son cobre, manganeso, silicio, magnesio y zinc, además de tener varios elementos de aleación menores que se agregan en pequeñas cantidades para el refinamiento del grano y para desarrollar propiedades especiales.

La cantidad total de estos elementos puede constituir hasta 10% de la composición de la aleación (porcentajes dados en porcentaje en peso a menos que se indique lo contrario). Los elementos de impureza también están presentes, pero su porcentaje total generalmente es menor que 0.15% de la composición [31].

### ***2.1.2 Designación de aleaciones.***

Las aleaciones de aluminio se dividen en dos categorías principales: composición de colada y composición forjada. Para la clasificación de estas últimas se utiliza un sistema de designación numérica de cuatro dígitos como se muestra en la tabla 1, el primer dígito de la designación de cuatro dígitos indica el grupo. En los grupos de aleación 2XXX a 8XXX el segundo dígito en la designación indica la modificación de la aleación, si el segundo dígito es cero, indica la aleación original, enteros del 1 al 9 asignados consecutivamente indican modificaciones adicionales [32].

Las aleaciones de los sistemas 1xxx, 3xxx, 5xxx y 6xxx se usan en aplicaciones en las que están en contacto directo con el agua de mar y las sales antideslizantes, en industrias como la aeroespacial se utiliza una amplia variedad de aleaciones de aluminio, más sin embargo las aleaciones de la serie 2xxx y 7xxx son las principales aleaciones utilizadas. Actualmente, la industria del automóvil muestra un interés creciente en las aleaciones de aluminio como materiales estructurales.

**Tabla 1 Designación de aleaciones de Al**

<b>Principal elemento de aleación</b>	<b>Grupo</b>
Aluminio $\geq$ 99.00%	1XXX
Cobre	2XXX
Manganeso	3XXX
Silicio	4XXX
Magnesio	5XXX
Magnesio y Silicio	6XXX
Zinc	7XXX
Otros elementos	8XXX
Series no usadas	9XXX

### ***2.1.3 Aleaciones de la serie 6XXX***

Las aleaciones de aluminio de la serie 6xxx son de particular interés tanto para la industria aeroespacial (para paneles de fuselaje y otras aplicaciones) como para la industria automotriz (para paneles de carrocería y parachoques) debido a su atractiva combinación de propiedades. Esta serie de aleaciones se destaca por múltiples beneficios que incluyen una resistencia media, formabilidad, soldabilidad, bajo costo y resistencia a la corrosión que es superior a la que presentan las aleaciones de las series 2xxx y 7xxx, aleaciones que son muy propensas al ataque intergranular. Para industrias tales como la aeroespacial que dependen de aleaciones un poco costosas (2xxx y 7xxx) el bajo costo de las aleaciones de la serie 6xxx es especialmente significativo, las aleaciones de la serie 6xxx son susceptibles a ser tratadas térmicamente, por esta razón durante los ciclos de pintura y horneado utilizados en la industria automotriz pueden llegar a fortalecerse considerablemente mejorando sus propiedades mecánicas [33].

Una de las aleaciones de aluminio perteneciente a esta serie que es considerada de uso general es la 6061, puede estar presente en múltiples aplicaciones para uso estructural donde se requiera de alta resistencia específica, baja fricción y alta resistencia al desgaste y a la corrosión. Esta aleación es tratable térmicamente, tiene una composición donde el contenido de Mg (1%) y Si (0.6%) están en proporción para formar  $Mg_2Si$ , además contiene una adición de Cu (0.25%) y Cr (0.04%-0.35%). Las cantidades más bajas de cromo se usan generalmente en la fabricación de productos extruidos que, por razones económicas, no se someten a un tratamiento térmico de solución adicional, sino que se templean a medida que salen de la matriz.

## **2.2 Recubrimientos DLC**

El carbono tipo diamante es el nombre que se atribuye a una variedad de materiales de carbono amorfo que está compuesto por una mezcla de enlaces carbono-carbono planar de tipo grafitico ( $sp^2$ ) y tetragonal de tipo diamante ( $sp^3$ ) [34], esto quiere decir que el DLC disfruta tanto de las propiedades del diamante como del grafito, y por lo tanto las propiedades generales en las películas de DLC se ven afectadas en gran medida por la proporción de enlaces  $sp^3/sp^2$  presente en ellas [35]. En las últimas décadas ha habido un interés creciente y trascendental en las películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) debido a que exhiben propiedades físicas y químicas útiles como transparencia óptica, inercia química, conductividad térmica y propiedades tribológicas alentadoras como alta dureza, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia a la corrosión, alta resistencia al desgaste [36,37,38], las características únicas de sus microestructuras y estructuras electrónicas son las responsables de tales propiedades. Aparte de eso, también hay películas de DLC que contienen hasta 50% de hidrógeno atómico dentro de la estructura, denominada DLC hidrogenada (aC: H). Estas



películas pueden tener hasta ~50% de enlaces  $sp^3$ . Sin embargo, la mayoría de los enlaces  $sp^3$  tienen terminación de hidrógeno, y este material es blando y de baja densidad [39].

Para materiales que contiene altas fracciones de carbono con hibridación  $sp^3$  se utiliza el término carbono amorfo no hidrogenado. Las películas con contenido entre el 40 y el 80% de enlaces  $sp^3$  reciben el nombre de carbono amorfo (aC) mientras que las que alcanzan el contenido máximo de  $sp^3$  aproximadamente el 90% son denominadas carbono amorfo tetraédrico (ta-C), este tipo de películas alcanza la mayor aproximación al diamante, en términos de propiedades físicas, químicas, térmicas y mecánicas.[40].

El diagrama de fase ternaria para la formación de DLC que muestra la relación con respecto a los enlaces  $sp^2$ ,  $sp^3$  y el contenido de hidrógeno se puede ver en la Figura 1, en él se enfatizan los nombres de diferentes tipos de carbono amorfo, dependiendo de la composición [3].

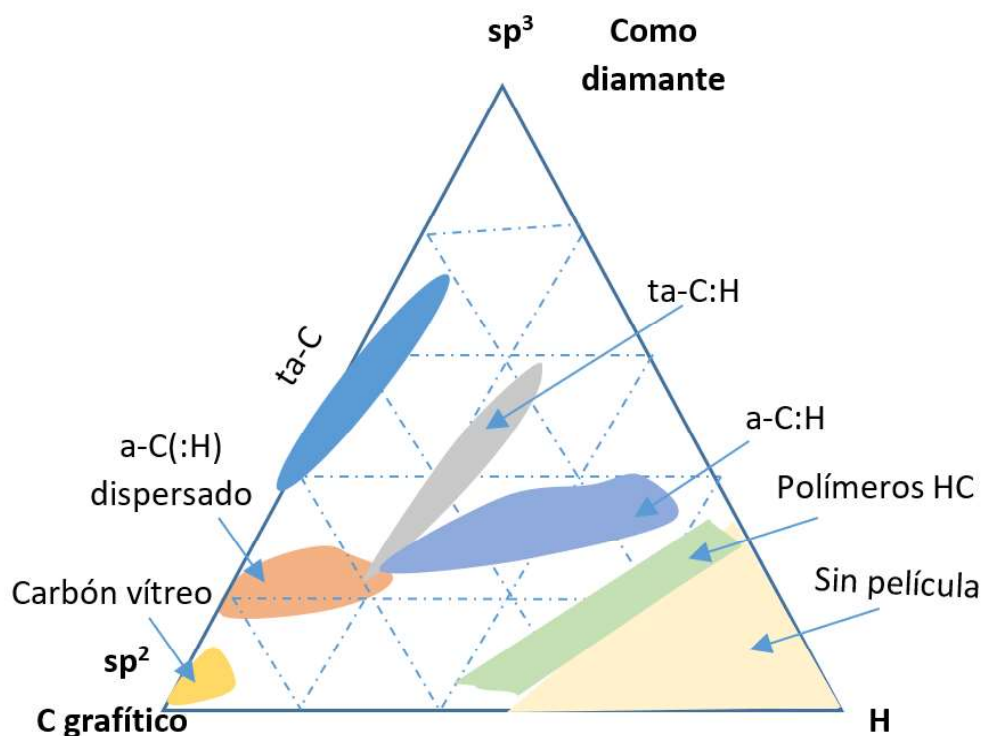


Figura 1. Diagrama representativo de las estructuras y las interacciones entre los tipos de hibridación de carbono y del contenido en H formadas (adaptado de [3]).

Las propiedades de las películas de carbono amorfo están fuertemente influenciadas por la cantidad de hibridación en la estructura y la hidrogenación del material, en la Tabla 2 se muestran algunas propiedades seleccionadas para películas de carbono amorfo, además de la cantidad relativa de hibridación  $sp^3$  y la cantidad de hidrógeno presente en sus estructuras, adicionalmente para fines comparativos también se enlistan las mismas propiedades, obtenidas de estructuras convencionales de carbono (grafito y diamante). Como se observa en la tabla las propiedades elásticas de las estructuras de carbono también son influenciadas por la cantidad de hibridación e hidrógeno presente [3, 41].

**Tabla 2 Comparación de las principales propiedades de los carbonos amorfos respecto a materiales de referencia, como diamante y grafito (adaptado de [3][41])**

<b>Material</b>	<b>sp<sup>3</sup> [mol%]</b>	<b>H [mol%]</b>	<b>Densidad [gcm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Dureza [GPa]</b>	<b>Módulo de Young</b>	<b>Coef. de Poison</b>
Diamante	100	0	3.515	100	1145	0.07
Grafito	0	0	2.267	-	686	-
C Vítreo	0	0	1.3-1.55	3	32	0.17
ta-C	80-88	0	3.1	80	757	0.12
a-C:H duro	40	30-40	1.6-2.2	10-20	143	0.4
a-C:H suave	60	40-50	1.2-1.6	<10	55	0.2
ta-C:H	70	30	2.4	50	300	0.3

### **2.2.1 Aplicaciones**

El DLC se ha establecido como un recubrimiento resistente al desgaste en herramientas de corte, como capa de disipación de calor en circuitos integrados híbridos y como antiadherente para discos de computadora y recubrimiento biocompatible resistente a la corrosión para prótesis quirúrgicas. La formación de revestimientos lubricantes ultra duros de DLC en sustratos estructurales da como resultado una mejora sustancial del rendimiento general de un automóvil, especialmente en los componentes del tren de potencia y en el conjunto del orificio del pistón. Por lo tanto, los recubrimientos de DLC caen en la categoría de recubrimientos de superficie de alta calidad, que tienen excelentes propiedades tribológicas.

Existe la posibilidad de que las películas DLC puedan tener un uso inmenso en los campos de la optoelectrónica, el almacenamiento de datos y la microelectrónica, siempre que las películas depositadas sean químicamente homogéneas y estructuralmente suaves [35]

Un obstáculo esencial para una amplia aplicación industrial de las películas de DLC o ta-C se atribuye al alto nivel de tensiones residuales presente en ellas, estas tensiones pueden causar la delaminación y limitar el grosor de la película a menos de 1mm de espesor, además la tasa de crecimiento y uniformidad son factores que restringen su comercialización total.

En general, las películas de aC son duras pero frágiles sin embargo para aplicaciones de ingeniería, la resistencia de la película es un factor clave, particularmente, cuando se aplica sobre sustratos blandos con baja capacidad de carga, esto conduciría a una deformación plástica severa. Para superar estas dificultades y adaptar las propiedades de la película, se han reportado diversas técnicas para aumentar la tensión de falla crítica e impedir la propagación de grietas, para proporcionar una mejor adherencia y capacidad de carga [42].

Para cambiar y mejorar propiedades se han desarrollado películas que además de carbono e hidrógeno, incluyen nitrógeno (películas NDLC o CNx), silicio (SiDLC), silicio y oxígeno, flúor (FDLC) y átomos de metal (MeDLC) los principales dopantes metálicos para este tipo de películas son Cu, Ni o Ag. La mayoría de las modificaciones aplicadas a las películas DLC se han realizado para reducir sus esfuerzos de compresión internos típicamente altos, para reducir su energía superficial, para obtener una mayor reducción de sus ya bajos coeficientes de fricción y modificar sus propiedades eléctricas. [43]

## **2.2.2 Métodos de obtención de películas de carbono**

### **2.2.2 a) Deposición por haz de iones**

Utiliza una superficie de bombardeo de iones energéticos ( $E = 10\text{eV}-30\text{keV}$ ). Los iones de carbono son producidos ya sea por la descarga de un gas que contiene carbono, como  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  o hidrocarburos, o por la erosión por pulverización de un electrodo de carbono (por ejemplo, Ar para  $\text{C}^+$ ). Los iones producidos se extraen electrostáticamente del plasma de la fuente de iones y se aceleran a lo largo de la cámara de deposición en alto vacío hacia el sustrato, el impacto de estos iones con la película en crecimiento induce la formación de hibridación, que puede ser caracterizado como un método físico. Las películas de carbono depositadas a partir de la deposición directa del haz de iones no pueden ser una película de carbono puro, a menos que el haz de iones se filtre en masa [44, 45].

