

**CENTRO INV. OPTICAS
BIBLIOTECA
CONICET - CIC**



Universidad Nacional de La Plata

Trabajo Final

**Determinación de recubrimientos de Ni sobre sustratos de
latón**

**Facultad de Ingeniería
Departamento de Mecánica**

Alumno: Símaro, J. Tomás

**Directores: Bilmes, Gabriel Mario – Orzi, Daniel
Diciembre de 2012**



Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de la Plata

———— TRABAJO FINAL ————

———— AUTOR/ES ————

Símaro José Tomás

Bilmes Gabriel Mario – Orzi Daniel

Ingeniería en Materiales

Determinación de recubrimientos de
Ni sobre sustratos de latón

Calificación en números y letras

Evaluador
Firma y Aclaración

Evaluador
Firma y Aclaración

Profesor Trabajo Final
Firma y Aclaración

Índice

Tabla de contenido

Contenido

Índice.....	1
Introducción	3
Objetivo general.....	4
Objetivo particular.....	4
Alcance.....	4
 Capítulo 1	 5
MÉTODOS PARA DETERMINACIÓN DE ESPESORES DE RECUBRIMIENTOS Y TRATAMIENTOS SUPERFICIALES.....	 6
 Capítulo 2	 16
LIBS (Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser)	17
2.1 Revisión Histórica.....	17
2.2 La Técnica LIBS.....	21
2.3 Instrumental	22
2.3.1 El Láser.....	22
2.3.2 El espectrómetro.....	24
2.3.3 Detectores.....	26
2.4 Medidas y espectros	26
2.5 Aplicaciones de la técnica LIBS	29
2.5.1 Aplicaciones en caracterización de composición de superficies, recubrimientos y capas.....	 30
 Capítulo 3	 36
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Introducción.....	37
3.2 Montaje experimental LIBS	37
3.3. Calibración de la energía incidente sobre la muestra	40
3.4 Muestras utilizadas.....	42
3.5 Determinación de la composición de las muestras por un método estándar de laboratorio	 43
3.6 Determinación de los espesores de las muestras por microscopía	

óptica	44
3.6.1 Preparación de las muestras	44
3.6.2 Corte	44
3.6.3 Inclusión	44
3.6.4 Pulido grueso	45
3.6.5 Pulido fino	46
 Capítulo 4	 47
RESULTADOS	48
4.1. Determinación Acústica de la fluencia umbral de ablación del Níquel y de las fluencias de trabajo apropiadas	48
4.2. Caracterización espectroscópica de las muestras	49
4.3. Selección de líneas características y región espectral de análisis	52
4.4. Caracterización de las muestras patrón	53
4.4.1. Caracterización de la muestra M5	53
4.4.2. Caracterización de la muestra M15	55
4.4.3. Caracterización de la muestra M25	57
4.4.4. Caracterización de la muestra M50	58
4.5. Factor de extracción por pulso	60
 Capítulo 5	 63
DETERMINACIÓN DE ESPESORES DE RECUBRIMIENTOS DE NI POR MICROABLACIÓN LÁSER	64
 Capítulo 6	 71
CONCLUSIONES	72
Agradecimientos	74
Referencias Bibliográficas	75

Introducción

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método sin contacto, basado en ablación láser y detección espectroscópica, para medir espesores de recubrimientos de Níquel en un rango entre 5 y 50 micrones de espesor.

El trabajo está dividido en seis capítulos. En el **Capítulo 1** se analizan los métodos existentes para la determinación de espesores de tratamientos y recubrimientos. En el **Capítulo 2** se describe la técnica LIBS (espectroscopía de plasmas inducidos por láser) y se hace una revisión histórica y bibliográfica de la evolución de la misma. Se presenta la instrumentación y configuraciones más usadas, incluyendo una breve introducción al láser, a los espectrómetros y a los detectores usados en LIBS. Se discuten algunas aplicaciones de la técnica y se mencionan en particular los trabajos relacionados con análisis de tratamientos superficiales y estudios por capas. En el **Capítulo 3** se describe el desarrollo experimental realizado en este trabajo. Se reseñan los equipos y configuraciones empleados y los procedimientos experimentales llevados a cabo. En el **Capítulo 4** se presenta la caracterización de las muestras patrón utilizando LIBS y microscopía óptica. El **Capítulo 5** está dedicado a la determinación de espesores de recubrimientos de Ni por micro-ablación láser en 3 muestras con distintos espesores. Los resultados son comparados con medidas realizadas mediante microscopía óptica. Finalmente en el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones.

Objetivo general

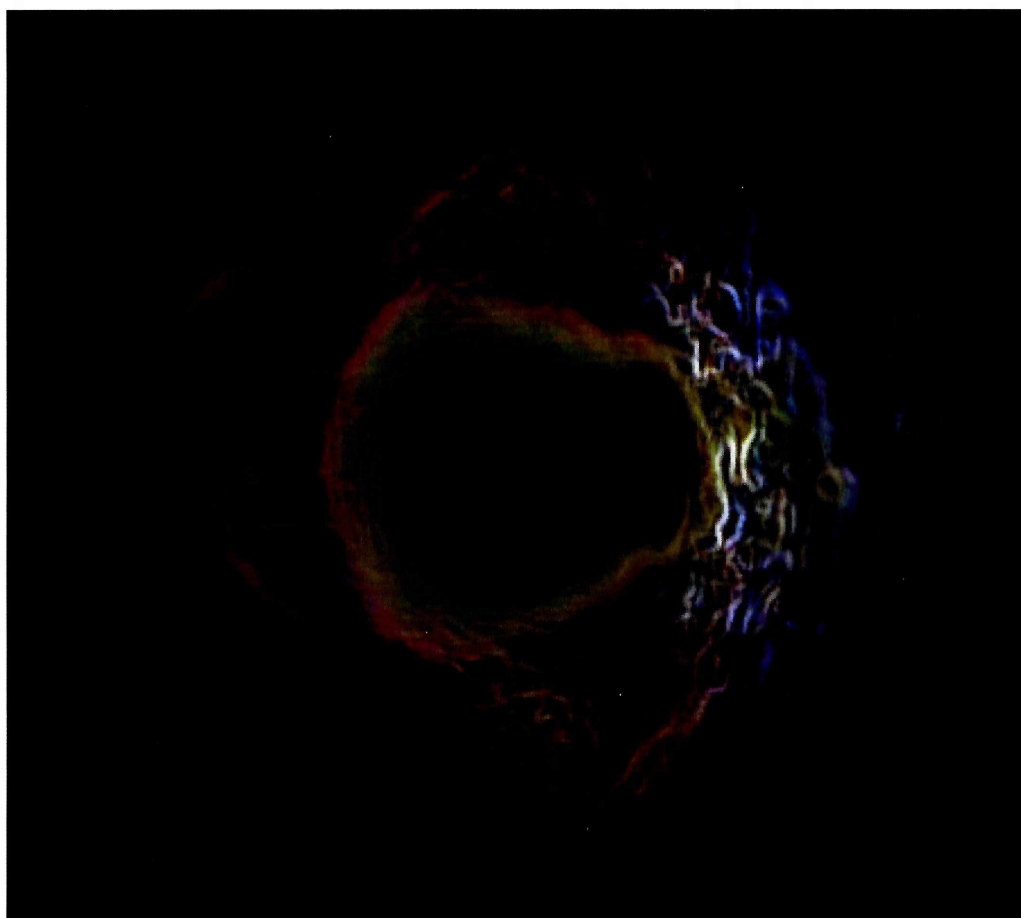
El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método sin contacto, basado en ablación láser y detección espectroscópica, para medir *on line* espesores de recubrimientos depositados sobre un sustrato.

Objetivo particular

El objetivo particular de este trabajo fue el de desarrollar el método propuesto, para determinar espesores de recubrimientos de níquel sobre sustratos de latón.