### **2.2.2 b) Pulverización catódica**

Es el más básico y conocido proceso de deposición de películas de carbono utilizado en aplicaciones industriales debido a que permite recubrir diferentes materiales y se puede obtener una producción a gran escala. Sin embargo, como el proceso de haz de iones tiene como principales desventajas el elevado costo de implementación del sistema de deposición y la producción de películas de carbono de baja dureza. Estos sistemas utilizan iones para dispersar especies de carbono de un objetivo de carbono. La transferencia de momento de los iones energéticos a los átomos objetivo, produce una columna de carbono de especies con una amplia distribución de energía que varía de cero a decenas de eV, en función de la energía y la masa de las especies que

se bombardean. La forma más común utiliza la pulverización de DC o radiofrecuencia (RF) de un electrodo de grafito por un plasma Ar, debido al bajo rendimiento de pulverización de grafito, la pulverización con magnetrón se utiliza a menudo para aumentar la velocidad de deposición. Los magnetos se colocan detrás del objetivo para hacer que los electrones aumenten la longitud de recorrido y así aumente el grado de ionización del plasma [3]. La pulverización magnetrónica de carbono o formas de nitruro de carbono ( $CN_x$ ) se usa ampliamente para proporcionar recubrimientos protectores delgados (3 nm) en medios de almacenamiento magnético, introduciéndose el nitrógeno mediante pulverización reactiva en un plasma  $N_2 / Ar$  [46].

### **2.2.2 c) Arco catódico**

Este es un método para producir recubrimientos DLC muy duros, prácticamente libres de hidrógeno. Un arco se inicia tocando un cátodo de grafito con un electrodo de carbono, en una cámara de vacío, esto produce un plasma de alta densidad iónica. En este proceso, el cátodo es pequeño y la formación del arco genera densidades de corriente muy elevadas, esto crea partículas en el plasma, que deben ser filtradas, para ello se utiliza un filtro magnético curvo, este elimina la contaminación del plasma por micropartículas y logra un haz de carbono cargado individualmente puro. Estos sistemas permiten controlar los parámetros físicos intrínsecos como la energía de las especies de C o temperatura del sustrato, utilizando polarización de DC o RF. Una ventaja sobresaliente superior a los sistemas de haz de iones es que el método de arco de vacío catódico filtrado (FCVA) produce un plasma neutro de alta densidad energética, que deriva en una alta tasa de crecimiento. Se ha reportado en [47] que los recubrimientos DLC dopados con fósforo obtenidos por esta técnica se han utilizado como capa intermedia para la deposición de nanopartículas de oro.

### **2.2.2 d) Electrodeposición**

La electrodeposición es un proceso de síntesis por un método electroquímico. En comparación con los otros métodos, la electrodeposición tiene muchas ventajas, tales como llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente, se puede cambiar la velocidad de reacción ajustando el potencial aplicado entre los electrodos, es adecuada para la producción industrial porque permite la formación de películas de gran área en superficies planas e irregulares, además que produce menos contaminación ambiental, lo que conduce a la protección del medio ambiente.

La síntesis electroquímica convencional y las técnicas de deposición electroquímica se realizan principalmente en una solución acuosa iónica o una solución orgánica que contiene un medio conductor. Al tratarse de soluciones con una conductividad muy buena, es sumamente factible que la reacción de síntesis pueda llevarse a cabo utilizando potenciales bajos.

Cuando se aplica potencial a los electrodos, las moléculas del electrolito se polarizan y reaccionan en la superficie de los electrodos, sin embargo, una de las propiedades que afecta sobre manera al proceso de electrodeposición es la capacidad de polarización de las moléculas del electrolito que depende principalmente de sus propiedades y estructura, resultando en diferencias importantes en la tasa de deposición. Si la película de DLC es preparada por deposición electroquímica utilizando una solución orgánica pura como fuente de carbono, el electrolito no se disociará en iones por lo cual el grado de polarización también será débil.

Otra propiedad importante de un electrolito que tiene efecto sobre la tasa de crecimiento de la película es la constante dieléctrica, ésta está relacionada con la densidad de corriente, una mayor densidad de corriente indica que hay una mayor cantidad de partículas polarizadas que se mueven y reaccionan en la superficie del electrodo por unidad de tiempo.

La Tabla 3 muestra algunas los valores de la constante dieléctrica y el momento dipolar de algunos líquidos orgánicos utilizados como medio de deposición para películas DLC [20].

**Tabla 3 Valores de la contante dieléctrica y momento dipolar de algunos líquidos orgánicos utilizados para depositar películas DLC**

Fuentes de carbono	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Momento dipolar (D)
Acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	37.5	3.92
N,N-dimetil floramida	36.71	3.86
Formamida ( $\text{CH}_3\text{NO}$ )	109.0	3.73
$\text{H}_2\text{O}$	80.37	1.87
Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	6.15	1.74
Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	32.7	1.70
Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	24.55	1.69
Ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ )	58	1.52

### **2.2.3 Mecanismo de deposición electroquímica**

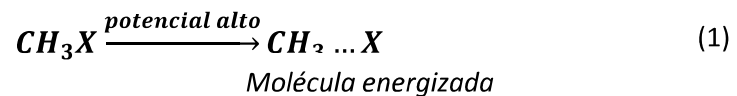
En la deposición de las películas de DLC se utilizan moléculas polares. La distribución de electrones en las moléculas polares no es simétrica, es decir, los centros de la carga positiva no coinciden con los de la carga negativa. Cuando están expuestos a un campo eléctrico, la estructura electrónica molecular se distorsiona y aumenta el momento dipolar de las moléculas. Este



fenómeno se llama polarización. Bajo altos potenciales aplicados y una alta constante dieléctrica la polarización del medio aumenta y del mismo modo aumenta la densidad de corriente de la reacción[48].

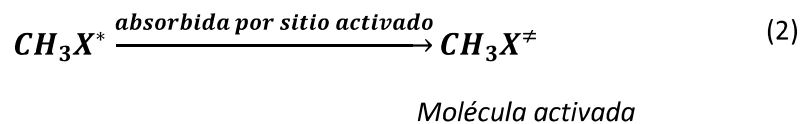
Esto puede indicar que la reacción de deposición de las películas DLC sigue un mecanismo de reacción de polarización que se puede dividir en los siguientes pasos:

(1) Bajo potenciales altos, las moléculas polares tienden a polarizarse, la estructura del electrón cambia aún más, la distancia de los centros aumenta, y las moléculas se convierten en moléculas energizadas

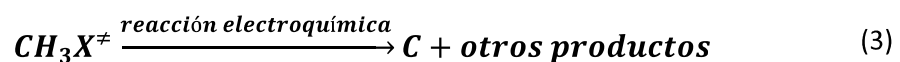


(2) Una vez que se aplica un potencial alto, en la superficie del electrodo se generan puntos de reacción activados.

(3) Estos sitios atraen y absorben a las moléculas energizadas  $CH_3X^*$  convirtiéndolas en moléculas activadas.



(4) Las moléculas activadas provocan la reacción de oxidación-reducción en el electrodo y se convierten en carbono y otros productos.



De acuerdo a resultados experimentales [48] este mecanismo se describe de forma sencilla, pero aún quedan muchos problemas por ser estudiados, entre ellos el proceso de crecimiento y nucleación del grupo metilo absorbido en la superficie del electrodo, además de la formación de carbonos  $sp^2$  y  $sp^3$  en el proceso de crecimiento de la película a partir de la descomposición del grupo metilo, estos problemas deben analizarse a mayor profundidad para la deposición de películas DLC en fase líquida. Las características y propiedades de las películas obtenidas mediante electrodeposición dependen de ciertos factores operativos entre los que destacan: el potencial aplicado, fuente de carbono, temperatura y tiempo de electrodeposición [49].

Para la electrodeposición en fase líquida algunos líquidos orgánicos que tienen constantes dieléctricas altas, viscosidades pequeñas y cuentan con un grupo metilo unido a los grupos polares pueden ser considerados como fuentes de carbono apropiadas para la formación de películas DLC. Entre las soluciones orgánicas más utilizadas en la deposición de películas DLC reportadas por los investigadores están el metanol [50], acetonitrilo [51] y N,N- dimetilformamida ya que son los que han demostrado desarrollar las mayores densidades de corriente.

### ***2.3 Espectroscopía Raman***

Es una técnica no destructiva que ofrece interesantes posibilidades para la caracterización de materiales de carbono. Puede ser particularmente útil en el estudio de superficies, ya que la penetración de la radiación láser está limitada en el carbono a unos pocos cientos de Angstroms como máximo. Con esta técnica se pueden examinar áreas del orden de un micrómetro cuadrado y registrar un espectro. Con ella se puede obtener información sobre niveles de energía vibracionales y sobre la estructura molecular.

El fenómeno conocido por efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, sus estudios mostraron que cuando la radiación electromagnética monocromática interactúa con la materia, una pequeña parte de esa radiación es dispersada por la materia con valores de frecuencia diferentes de la radiación original (de cada 105 fotones que chocan con un material y son dispersados, sólo uno tendrá el valor de longitud de onda divergente del original), efecto conocido como dispersión inelástica [52, 53].

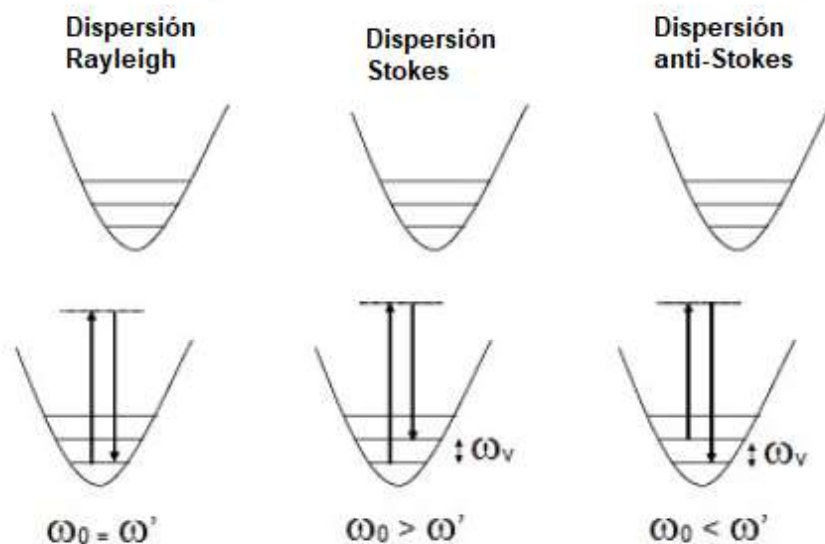
En el efecto Raman, un haz de luz monocromática de frecuencia  $\omega_0$  se utiliza para excitar el sistema. Entonces la energía del fotón que incide es dada por  $h\omega_0$ . Inicialmente el sistema molécula más fotón es llevado a un estado virtual y luego tenemos la emisión de otro fotón con energía  $h(\omega_0 - \omega')$ , donde  $\omega'$  corresponde a una frecuencia que depende del salto energético realizado por la molécula, ver Figura 2.

La luz que mantiene la misma frecuencia ( $\omega_0 = \omega'$ ) que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh (dispersión elástica) y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente es la que se conoce como dispersión Raman (Stokes y anti-Stokes), además de ser la que proporciona información sobre la composición molecular. Cada material tendrá un conjunto de valores de  $\omega'$  característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza del enlace químico que lo forman. Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman es independientes de la luz incidente [54].

En un experimento Raman típico, se usa un láser para irradiar la muestra con radiación monocromática. Las fuentes de láser están disponibles para la excitación en la región espectral ultravioleta, visible e infrarroja (por ejemplo,

785 y 1064 nm). Tradicionalmente para materiales a base de carbono se lleva a cabo en las longitudes de onda comúnmente disponibles en la región espectral azul-verde (488-514.5 nm).

Las bandas vibratorias Raman se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar o polarizabilidad) y forma de banda (entorno de enlaces). Dado que los niveles de energía vibracional son únicos para cada molécula, el espectro Raman proporciona una huella digital de una molécula en particular. Las frecuencias de estas vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de sus enlaces químicos.



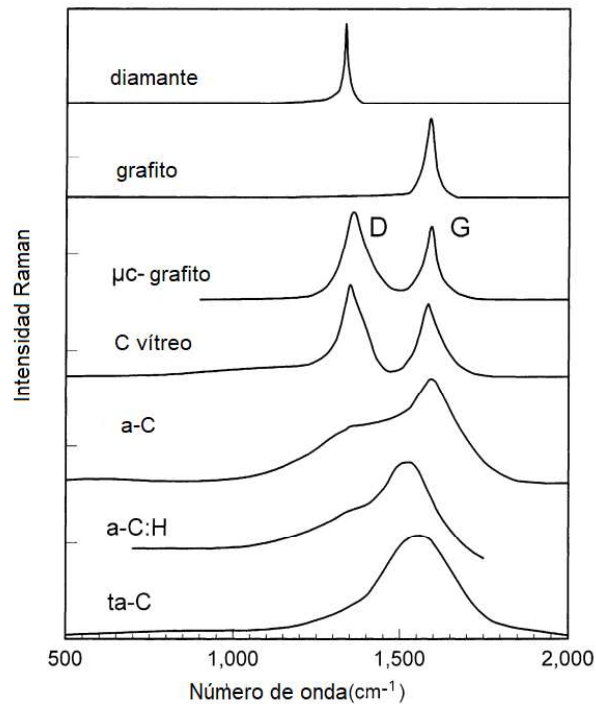
**Figura 2.** Esquema del mecanismo de dispersión elástica (Rayleigh) e inelástica (Stokes y anti-Stokes).  $\omega_0$ ,  $\omega'$  y  $\omega_v$  son las frecuencias de las radiaciones excitantes, la radiación dispersada y la transición vibracional, respectivamente [53].

Los espectros proporcionan información sobre la estructura molecular, la dinámica y el entorno. Para que se observen las bandas de Raman, la vibración molecular debe causar un cambio en la polaridad de la misma.

### ***2.3.1 Espectroscopia Raman para materiales a base de carbono***

La espectroscopia Raman es una herramienta popular no destructiva para la caracterización estructural, ya que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, debido a esta característica es una de las mejores formas para obtener la estructura de enlace a detalle de los materiales de carbono (diamante, grafito, DLC y nanotubos de carbono). Además, permite la obtención de una caracterización de la calidad estructural de este tipo de materiales. En la Figura 3 se hace una comparación de los espectros Raman de los diferentes materiales basados en carbono, en ellos se muestra la región del espectro en donde es posible localizarlos e identificar la forma más frecuente que poseen sus señales.

El espectro Raman del diamante posee una línea única a  $1333\text{ cm}^{-1}$  que es extremadamente estrecha, el monocristal de grafito posee un único modo activo en el Raman en  $1580\text{ cm}^{-1}$ , que es declarado como G. Estas frecuencias son indicativas de las diferentes fuerzas de unión del diamante y la del grafito. En el grafito desordenado se aprecia la existencia de un segundo modo (además del modo G) en  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Para la mayoría de los carbonos desordenados los espectros Raman están dominados por estos dos modos D y G, incluso cuando no existe una disposición ordenada del grafito presente en el carbono amorfo [55].



**Figura 3. Comparación de los espectros Raman típicos para diferentes materiales a base de carbono [55]**

## **2.4 Dureza**

La prueba de dureza es una de las técnicas más comunes y prácticas para la obtención de información relacionada con el probable comportamiento mecánico de una superficie. La dureza puede definirse como la resistencia a la deformación local, una de las pruebas más utilizadas para su determinación consiste en empujar un indentador, ya sea de forma esférica, cónica o piramidal sobre la superficie del material a examinar de tal manera que se forme una indentación permanente (plástica) sobre la misma. El valor de dureza es equivalente a la presión promedio bajo el indentador, se calcula como la carga normal aplicada, dividida por el área de contacto entre el indentador y el

material. En una prueba de dureza convencional, el área de contacto se determina midiendo el tamaño de la indentación después de retirar la carga [56].

#### **2.4.1 Dureza de capas superficiales**

Uno de los principales problemas que se deben enfrentar al momento de tratar de obtener un valor de dureza para un recubrimiento u otro tratamiento superficial es que este valor no refleje únicamente las propiedades de la capa de interés, sino que se vea influenciado por las propiedades del material de sustrato. Para evitar este tipo de problemas la norma ASTM E 384 requiere que la profundidad de la muesca no exceda el 10% del espesor de la muestra (en este caso, el recubrimiento). Esto ha llevado a la adopción de pruebas de microdureza y nanodureza para recubrimientos finos.

Las mediciones de microdureza permiten que el indentador sea poco profundo y de volumen pequeño para medir la dureza de materiales quebradizos, materiales delgados o recubrimientos. Los microdurometros Vickers utilizan un indentador piramidal, (Figura 4) es un diamante en forma de pirámide cuadrada con ángulos frontales de  $136^\circ$  (que corresponden a ángulos de borde de  $148.1^\circ$ ), y se utilizan cargas relativamente bajas que varían entre 10 y 1000 g. Las longitudes de las diagonales de la muesca se miden utilizando un microscopio de potencia media una vez que se retira la carga [57]. Si  $d$  es el valor medio de una diagonal en milímetros y  $P$  es la carga impuesta en kilogramos, el número de dureza Vickers ( $V$  o  $HV$ ), a veces denominado dureza de la pirámide de diamante (DPH), viene dado por la carga dividida por el área de superficie real, es decir:

$$HV = \frac{1.854P}{d^2} \quad (4)$$

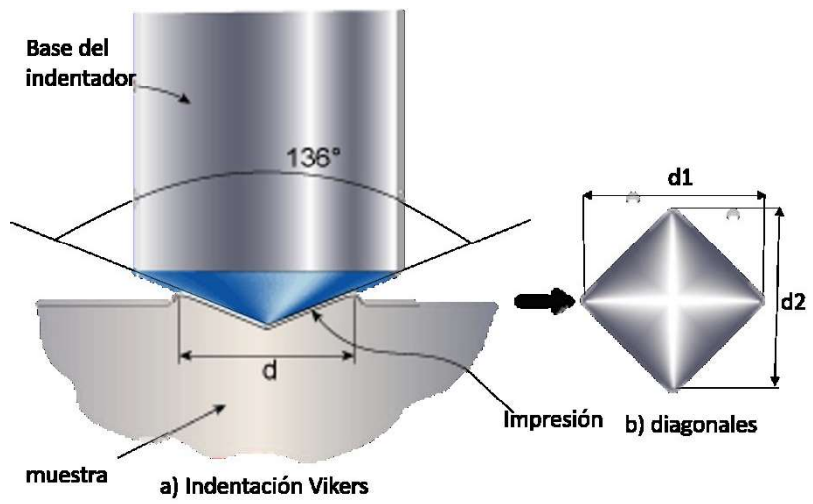


Figura 4 indentación Vickers



## CAPÍTULO 3

### Metodología Experimental

En el desarrollo de este capítulo se realiza la descripción detallada de la preparación de muestras antes del proceso de electrodeposición, de las técnicas y los equipos además de los ensayos que se usaron en este trabajo para la obtención de los resultados.

#### 3.1 Preparación de las muestras

El material utilizado como sustrato fue una aleación de aluminio 6061-T6 comercialmente disponible en forma de barra de sección rectangular. La composición elemental del material se muestra en la siguiente tabla:

*Tabla 4 Composición elemental de la aleación*

Elemento	Al	Mg	Si	Fe
%Peso	99.38	0.27	0.19	0.08

A partir de esta barra se obtuvieron piezas cúbicas de 1 cm por lado aproximadamente (Figura 5) , una vez cortadas, a cada una de éstas piezas se les soldó un cable y se encapsularon en resina cristal ( Figura 6) con el fin de facilitar su montaje dentro de la celda de electrodeposición, dejando una de sus caras sin cubrir.



**Figura 5 Corte del material**



**Figura 6 Muestras encapsuladas**

Pasadas 24 h de curado de la resina, se prosiguió con el desbaste mecánico gradual de la cara expuesta de cada una de las muestras utilizando lijas de papel con carburo de silicio con tamaño de grano 100, 240, 360, 400, 600, 1200 y 2000 (Figura 7) .



**Figura 7 Desbaste de las muestras**

Una vez finalizado el desbaste mecánico se pulieron hasta lograr en su cara expuesta un acabado a espejo con el fin de obtener una superficie más homogénea, para ello se utilizó pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , sobre un paño, una pulidora mecánica y agua como refrigerante (Figura 8).



**Figura 8 Pulido a espejo**

### **3.2 Deposición Electroquímica**

Mediante deposición catódica se obtuvieron películas DLC sobre la aleación Al6061-T6. El electrolito utilizado para llevar a cabo la electrodeposición consistió en 100 ml de vinagre (ácido acético al 5%), como ánodo se empleó una barra de grafito con un diámetro de 2 cm y como cátodo la muestra preparada previamente, la separación entre el ánodo y el cátodo fue de 7 mm, para asegurar que la distancia fuera la misma para todas las muestras se optó por colocar un pequeño tope de plástico entre el cátodo y el ánodo. Una fuente de alimentación de voltaje Gophert capaz de generar voltaje estabilizado (0–30V; 5A) fue empleada en el proceso de deposición durante el cual el voltaje de 15 V se mantuvo constante.

En esta investigación se utilizaron los principios determinados por Faraday [58] combinados con una reacción electroquímica de estequiometría conocida, que brindó la oportunidad de utilizar las leyes de electrólisis de Faraday durante el proceso de obtención de las películas (5).

$$W = \frac{Mit}{zF} \quad (5)$$

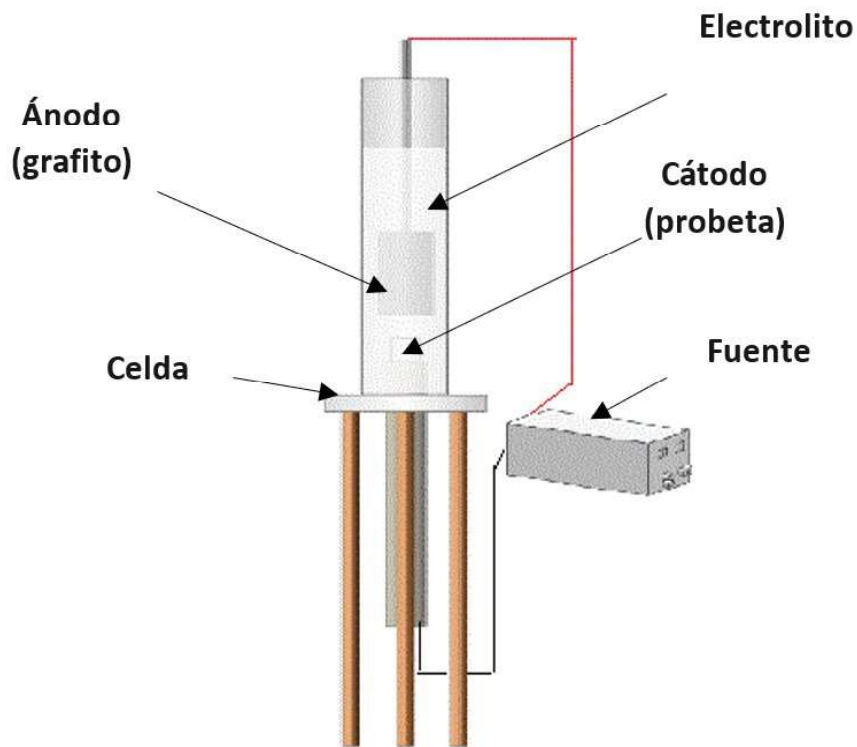
Donde  $W$  es el peso del recubrimiento,  $M$  es la masa molar del recubrimiento,  $I$  la corriente involucrada que pasa a través del área de electrodo de trabajo,  $t$  representa el tiempo de deposición,  $z$  el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica y  $F$  es la constante de Faraday.

Una vez identificado esto y sabiendo que se requiere de un grosor  $x$ , el peso  $W$  se puede expresar en términos de la densidad del recubrimiento tal que  $\rho = W/V$  y el volumen es  $V = Ax$ , lo que permite obtener la ecuación (6).

$$x = \frac{Mit}{A\rho zF} \quad (6)$$

Utilizando esta ecuación se puede aproximar el espesor de los recubrimientos en función de la corriente y los parámetros de tiempo durante el proceso de deposición. Se establecieron tres diferentes tiempos para realizar la deposición electroquímica los cuales fueron de 30 min, 60 min y 120 min a fin de observar la evolución del recubrimiento respecto al tiempo.

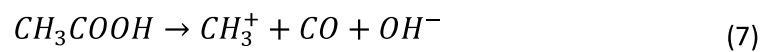
La celda electroquímica utilizada para realizar el proceso de electrodeposición se diseñó con el fin de permitir que tanto el ánodo como el cátodo quedaran completamente paralelos a fin de permitir la liberación de burbujas generadas durante el proceso. Ésta fue elaborada completamente de acrílico, y consistió principalmente en un cilindro de 14 cm de altura, al cual se le colocó una base redonda del mismo material y como soporte se utilizaron tres barras metálicas, para facilitar el montaje y desmontaje de cada una de las probetas se empleó un tubo roscado, el cual además de impedir la filtración del electrolito permitió ajustar la distancia entre los dos electrodos. Todas las condiciones experimentales se realizaron a temperatura ambiente. En la Figura 9 se muestra el arreglo experimental utilizado.