Alcance

El alcance de este trabajo fue el desarrollo y puesta a punto del método propuesto para determinar espesores de recubrimientos de níquel, depositados electroquímicamente sobre sustratos de latón, en un rango de espesores entre 5 a 50 micrones.



Capítulo 1

MÉTODOS PARA DETERMINACIÓN DE ESPESORES DE RECUBRIMIENTOS Y TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Para otorgar a los materiales, propiedades que no les son inherentes, un procedimiento comúnmente utilizado es el de realizarle tratamientos superficiales con recubrimientos de distintos tipos. Por ejemplo; se le pueden mejorar las propiedades para reducir la fricción, minimizar la corrosión, darles color, cambiar su conductividad, disminuir o aumentar su reflectividad, protegerlos de ambientes agresivos, etc.

La cantidad de recubrimiento que se le aplique a un dado material es un parámetro crítico que influirá tanto en la utilidad y propiedades finales como en su costo. Por ello, la determinación del espesor de las capas depositadas de un recubrimiento y el control de calidad de los tratamientos aplicados es un problema de suma importancia en la manufactura de los más diversos productos.

Los recubrimientos de Ni, por ejemplo son utilizados en la industria para aumentar la resistencia a la corrosión y al desgaste para cargas ligeras y medias; para aumentar la dureza superficial, para modificar las propiedades magnéticas, preparar la superficie para esmaltados u otros recubrimientos, para actuar como barrera difusiva en aplicaciones electrónicas, para la recuperación de piezas desgastadas, o a modo decorativo. La norma que define características y tipos de recubrimientos de Ni electrodepositados es la QQ-N-290. En algunos casos se utilizan recubrimientos de Ni multicapas, en donde se varía levemente la composición de una capa a la otra para que la resistencia a la corrosión sea la máxima posible, o se utilizan recubrimientos Ni multicapas intercalando una capa de Cr o Cd con una de Ni. Piezas con recubrimientos de Ni se utilizan en industrias químicas, nucleares, de telecomunicaciones, de electrónica, computación, aeronáutica, etc. La norma ASTM B456 provee información en cuanto a espesores de recubrimientos de Ni/Cr sobre acero para protección contra la corrosión y decorativos, en función de la severidad del medio donde se vaya a utilizar la pieza. Un aspecto

importante es que muchos de estos tratamientos que suelen tener espesores entre unos pocos micrones y los 50 μm , se hacen en pequeñas empresas que no cuentan muchas veces con instrumental de laboratorio para la medición y control de estos espesores. Menos aún existen métodos para el control durante la producción on-line.

Otro ejemplo es el galvanizado. El mercado global del galvanizado ha sido estimado en un informe de Global Industry (dedicada a estudios de mercado) en 13.640 millones de dólares para el año 2015. Dicho mercado está cubierto en un 40% por la industria automotriz. Cada automóvil, por ejemplo, tiene aproximadamente 15 kilogramos de zinc (Zn) en recubrimientos protectores. Un recubrimiento de 100 g/m^2 en aceros de 2 mm de espesor significa 100 g cada 16 kg. El costo del Zn es de 1.300 USD por tonelada. Cada tonelada de chapa lleva unos 5 kg de Zn lo que es unos 7 USD por tonelada de acero. Por ende, es claro el impacto de una técnica que puede brindar el control de espesores en línea. Al poder trabajar con menores márgenes de error, puede ahorrar hasta un 30% en el recubrimiento, lo que equivale a 2 dólares por tonelada de acero tratado. Puesto en términos de mercado, solamente la firma TERNIUM-SIDERAR comercializa en el rubro revestidos para el mercado interno un volumen de 400 mil toneladas anuales, lo que podría significar un ahorro de 800 mil dólares anuales.

Otro tipo de recubrimiento que cabe mencionar es el de las lancetas para fabricación de tubos sin costuras. Estos tubos se perforan en caliente y las herramientas deben soportar temperaturas extremas y son protegidas con recubrimientos ultra resistentes (cromo o nanoparticulados en versiones más modernas) que deben ser reparados periódicamente. Determinar el momento de tales reparaciones es crucial para reducir costos en dichas empresas. La medición del espesor de estos recubrimientos cuando la herramienta está en operación, no pueden realizarse con ninguna técnica de contacto, por lo que llevarlo a cabo requiere de paradas programadas para recambios preventivos. Es difícil estimar los costos operativos de estas paradas, pero es obvio el beneficio que las industrias involucradas podrían tener de contar con equipos en línea para tales controles.