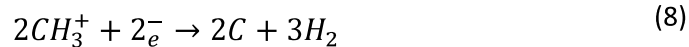
**Figura 9 Arreglo experimental**

Ya en la celda de electrodeposición las reacciones que se presentaron en el electrolito durante el proceso de acuerdo a lo reportado por Hassannejad et al. [22] fueron las siguientes:

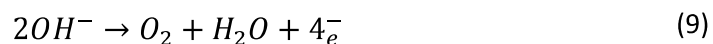
El ácido acético presente en el vinagre se ionizó y se transportó en el electrolito bajo un campo eléctrico alto, según la reacción (7).



Una vez ionizado, los grupos metilo cargados positivamente fueron atraídos por el cátodo para formar películas de carbono tipo diamante a través de la reacción (8).



En contraste los grupos hidroxilo cargados negativamente, emigraron hacia el ánodo, donde sufrieron la reacción (9).



Para mejorar la conductividad del electrolito se agregaron distintas concentraciones de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) al vinagre antes de comenzar con el proceso de deposición electroquímica.

Durante el proceso de deposición no hubo agitación, en la **Tabla 5** se muestran todas las condiciones experimentales.

**Tabla 5 Condiciones experimentales**

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de electrodeposición (min)</b>	<b>Concentración de NaHCO<sub>3</sub> (g/l)</b>
D0-1	30	-
D0-2	60	-
D0-3	120	-
D1-1	30	1
D1-2	60	1
D1-3	120	1
D2-1	30	2
D2-2	60	2
D2-3	120	2
D3-1	30	6
D3-2	60	6
D3-3	120	6

En la Tabla 6 se pueden observar los valores esperados en los espesores de los recubrimientos, calculados a partir de la ecuación 5. Los valores están expresados en micrómetros.

**Tabla 6 Espesores de las películas DLC calculados de acuerdo a la ecuación 5 expresado en micrómetros**

Concentración de NaHCO <sub>3</sub>  (g/l)	Corriente  mA	Espesores calculados de los recubrimientos en función del tiempo de electrodeposición		
		30 min	60 min	120 min
0	47	21	42	84
1	52	23	47	93
2	68	30	61	122
6	148	66	133	265

### **3.3 Análisis superficial**

#### **3.3.1 SEM**

La morfología superficial fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido a diferentes magnificaciones 500x, 1000x y 5000x a través de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-IT 500 (Figura 10).

El espesor de la película se determinó observando la sección transversal de la película, para ello las probetas una vez recubiertas se desencapsularon, y se volvieron a encapsular de manera que la sección transversal del recubrimiento se pudiera observar fácilmente, una vez secas se desbastaron con lijas de SiC con tamaño de grano 280, 400, 600, 1200 y 2000 para posteriormente pulirse hasta obtener un acabado a espejo.



**Figura 10 Microscopio Electrónico de Barrido**

### **3.3.2 Raman**

Las mediciones Raman se realizaron con un equipo Raman modelo SENTERRA II de la marca Bruker acoplado a un microscopio Olympus, la longitud de onda del láser del equipo fue de 785 nm, la potencia del láser en la muestra fue de aproximadamente 100 mW, la adquisición de los datos se realizó en 10000 ms, para obtener los espectros se realizaron dos escaneos sobre la probeta. Las imágenes fueron adquiridas usando un objetivo de 20X, para normalizar los espectros obtenidos se utilizó el software OPUS 7.8 que está integrado al equipo.

### **3.4 Microdureza**

Para determinar el valor de microdureza de los recubrimientos se utilizó un microdurómetro marca Matsuzawa modelo MHT2 aplicando una carga máxima de 10 kgF durante 20 segundos se realizaron cinco indentaciones en cada muestra. El valor de la dureza Vickers fue calculado utilizando la ecuación 4.



## CAPÍTULO 4

### Resultados y Discusión

#### 4.1 Electrodeposición

Uno de los parámetros más significativos a considerar durante el proceso de electrodeposición y que puede servir como un indicador de la velocidad de deposición de una película es la densidad de corriente.

La variación de la densidad de corriente de la solución del electrolito respecto al tiempo de deposición se presenta en la Figura 11, en ella se puede observar que para la solución donde solo se usa el vinagre y las menores concentraciones de bicarbonato el aumento de la corriente es lento y no llega a sobrepasar los 150 mA/cm<sup>2</sup> que es el valor inicial de la condición con la mayor concentración de bicarbonato de sodio, llegando a alcanzar hasta los 400 mA/cm<sup>2</sup> al finalizar el proceso de electrodeposición.

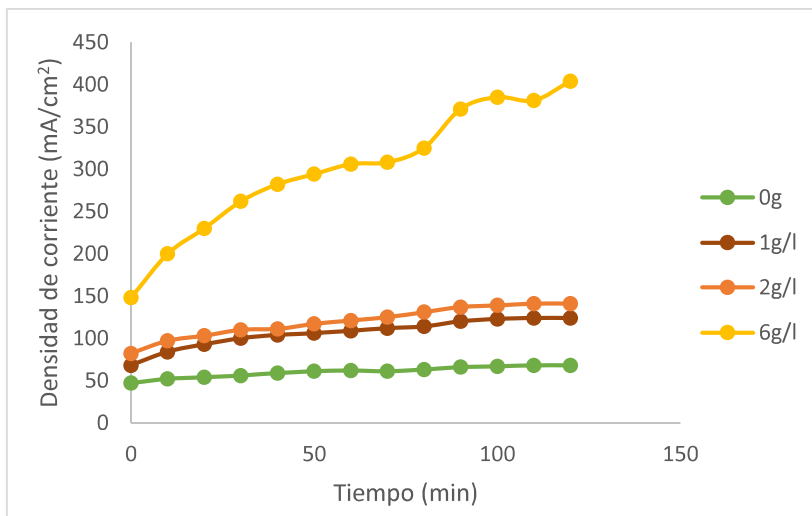


Figura 11. variación de la corriente respecto al tiempo de electrodeposición

Durante el proceso de electrodeposición de acuerdo a lo reportado en la literatura se esperaba que la corriente disminuyera una vez que la película empezara a formarse sobre el sustrato sin embargo y como se puede apreciar en la Figura 11, la corriente no llegó a bajar para ninguna de las condiciones experimentales, un comportamiento similar fue observado por Ismail et al. [59], de acuerdo con su trabajo el aumento de la corriente se debió a una reducción en la resistencia del electrolito causada por las reacciones que tienen lugar durante la migración de iones que llevaron a la producción de moléculas de  $H_2O$ , en el caso particular de esta investigación donde el electrolito utilizado fue el vinagre, los iones responsables de dicho aumento son los grupos hidroxilo que cargados negativamente, migraron a ánodo para reaccionar formando las moléculas de  $H_2O$  y de  $O_2$ .

## ***4.2 Análisis superficial***

### ***4.2.1 Microscopía electrónica de barrido SEM***

La morfología de las películas de DLC se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las figuras 12 y 13 se puede observar el aspecto morfológico de la superficie del sustrato (Al 6061-T6) y el de los recubrimientos que se obtuvieron después de realizar la deposición electroquímica.

A simple vista se puede percibir la formación del recubrimiento debido al cambio de tonalidad del sustrato antes y después de la electrodeposición, el color de las películas obtenidas fue un gris parduzco y con aspecto áspero, de acuerdo con las micrografías en la superficie se puede observar la presencia de zonas libres de recubrimiento lo que sugiere que la cobertura del recubrimiento no es completamente homogénea, adicionalmente también se

puede observar la presencia de partículas de mayor tamaño y de forma irregular (agrupaciones) de DLC.

El aspecto morfológico obtenido para estos recubrimientos podría deberse principalmente al sustrato que se empleó en esta investigación pues de acuerdo a lo reportado por Guo et al. [15], el proceso de electrodeposición está estrechamente relacionado con la naturaleza del sustrato ya que éste tiene un papel crítico en las características de la película (aspecto, grosor y resistividad) y es independiente de la fuente de carbono empleada en el proceso, debido a que la reacción progresa en la superficie del sustrato.

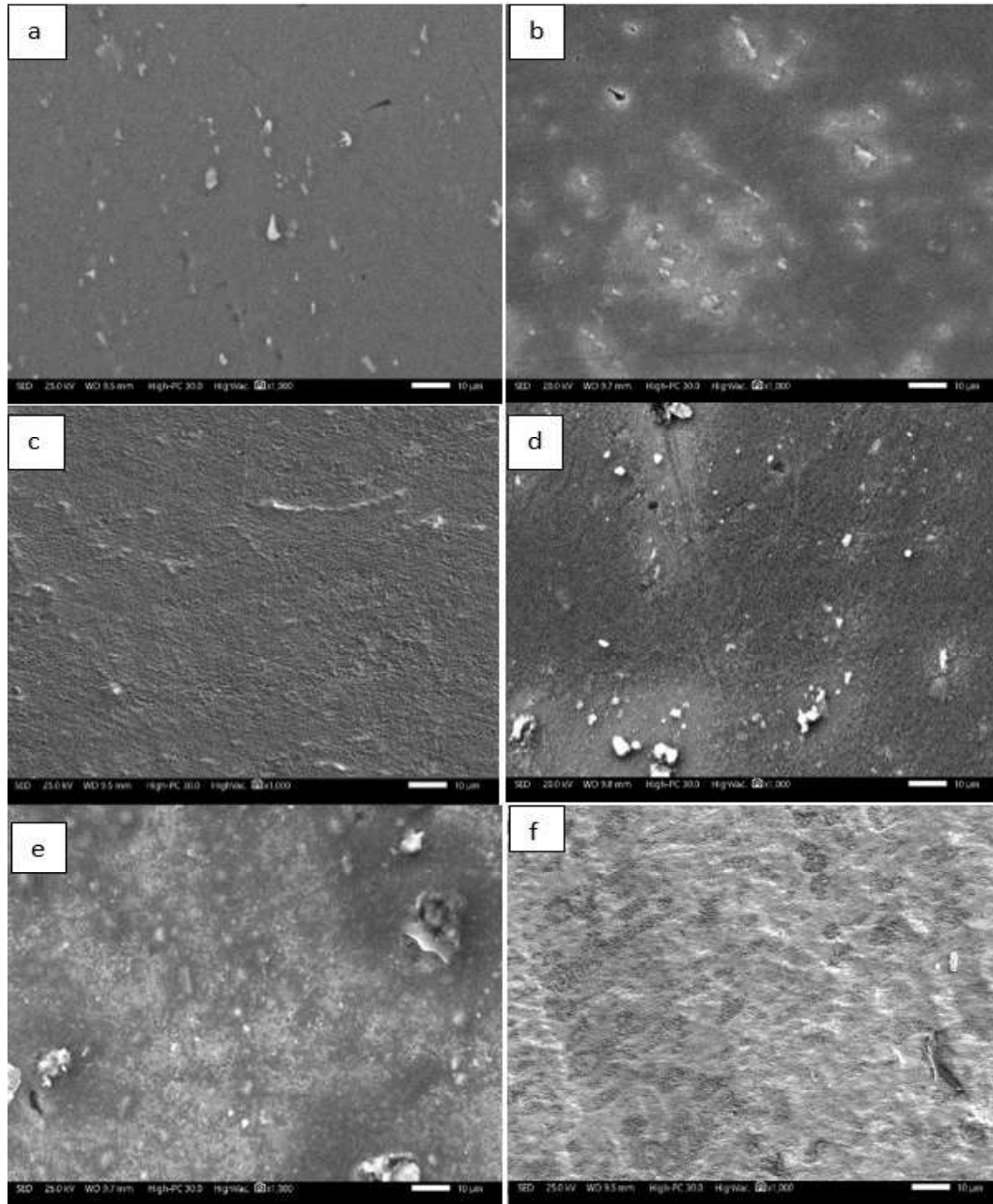
En la literatura [19–22] se ha reportado que la morfología de este tipo de recubrimientos obtenidos a partir del ácido acético, es de aspecto granular y bastante compacta, con una superficie suave y uniforme, con granos bien definidos que pueden modificar sus características dependiendo de los parámetros del proceso de electrodeposición. La diferencia morfológica de los recubrimientos obtenidos con lo reportado en la literatura se puede atribuir al material del sustrato, uno de los materiales más utilizados para la deposición en fase líquida de películas DLC es el vidrio recubierto, el cual tiene una superficie poco rugosa, a esta característica se le atribuye la obtención de morfologías bastante compactas y homogéneas [9, 11, 19, 21, 51, 60]. Sin embargo, para sustratos metálicos, la morfología reportada ha mostrado tener una estructura similar a una esponja, se describe como una película rugosa formada por pequeñas partículas de carbono que forman un sistema de colinas y valles que dan como resultado una superficie muy extendida, además de ser discontinua y no homogénea [18, 38, 61–64]. Esto reafirma que el material de sustrato juega un papel muy importante en el proceso de electrodeposición, y que las películas presentan una morfología similar que copia la morfología del sustrato [36]. Para el caso del Al, debido a que su superficie se oxida inevitablemente al aire libre, puede provocar que las películas se depositen

sobre una capa de alúmina rugosa provocando que los depósitos sean rugosos, no compactos y presenten algunas grietas en ellas [15, 16, 65].

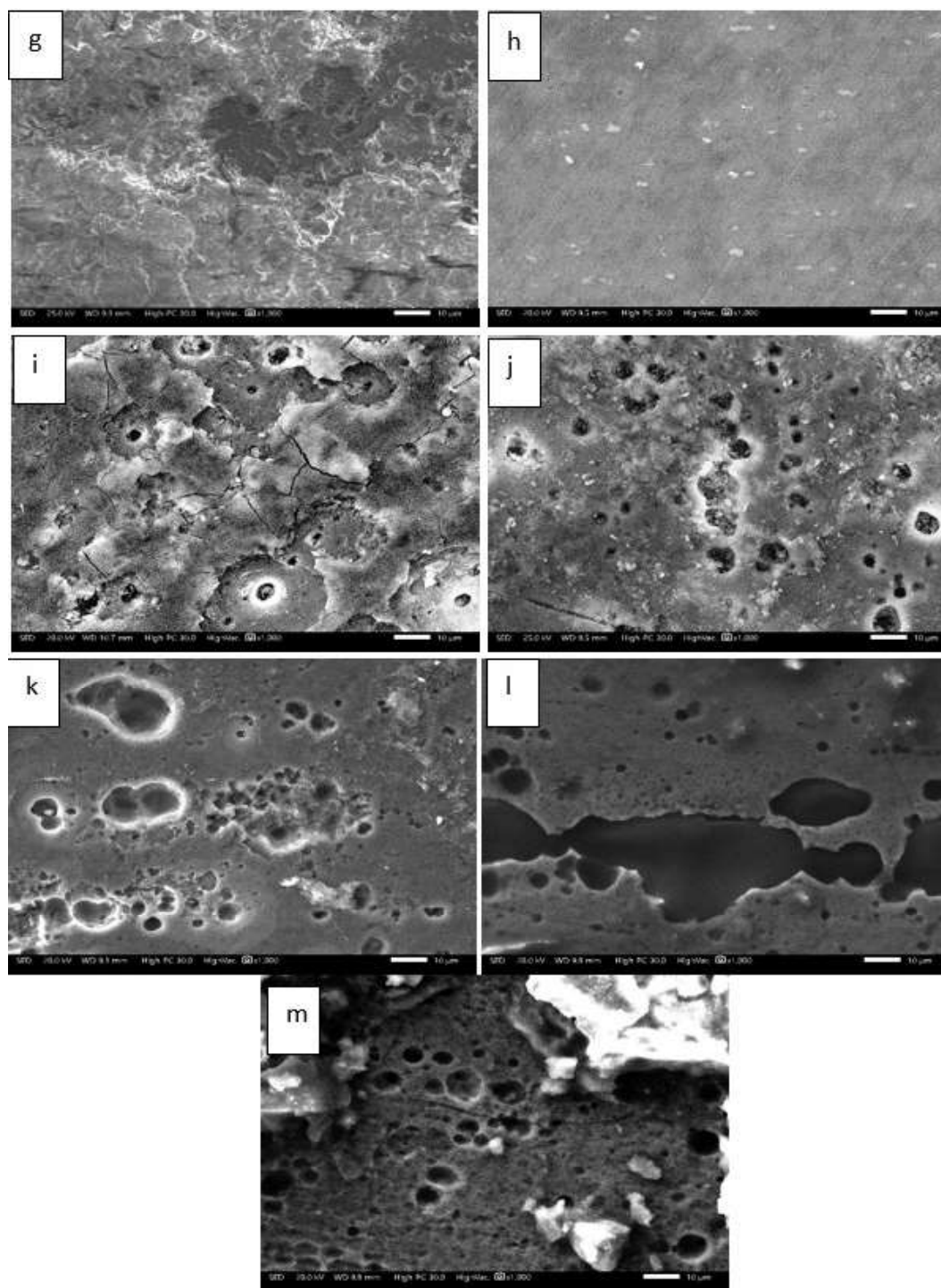
En cuanto a la presencia de las agrupaciones de DLC presentes en la superficie de los recubrimientos es un fenómeno que ya ha sido observado anteriormente por Xie et al. [17] y Honglertkongsakul et al. [66], ellos atribuyen la presencia de estas agrupaciones al efecto de auto sombra de la superficie que se incrementa al aumentar las energías de los iones, este es un efecto dominante en las morfologías de películas obtenidas bajo la deposición en condiciones de movilidad limitada de los iones. Durante el proceso de deposición, los iones alcanzan la película en crecimiento siguiendo trayectorias rectas en las que se adsorben continuamente sin alejarse del primer punto de contacto con la superficie. Dado que los primeros puntos de contacto se encuentran aleatoriamente distribuidos a lo largo de la superficie, la incorporación de nuevos iones tiende a ser espacialmente no homogénea lo que lleva a obtener naturalmente una película con una superficie rugosa con la existencia de estructuras prominentes en la película que podrían bloquear o sombrear, ciertas trayectorias de deposición hacia nuevas posiciones en la superficie [59].

Las películas depositadas utilizando la mezcla de vinagre y  $\text{NaHCO}_3$  presentan una morfología muy particular donde se aprecia claramente una estructura sumamente porosa, si observamos la Figura 11, la densidad de corriente aumenta al aumentar la cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  en el electrolito, este aumento en la conductividad genera un crecimiento inestable de la película sobre el sustrato [63]. Este crecimiento inestable se puede atribuir al sobrepotencial catódico, generado al agregar el  $\text{NaHCO}_3$  al vinagre. Como resultado de este sobrepotencial, los iones  $\text{H}^+$  se reducen a  $\text{H}_2$ , que se convierten en burbujas, que a su vez interrumpen el mecanismo de nucleación de las películas de carbono sobre la superficie del sustrato [67]. Como resultado de la alta

densidad de burbujas se obtienen morfologías altamente porosas ya que las películas sólo se logran depositar entre las burbujas de hidrógeno.

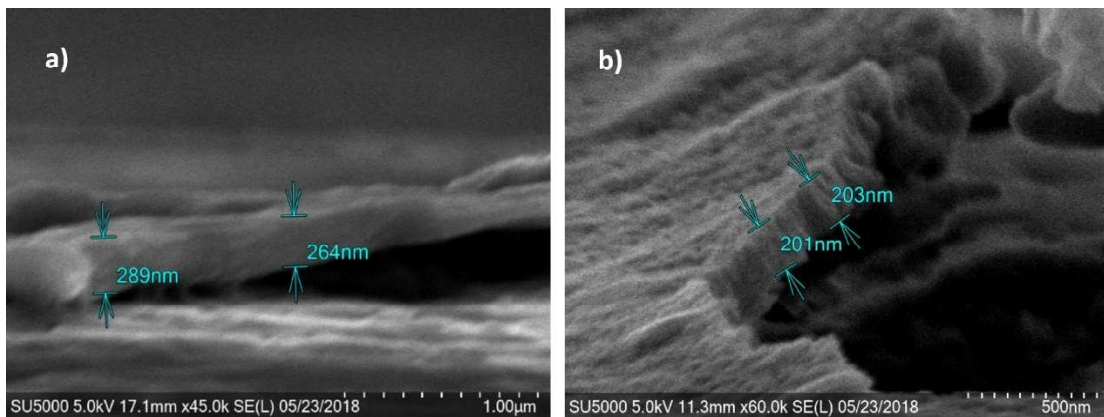


**Figura 12.** Aspecto superficial de las películas de DLC electrodepositadas utilizando vinagre como electrolito a temperatura ambiente y a 15V. a) sustrato, b) D0-1, c) D0-2, d) D0-3, e) D1-1 y f) D1-2.



**Figura 13. Aspecto superficial de las películas de DLC electrodepositadas utilizando vinagre como electrolito a temperatura ambiente y a 15V. g) D1-3, h) D2-1, i) D2-2, j) D2-3, k) D3-1, l) D3-2 y m) D3-3.**

En la Figura 14 es posible observar la sección transversal de las películas electrodepositadas sobre el sustrato de Al6061-T6 utilizando vinagre y la mezcla de vinagre- $\text{NaHCO}_3$  como electrolito durante un tiempo de 60 min. En ellas se puede observar que las películas presentaron un espesor que no superó los 300 nm. Las películas depositadas utilizando únicamente vinagre como electrolito mostraron un mayor espesor que las obtenidas con la mezcla de vinagre- $\text{NaHCO}_3$ . Si se compara el valor del espesor obtenido experimentalmente con el esperado utilizando la ecuación 6 (ver Tabla 6), se puede concluir que, para la electrodeposición de películas de carbono tipo diamante, un aumento en la conductividad y en el tiempo, no mejora el espesor de la película, además la calidad de la película se deteriora al aumentar dichos parámetros. Después de una hora de electrodeposición, las películas comenzaron a desprenderse del sustrato a partir de los bordes de la probeta, este comportamiento puede atribuirse el efecto de calentamiento de Joule que ocurre en las cercanías del cátodo [22,68].



**Figura 14. Micrografías de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos por medio de electrodeposición durante 60 min, a) utilizando únicamente vinagre y b) utilizando la mezcla de vinagre con  $\text{NaHCO}_3$**

#### **4.2.2 Resultados de espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman se utilizó para determinar si las películas obtenidas a través del proceso de electrodeposición propuesto presentaban las características correspondientes a depósitos de carbono tipo diamante, ya que es una técnica que se puede utilizar ampliamente para investigar la estructura química de los materiales basados en carbono [69–71].

En las figuras de la 15 a la 18, se muestran los espectros Raman de las películas DLC obtenidas utilizando vinagre y la mezcla de vinagre con adiciones de  $\text{NaHCO}_3$  como electrolito, en un rango de escaneo de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , los espectros mostrados corresponden a las películas obtenidas para un tiempo de electrodeposición de 60 min, estas películas fueron seleccionadas para poder observar el efecto de la adición de bicarbonato de sodio manteniendo el tiempo constante. En los espectros mencionados, se puede observar la presencia de dos picos bien definidos, uno de ellos aparece centrado alrededor de los 1340 y los 1350  $\text{cm}^{-1}$  y el otro se encuentra centrado entre los 1550 y los 1600  $\text{cm}^{-1}$ , estas dos bandas son claramente visibles para las cuatro condiciones experimentales, y están asociadas con las bandas D y G respectivamente las cuales son características de las películas a base de carbono, tal forma espectral se deriva de una estructura que es una mezcla de pequeños dominios de carbono  $\text{sp}^2$  /  $\text{sp}^3$  que dan lugar a la distorsión de los enlaces interatómicos [62].

La banda D se atribuye al trastorno del ángulo de enlace en los microdominios tipo grafito  $\text{sp}^2$  inducidos por el enlace con los átomos de carbono  $\text{sp}^3$ . La banda G de primer orden es causada por las vibraciones tangenciales  $E_{2g}$  de los átomos de carbono  $\text{sp}^2$  en los planos de grafito ordenados [11, 13,72,71, 73, 74]. La presencia de estas dos bandas sugiere que las películas están compuestas por una mezcla de enlaces  $\text{sp}^3$  y  $\text{sp}^2$ .



Los espectros muestran además, que la banda D para todas las películas es amplia e intensa, debido a que la banda D está relacionada con el nivel de desorden y tamaño de los microdominios cristalinos, entre más ancha sea, menor será el tamaño de estos microdominios, de acuerdo a estas observaciones, las películas están formadas principalmente por fases de carbono amorfo y grafito microcristalino [75].

Como se puede observar en los espectros para las películas obtenidas con las concentraciones más altas de bicarbonato de sodio añadidas al electrolito, las señales Raman se volvieron más ruidosas y hubo una disminución en la intensidad de las bandas, estas diferencias entre los espectros pueden atribuirse a las diferencias morfológicas entre las películas [19].

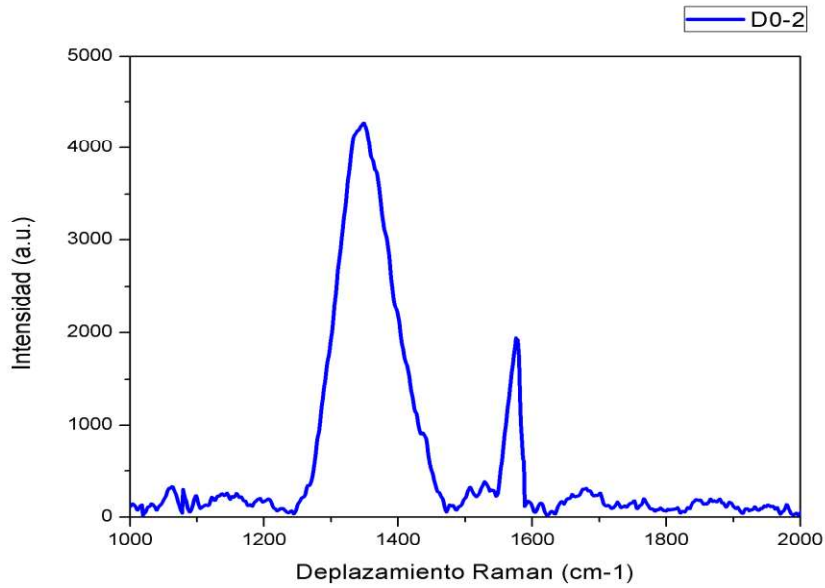
En la Tabla 7 se resumen las características obtenidas de los espectros Raman.

**Tabla 7. Características de los espectros Raman obtenidas de las películas electrodepositadas**

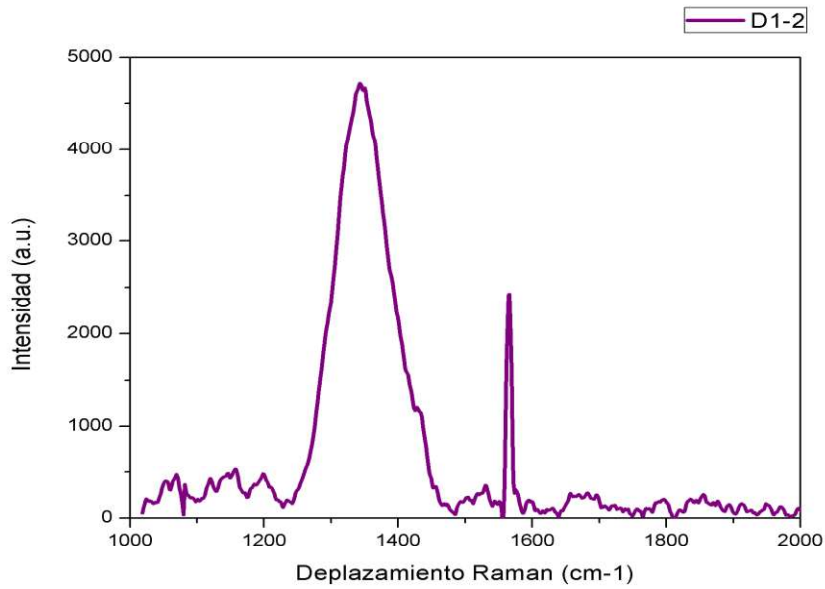
Muestra	Banda D	Banda G	ID/IG
D0-2	1343	1573	2.22
D1-2	1345	1565	1.96
D2-2	1358	1558	1.58
D3-2	1355	1608	1.12

Un comportamiento evidente al observar los datos de la tabla anterior, es que tanto la banda D como la G se desplazan a un número de onda mayor a medida que la concentración de bicarbonato de sodio aumenta, este desplazamiento de las bandas está estrechamente relacionado con la disminución del contenido de enlaces  $sp^3$  en las películas [21], este hecho sugiere que las películas obtenidas con las mayores concentraciones de

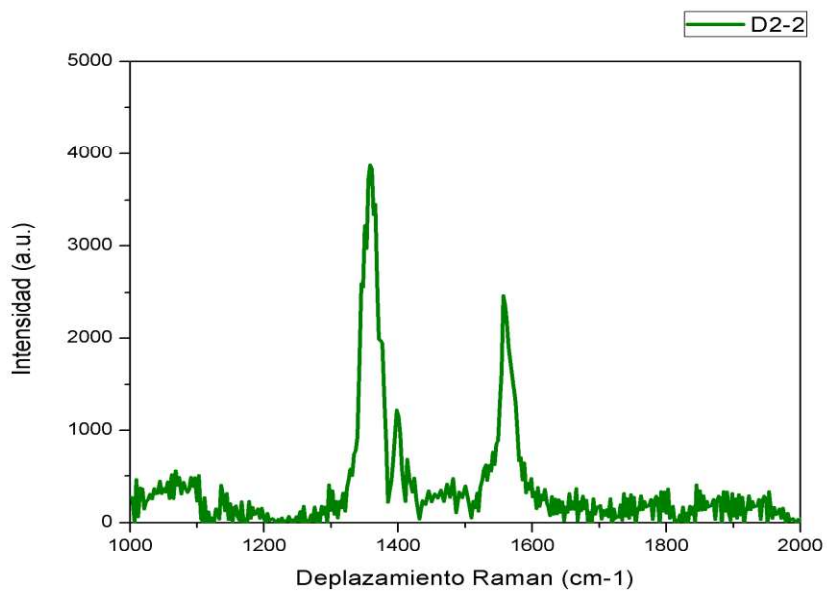
bicarbonato de sodio presentan características más cercanas a las del grafito desordenado.



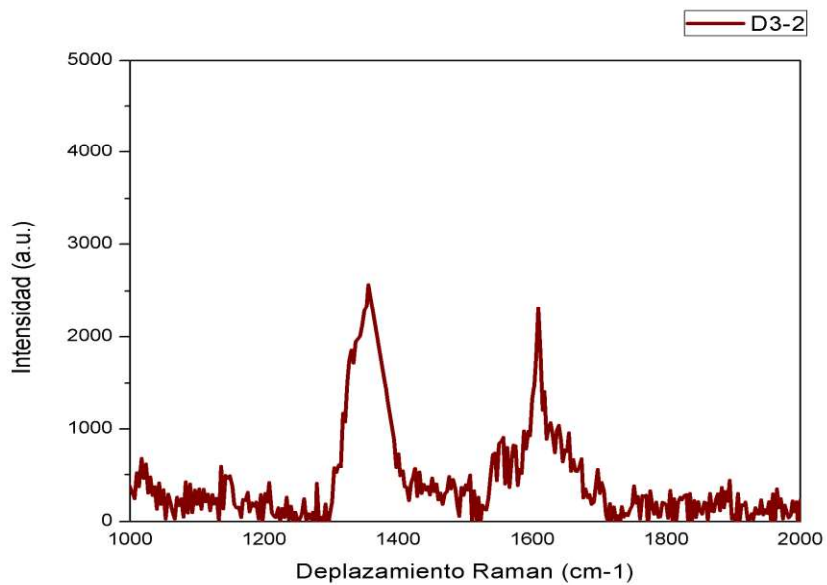
**Figura 15. Espectro Raman de la muestra D0-2**



**Figura 16. Espectro Raman de la muestra D1-2**



**Figura 17. Espectro Raman de la muestra D2-2**



**Figura 18. Espectro Raman de la muestra D3-2**

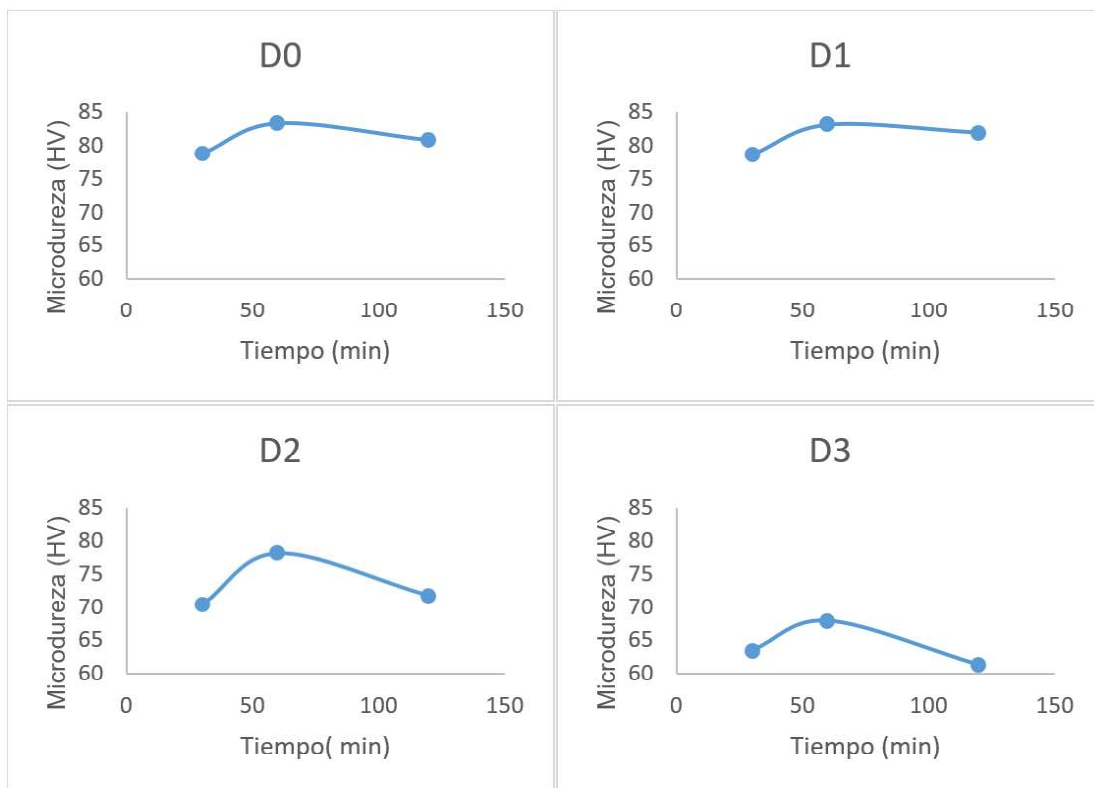
### 4.3 Resultados de las mediciones de microdureza

Para obtener un valor promedio de la microdureza para cada uno de los recubrimientos se realizaron cinco indentaciones, como es de esperarse, por lo delgado del recubrimiento, el valor obtenido de microdureza no es representativo únicamente del recubrimiento, sino que es un valor compuesto tanto de la dureza de la película como del sustrato. En la tabla 8 se muestran los valores de microdureza junto con la desviación estándar, en la tabla se puede observar que la desviación estándar aumentó para las películas que morfológicamente presentan una superficie más porosa, lo que permite explicar el porqué de la dispersión de los datos.

<b>Tabla 8 Valores de Microdureza</b>		
<b>Probeta</b>	<b>HV</b>	<b><math>\sigma</math></b>
Al	70.40	7.38
D0-1	78.74	4.59
D0-2	83.39	3.83
D0-3	80.8	12.38
D1-1	78.63	10.26
D1-2	83.13	9.44
D1-3	81.94	7.11
D2-1	70.3	11.85
D2-2	78.1	12.91
D2-3	71.65	12.89
D3-1	63.50	14.93
D3-2	67.85	11.39
D3-3	61.32	16.18

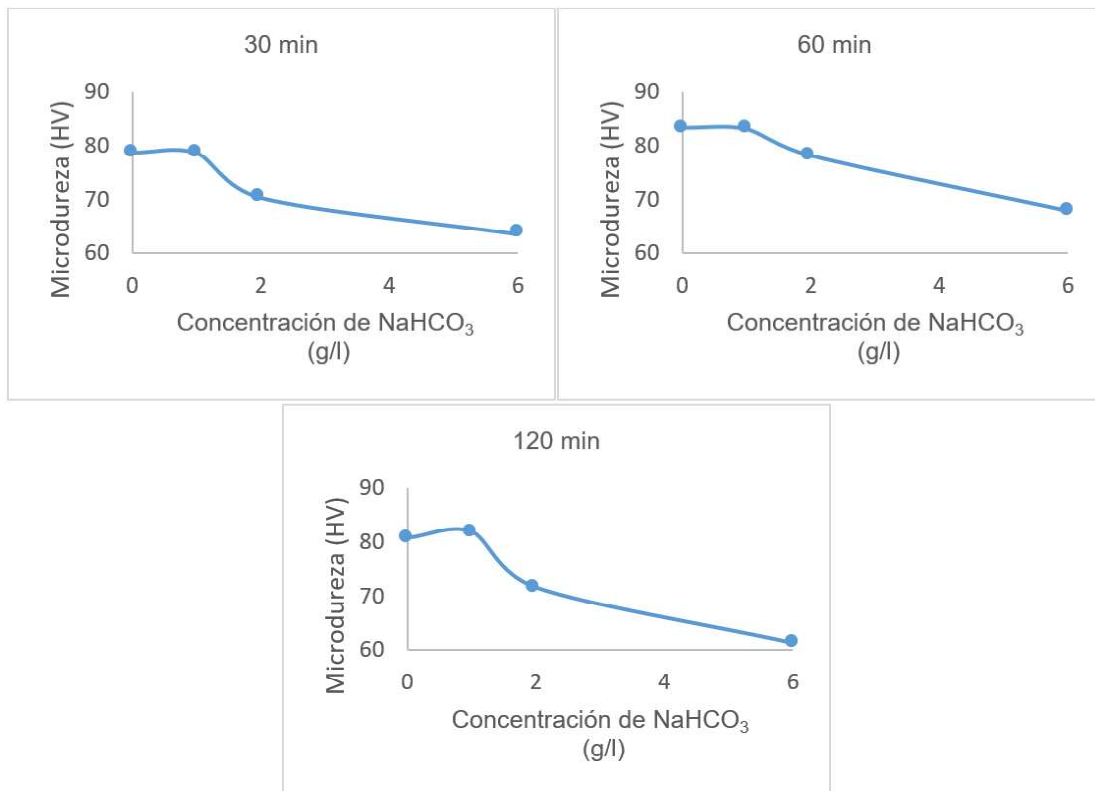
En la Figura 19 se puede ver la tendencia general de los valores de microdureza para todas las películas. A los 30 min se alcanza una mejora en

el valor de microdureza, este valor a los 60 min nuevamente logra un leve aumento, sin embargo, a los 120 min el valor de microdureza comienza a decrecer, esto hace evidente que las películas alcanzan sus mejores características mecánicas alrededor de los 60 min, al extender el tiempo de electrodeposición se produjo una disminución en el valor de la microdureza, este comportamiento podría deberse a la tendencia que presentó el recubrimiento a desprenderse del sustrato trascurridos los 60 min de tratamiento. Como ya se sabe, la mala adherencia del recubrimiento puede estar influenciada por las tensiones internas de la película, la contaminación y las propiedades físicas superficiales del sustrato relacionadas a la rugosidad [76].



**Figura 19. Tendencia de la microdureza con respecto al tiempo de electrodeposición.**

Por otra parte, en la Figura 20 se puede apreciar la relación que existe entre los valores de microdureza y la concentración de bicarbonato de sodio. Se puede apreciar que el comportamiento observado es prácticamente el mismo, tanto para los 30, 60 y 120 min se alcanza el valor máximo de microdureza con 1g/l de bicarbonato de sodio añadido al vinagre, al contrario de la concentración más alta de bicarbonato de sodio para la cual los valores de microdureza bajaron incluso más que el valor registrado para el sustrato sin recubrimiento.



**Figura 20. Relación entre los valores de microdureza y la concentración de bicarbonato de sodio.**

De todos los valores de microdureza registrados para las películas, sólo los valores que corresponden a las películas que se electrodepositaron con la adición de 6g/l de bicarbonato de sodio al vinagre, no alcanzaron a superar el valor de microdureza del sustrato sin recubrir, esto indica que, a concentraciones mayores de bicarbonato de sodio, el proceso de obtención del depósito afecta negativamente al sustrato. En las micrografías de estas películas se puede observar una morfología llena de poros, es muy posible que durante el proceso de electrodeposición también se esté generando un proceso de corrosión localizada debido al tipo de sustrato y al electrolito que se utilizó para la deposición de las películas. Al tratarse de una aleación de aluminio de la serie 6XXX, es muy posible que en ella se encuentren presentes partículas de microconstituyentes de fase secundaria, dichas partículas pueden ser catódicas a la matriz, lo que ocasionaría que en la matriz se forme un pozo por el debilitamiento y eventual liberación de la partícula a media que se disuelve la matriz circundante [77].

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se logró obtener una película de carbono sobre un sustrato de aluminio 6061-T6 mediante deposición electroquímica utilizando vinagre obtenido del destilado de caña como electrolito, a temperatura y presión ambiente.
- La adición de bicarbonato de sodio para ajustar la conductividad del electrolito, en concentraciones mayores a 1g/l resultaron ser perjudiciales para las películas, ya que la calidad de éstas se vio seriamente afectada.
- Las morfologías de las películas obtenidas, demuestran que muy posiblemente durante el proceso de electrodeposición de la película también esté ocurriendo un proceso de corrosión localizada sobre el sustrato de manera simultánea.
- Las películas electrodepositadas utilizando únicamente vinagre y la mezcla de vinagre con  $\text{NaHCO}_3$  en la menor proporción, obtuvieron los valores de microdureza más altos, consiguiendo una mejora del 16% con respecto al sustrato sin recubrir.
- El tiempo óptimo para el proceso de electrodeposición fue de 60 min, en ese tiempo las películas alcanzaron el valor máximo de microdureza.
- Aunque el recubrimiento obtenido por el método propuesto si ofrece una mejora, se requiere más experimentación y mayor trabajo de caracterización para investigaciones futuras.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Grill, "Review of the tribology of diamond-like carbon," *Wear*, vol. 168, no. 1–2, pp. 143–153, 1993.
- [2] J. Vetter, "60years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 213–240, 2014.
- [3] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002.
- [4] K. Kuramoto, Y. Domoto, H. Hirano, S. Kiyama, and S. Tsuda, "High quality diamond like carbon thin film fabricated by ECR plasma CVD," vol. 14, no. 1 997, pp. 227–230, 1997.
- [5] T. Mori and Y. Namba, "Crystal structure of diamondlike carbon films prepared by ionized deposition from methane gas," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 9, pp. 3276–3279, 1984.
- [6] A. Markwitz, B. Mohr, D. F. Carpeño, and R. Hübner, "Ultra-smooth diamond-like carbon coatings with high elasticity deposited at low temperature by direct ion beam deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 956–962, 2014.
- [7] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, "Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma," *J. Cryst. Growth*, vol. 62, no. 3, pp. 642–644, 1983.
- [8] H. Pang, X. Wang, G. Zhang, H. Chen, G. Lv, and S. Yang, "Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 21, pp. 6403–6407, 2010.
- [9] Q. Zhang, Y. Wang, W. Wang, N. Mitsuzak, and Z. Chen, "Low voltage and ambient temperature electrodeposition of uniform carbon films," *Electrochem. commun.*, vol. 63, pp. 22–25, 2016.
- [10] Y. Namba, "Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 5, pp. 3368–3370, 1992.
- [11] C. Cao, H. Zhu, and H. Wang, "Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids," vol. 368, pp. 203–207, 2000.
- [12] X. B. Yan, T. Xu, S. R. Yang, H. W. Liu, and Q. J. Xue, "Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 17, pp. 2416–2424, 2004.
- [13] T. Falcade, T. Eduardo, O. Gomes, A. Luis, M. Vargas, R. Hübner, I. Lourdes, and C.

De Fraga, *Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance*, vol. 263. 2012.

- [14] V. P. Novikov and V. P. Dymont, "Synthesis of diamondlike films by an electrochemical method at atmospheric pressure and low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 2, pp. 200–202, 1997.
- [15] D. Guo, K. Cai, L. T. Li, Y. Huang, Z. L. Gui, and H. S. Zhu, "Evaluation of diamond-like carbon films electrodeposited on an Al substrate from the liquid phase with pulse-modulated power," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 9, pp. 1395–1398, 2001.
- [16] K. Cai, D. Guo, L. T. Li, Y. Huang, and Z. L. Gui, "Evaluation of carbon films electrodeposited on different substrates from different organic solvents," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 74, no. 1, pp. 69–72, 2002.
- [17] E. Q. Xie, R. S. Li, M. Zhou, X. J. Pan, Z. X. Zhang, B. A. Lu, and T. Wang, "Simultaneous deposition of diamondlike carbon films on both surfaces of aluminum substrate by electrochemical technique," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 6, pp. 1–4, 2009.
- [18] R. S. Li, B. Liu, M. Zhou, Z. X. Zhang, T. Wang, B. A. Lu, and E. Q. Xie, "Effect of deposition voltage on the field emission properties of electrodeposited diamond-like carbon films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 9, pp. 4754–4757, 2009.
- [19] R. K. Roy, B. Deb, B. Bhattacharjee, and A. K. Pal, "Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route," *Thin Solid Films*, vol. 422, no. 1–2, pp. 92–97, 2002.
- [20] S. Gupta, R. K. Roy, B. Deb, S. Kundu, and A. K. Pal, "Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films," vol. 57, pp. 3479–3485, 2003.
- [21] R. Paul, S. Dalui, S. N. Das, R. Bhar, and A. K. Pal, "Hydrophobicity in DLC films prepared by electrodeposition technique," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 1, pp. 1705–1711, 2008.
- [22] H. Hassannejad, F. Bogani, M. Boniardi, a. Casaroli, C. Mele, and B. Bozzini, "Electrodeposition of DLC films on carbon steel from acetic acid solutions," *Trans. IMF*, vol. 92, no. 4, pp. 183–188, 2014.
- [23] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira, *Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection*. Elsevier Ltd., 2018.
- [24] J. Mayén, A. Abúndez, J. Porcayo-Calderón, I. Pereyra, S. Serna, I. Puente-Lee, V. M. Salinas-Bravo, and Á. Torres-Islas, "Part 1: Design and development of new sustainable coatings applied on aluminium 6061 alloy-RRA heat treated for engineering applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 328, pp. 488–498, 2017.

- [25] J. Vetter, *Surface treatments for automotive applications*. 2015.
- [26] J. LUDDEY MARULANDA-AREVALO Profesor and S. Castañeda-quintana, "Recubrimientos Depositados Por Cvd-Fbr Para Protección a Alta Temperatura Coatings Deposited By Cvd-Fbr for Protection At High Temperature Aduljay Remolina-Millan," *Dyna*, vol. 181, no. 3, pp. 181–191, 2013.
- [27] S. Hogmark, S. Jacobson, and M. Larsson, "Design and evaluation of tribological coatings," *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 20–33, 2000.
- [28] S. C. DeVito, "Present and future regulatory trends of the United States environmental protection agency," *Prog. Org. Coatings*, vol. 35, no. 1–4, pp. 55–61, 1999.
- [29] D. S. Mackenzie, *Handbook of Aluminum*. 2003.
- [30] E. G. Mafía, "Estructura y Propiedades - Aluminio y sus aleaciones," *Univ. Nac. La Plata*, p. 19, 2013.
- [31] T. Paul, "Corrosion Of Aluminum and Aluminum Alloys," in *Corrosion Of Aluminum and Aluminum Alloys*, 1999, p. 262.
- [32] V. Drossou-Agakidou, F. Kanakoudi-Tsakalidou, K. Sarafidis, A. Taparkou, V. Tzimouli, H. Tsandali, and G. Kremenopoulos, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials," in *European Journal of Pediatrics*, vol. 157, no. 7, 1998, pp. 583–588.
- [33] L. P. Troeger and E. S. Jr, "Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 277, no. 1–2, pp. 102–113, 2000.
- [34] D. S. Patil, K. Ramachandran, N. Venkatramani, M. Pandey, and S. Venkateswaran, "Microwave plasma chemical vapour deposition of diamond like carbon thin films," vol. 278, pp. 130–134, 1998.
- [35] B. Pandey, P. P. Pal, S. Bera, S. K. Ray, and A. K. Kar, "Effect of nickel incorporation on microstructural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon ( DLC ) thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 789–799, 2012.
- [36] T. M. Manhabosco and I. L. Muller, "Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4082–4086, 2009.
- [37] Y. Y. He, G. F. Zhang, and V. Buck, "Effects of reactors on the deposition of DLC films using liquid electrochemical technique," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 97–100, 2011.
- [38] J. Tsukada, H. Zanin, L. C. A. Barbosa, A. Silva, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, R. F. Te, and V. Baranauskas, "Electro-Deposition of Carbon Structures at Mid Voltage

- and Room Temperature Using Ethanol / Aqueous Solutions,” vol. 159, no. 3, pp. 159–161, 2012.
- [39] C. Casiraghi, F. Piazza, A. C. Ferrari, D. Grambole, and J. Robertson, “Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy,” vol. 14, pp. 1098–1102, 2005.
- [40] C. A. Love, R. B. Cook, T. J. Harvey, P. A. Dearnley, and R. J. K. Wood, “Tribology International Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants — a review,” *Tribology Int.*, vol. 63, pp. 141–150, 2013.
- [41] K. Bewilogua and D. Hofmann, “History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 242, pp. 214–225, 2014.
- [42] C. A. Charitidis, “Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 51–70, 2010.
- [43] A. Grill, “Diamond-like carbon : state of the art,” vol. 8, no. September 1998, pp. 428–434, 1999.
- [44] S. Aisenberg and R. Chabot, “Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 7, pp. 2953–2958, 1971.
- [45] A. T. Y. Lifshitz, A. Paoletti, Ed., “The Physics of Diamond,” Amsterdam: IOS Press, 1997, pp. 209–214.
- [46] G. Dearnaley and J. H. Arps, “Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 7, pp. 2518–2524, 2005.
- [47] A. Liu, Q. Ren, T. Xu, M. Yuan, and W. Tang, “Morphology-controllable gold nanostructures on phosphorus doped diamond-like carbon surfaces and their electrocatalysis for glucose oxidation,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 162, no. 1, pp. 135–142, 2012.
- [48] H. S. Zhu, J. T. Jiu, Q. Fu, H. Wang, and C. B. Cao, “Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 141–145, 2003.
- [49] E. De Engenharia, “ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO SOBRE A LIGA DE TITÂNIO Ti6Al4V : INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO LACTATO DE 2 HIDROXIETANOLAMINA,” 2015.
- [50] H. Kiyota, H. Araki, H. Kobayashi, T. Shiga, K. Kitaguchi, M. Iida, H. Wang, T. Miyo, T. Takida, T. Kurosu, I. Saito, I. Sakaguchi, T. Ando, H. Kiyota, H. Araki, H. Kobayashi, T. Shiga, K. Kitaguchi, and M. Iida, “Electron field emission from diamond-like carbon

- films deposited by electrolysis of methanol liquid Electron field emission from diamond-like carbon films deposited by electrolysis of methanol liquid,” vol. 2331, no. 1999, pp. 1–4, 2006.
- [51] S. Gupta and R. L. Rahini, “Electrochemical synthesis and characterization of amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) using acetonitrile as electrolyte,” *Electrochim. Acta*, vol. 258, pp. 1–8, 2017.
- [52] P. Alegre, “PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE FILMES DE DLC ( Diamond- PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE FILMES DE DLC ( Diamond- Like Carbon ) ELETRODEPOSITADOS SOBRE LIGAS DE AA2024-T3,” 2018.
- [53] R. P. Millen, D. Lúcia, A. De Faria, M. L. A. Temperini, D. D. Q. Fundamental, I. De Química, U. D. S. Paulo, and S. P. Sp, “Revisão,” vol. 28, no. 2, pp. 289–295, 2005.
- [54] G. S. Bumbrah and R. M. Sharma, “Raman spectroscopy – Basic principle , instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse,” *Egypt. J. FORENSIC Sci.*, 2015.
- [55] J. Robertson, *Diamond-Like amorphous carbon*, vol. 3. Elsevier Ltd, 2002.
- [56] M. Tribology, A. Totten, C. R. C. Press, and E. Tribology, *next page > next page < previous page page \_ i next page > < previous page page \_ i next page > . .*
- [57] *Roitan F Bunshah-Handbook of hard coatings \_ deposition technologies, properties and applications-Noyes (2001) (2).pdf. .*
- [58] F. C. Walsh and F. C. Walsh, “The International Journal of Surface Engineering and Coatings The Overall Rates of Electrode Reactions : Faraday ’ s Laws of Electrolysis The Overall Rates of Electrode Reactions : Faraday ’ s Laws of Electrolysis \*,” vol. 2967, no. September, 2017.
- [59] R. A. Ismail, A. M. Mousa, and M. A. Hassan, “Synthesis and characterization of diamond-like carbon film on silicon by electrodeposition from solution of ethanol and methanol,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, no. 1, pp. 461–467, 2014.
- [60] S. Gupta, M. P. Chowdhury, and A. K. Pal, “Field emission characteristics of diamond-like carbon films synthesized by electrodeposition technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1, pp. 426–434, 2004.
- [61] M. Chen and T. D. Golden, “Electrodeposition of Diamond-like Carbon Films,” 2002.
- [62] S. Kulesza, J. Szatkowski, E. Lulińska, and M. Kozanecki, “Diamond-like carbon layers grown by electrochemical method-structural study,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 9, pp. 2487–2489, 2008.
- [63] S. He and Y. Meng, “Synthesis of carbon films containing diamond particles by

- electrolysis of methanol," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 19, pp. 5625–5629, 2009.
- [64] T. Suzuki, Y. Manita, T. Yamazaki, S. Wada, and T. Noma, "Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 8, pp. 2067–2069, 1995.
- [65] H. Cai, Kai Cao, Chuan-bao Zhu, "Deposition of diamond-like carbon films on aluminum in the liquid phase by an electrochemical method," *Carbon N. Y.*, vol. 37, pp. 1860–1862, 1999.
- [66] K. Honglertkongsakul, P. W. May, and B. Paosawatyanong, "Effect of temperature on sulfur-doped diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 8, pp. 1218–1221, 2011.
- [67] B. J. Plowman, L. A. Jones, and S. K. Bhargava, "Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 21, pp. 4331–4346, 2015.
- [68] T. Paulmier, J. M. Bell, and P. M. Fredericks, "Deposition of nano-crystalline graphite films by cathodic plasma electrolysis," vol. 515, pp. 2926–2934, 2007.
- [69] M. A. Tamor, W. C. Vassell, M. A. Tamor, and W. C. "Raman " fingerprinting " of amorphous carbon films Raman ' fingerprinting ' of amorphous carbon films," vol. 3823, no. 1994, 1997.
- [70] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Journal of Composite Materials," 1970.
- [71] D. S. Knight and W. B. White, "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy," vol. 16802, no. August 1988, pp. 385–393, 1989.
- [72] J. Jiu and L. Li, "Deposition of diamond-like carbon films by using liquid phase electrodeposition technique and its," vol. 6, pp. 5801–5804, 2001.
- [73] A. C. Ferrari, "Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy," vol. 11, pp. 1053–1061, 2002.
- [74] J. R. Dennison, M. Holtz, G. Swain, M. Holtz, and G. Swain, "Raman Spectroscopy of Carbon Materials Raman Spectroscopy of Carbon Materials," 1996.
- [75] B. Goffe, J. Petitet, E. Froigneux, and M. Moreau, "On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy," vol. 59, pp. 2267–2276, 2003.
- [76] M. M. Morshed, B. P. Mcnamara, D. C. Cameron, and M. S. J. Hashmi, "Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel," vol. 164, pp. 541–545, 2003.
- [77] C. F. Mallinson, M. A. Baker, and P. M. Yates, "The localised corrosion associated

with individual second phase particles in AA7075-T6: A study by SEM, EDX, AES, SKPFM and FIB-SEM,” *Mater. Corros.*, vol. 68, pp. 748–763, 2017.

## Anexo A

**Tabla A1** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D0-1

<b>Muestra D0-1</b>							
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	HV
1	16.6	0.01560	16.3	0.01530	0.01545	0.01	77.67
2	17.3	0.01630	16.4	0.01540	0.01585	0.01	73.80
3	16.7	0.01570	16.5	0.01550	0.01560	0.01	76.18
4	16.1	0.01510	16.3	0.01530	0.01520	0.01	80.25
5	15.6	0.01460	15.8	0.01480	0.01470	0.01	85.80 $\sigma$
PROM		0.01506		0.01482	0.01494		78.74 4.59

**Tabla A2** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D0-2

<b>Muestra D0-2</b>							
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	HV
1	15.1	0.01410	15.8	0.01480	0.01445	0.01	88.79
2	15.7	0.01470	15.9	0.01490	0.01480	0.01	84.64
3	16.3	0.01530	16.1	0.01510	0.01520	0.01	80.25
4	15.7	0.01470	16.0	0.01500	0.01485	0.01	84.07
5	16.1	0.01510	16.5	0.01550	0.01530	0.01	79.20 $\sigma$
PROM		0.01438		0.01484	0.01461		83.39 3.83



**Tabla A3** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D0-3

<b>Muestra D0-3</b>							
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	HV
1	16.6	0.01560	16.3	0.01530	0.01545	0.01	77.67
2	16.5	0.01550	16.6	0.01560	0.01555	0.01	76.67
3	18.0	0.01700	18.1	0.01710	0.01705	0.01	63.78
4	15.4	0.01440	15.0	0.01400	0.01420	0.01	91.95
5	15.1	0.01410	15.0	0.01400	0.01405	0.01	93.92 $\sigma$
PROM		0.01450		0.01444	0.01447		80.80 12.38

**Tabla A4** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D1-1

<b>Muestra D1-1</b>							
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	HV
1	15.5	0.01450	15.3	0.01430	0.01440	0.01	89.41
2	17.2	0.01620	16.4	0.01540	0.01580	0.01	74.27
3	18.2	0.01720	18.1	0.01710	0.01715	0.01	63.03
4	16.0	0.01500	15.8	0.01480	0.01490	0.01	83.51
5	15.9	0.01490	16.0	0.01500	0.01495	0.01	82.95 $\sigma$
PROM		0.01556		0.01532	0.01544		78.63 10.26

**Tabla A5** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D1-2

<b>Muestra D1-2</b>								
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>	
1	15.4	0.01440	15.5	0.01450	0.01445	0.01	88.79	
2	15.4	0.01440	15.5	0.01450	0.01445	0.01	88.79	
3	15.6	0.01460	15.7	0.01470	0.01465	0.01	86.38	
4	15.7	0.01470	15.8	0.01480	0.01475	0.01	85.22	
5	17.6	0.01660	17.8	0.01680	0.01670	0.01	66.48	$\sigma$
PROM		0.01494		0.01506	0.01500		<b>83.13</b>	9.44

**Tabla A6** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D1-3

<b>Muestra D1-3</b>								
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>	
1	15.6	0.01460	15.7	0.01470	0.01465	0.01	86.38	
2	17.3	0.01630	17.4	0.01640	0.01635	0.01	69.35	
3	15.7	0.01470	16.0	0.01500	0.01485	0.01	84.07	
4	16.1	0.01510	15.6	0.01460	0.01485	0.01	84.07	
5	15.6	0.01460	15.8	0.01480	0.01470	0.01	85.80	$\sigma$
PROM		0.01506		0.01482	0.01494		<b>81.94</b>	7.11

**Tabla A7** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D2-1

<b>Muestra D2-1</b>								
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>	
1	16.1	0.01510	16.5	0.01550	0.01530	0.01	79.20	
2	19.9	0.01890	20.0	0.01900	0.01895	0.01	51.63	
3	17.8	0.01680	17.9	0.01690	0.01685	0.01	65.30	
4	16.5	0.01550	16.3	0.01530	0.01540	0.01	78.18	
5	16.4	0.01540	16.6	0.01560	0.01550	0.01	77.17	$\sigma$
PROM		0.01634		0.01646	0.01640		<b>70.29</b>	11.85

**Tabla A8** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D2-2

<b>Muestra D2-2</b>								
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>	
1	17.5	0.01650	17.2	0.01620	0.01635	0.01	69.35	
2	14.5	0.01350	14.7	0.01370	0.01360	0.01	100.24	
3	16.5	0.01550	16.8	0.01580	0.01565	0.01	75.70	
4	15.6	0.01460	17.5	0.01650	0.01555	0.01	76.67	
5	17.5	0.01650	17.4	0.01640	0.01645	0.01	68.51	$\sigma$
PROM		0.01532		0.01572	0.01552		<b>78.10</b>	12.91

**Tabla A9** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D2-3

<b>D2-3</b>								
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>	
1	19.4	0.01840	19.2	0.01820	0.01830	0.01	55.36	
2	15.6	0.01460	15.7	0.01470	0.01465	0.01	86.38	
3	16.0	0.01500	16.2	0.01520	0.01510	0.01	81.31	
4	17.0	0.01600	16.9	0.01590	0.01595	0.01	72.88	
5	18.0	0.01700	18.5	0.01750	0.01725	0.01	62.31	$\sigma$
PROM		0.01620		0.01630	0.01625		<b>71.65</b>	12.89

**Tabla A10** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D3-1

<b>Muestra D3-1</b>								
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>	
1	16.0	0.01500	16.1	0.01510	0.01505	0.01	81.85	
2	16.5	0.01550	16.3	0.01530	0.01540	0.01	78.18	
3	19.1	0.01810	20.0	0.01900	0.01855	0.01	53.88	
4	16.5	0.01550	16.3	0.01530	0.01540	0.01	78.18	
5	20.0	0.01900	20.2	0.01920	0.01910	0.01	50.82	$\sigma$
PROM		0.01822		0.01834	0.01828		<b>63.50</b>	14.93

**Tabla A11** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D3-2

<b>Muestra D3-2</b>							
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>
1	16.6	0.01560	16.8	0.01580	0.01570	0.01	75.22
2	18.1	0.01710	18.0	0.01700	0.01705	0.01	63.78
3	20.0	0.01900	20.5	0.01950	0.01925	0.01	50.03
4	17.0	0.01600	17.2	0.01620	0.01610	0.01	71.53
5	17.5	0.01650	15.2	0.01420	0.01535	0.01	78.69 $\sigma$
PROM		0.01684		0.01654	0.01669		<b>67.85</b> 11.39

**Tabla A12** Dimensiones de las diagonales y valor promedio de dureza para la muestra D3-3

<b>Muestra D3-3</b>							
	d1	d1 (mm)	d2	d2 (mm)	D (mm)	P (Kg)	<b>HV</b>
1	23.1	0.02210	23.0	0.02200	0.02205	0.01	38.13
2	17.1	0.01610	17.3	0.01630	0.01620	0.01	70.64
3	16.3	0.01530	16.0	0.01500	0.01515	0.01	80.78
4	19.4	0.01840	19.4	0.01840	0.01840	0.01	54.76
5	18.3	0.01730	18.2	0.01720	0.01725	0.01	62.31 $\sigma$
PROM		0.01784		0.01778	0.01781		<b>61.32</b> 16.18