Por otro lado está surgiendo un nuevo mercado muy pujante en la industria del recubrimiento. Es la de las películas con propiedades gradientes. La idea básica es que la película protectora tiene propiedades mecánicas muy distintas a las del sustrato que debe proteger y por ende introduce tensiones en la interfase que da lugar a fracturas catastróficas. Con el creciente mercado de recubrimientos por láser es posible construir capas cuyas composiciones y propiedades varían gradualmente desde el sustrato hasta la superficie. Estas "capas gradientes" no pueden ser medidas por ninguno de los métodos existentes, ya que todos presuponen un escalón en las propiedades, y solamente pueden ser analizadas por corte e inspección microscópica (ensayo destructivo).

Recubrimientos en zonas inaccesibles o complejas, como por ejemplo roscas, es otro ámbito en el que no existe ningún método alternativo.

Un aspecto a destacar es que el problema de determinar el espesor de un recubrimiento es de carácter general en una gran variedad de industrias. En particular siderúrgica, metalmecánica, microelectrónica, electrodomésticos, automotriz, etc. En nuestro país hay una demanda específica de la industria siderúrgica y automotriz y en particular la referida al control de calidad de recubrimientos de cojinetes de auto y de chapas galvanizadas.

Por estas razones disponer de un método de medición y control de calidad en línea de producción permite garantizar la calidad del producto bajando al mismo tiempo los costos. Por otra parte posibilita: corregir los parámetros de producción a tiempo real, evitando rechazos del producto final en la línea de control de calidad; disminuir los tiempos en la etapa de control de calidad, ya que se puede eliminar una etapa parcial de este control (control de espesor) y verificar el proceso de producción en su totalidad; evitar el rechazo del cliente, donde los costos del rechazo son muy altos, pues incluyen además costos de comercialización, distribución y sobre todo posicionamiento en el mercado.

Esta clase de problemas han sido abordados por una gran diversidad de técnicas y en un gran número de aplicaciones, existiendo así una gran variedad de métodos e instrumentos comerciales que son aptos y apropiados

para medir espesores de películas transparentes o semitransparentes. Entre ellos se pueden destacar los basados en tomografía coherente (OCT), en interferometría de baja coherencia, en elipsometría, en Raman y ultrasonido. En el caso de querer medir espesores de pocos nanómetros, se utilizan principalmente métodos basados en el bombardeo por radiación ionizante, electrones o iones.

Las películas transparentes o semitransparentes en su definición más básica son aquellas que permiten el paso parcial o total de la luz. En la práctica son laminados líquidos, en general de compuestos orgánicos tales como aceites o distintos tipos de polímeros. Su ámbito de aplicación es muy variado, utilizándose en muchos casos como método de protección para la corrosión, protección UV, decorativos, antifricción, entre otros.

Todos los métodos utilizados para medir películas transparentes o semitransparentes basan sus mediciones en el estudio del cambio de la señal que se obtiene al realizar un ensayo, algunos necesitando de una muestra patrón ya calibrada y otros pudiendo ser utilizados sin necesidad de la misma. Existen y se utilizan en mayor o menor medida en industrias donde es necesario determinar, por ejemplo, el espesor de una capa de lubricante depositado en una pieza, o de un recubrimiento polimérico (entre otros).

En el caso de trabajar con materiales opacos, hay disponibles varias técnicas de laboratorio e instrumentos comerciales. Algunos se basan en determinar el espesor midiendo el peso por área medida, como por ejemplo el beta backscatter [1], o los instrumentos coulombimétricos [2] y los gravimétricos [3]. En el caso de los magnéticos y los eléctricos, estos trabajan comparando las propiedades eléctricas [4] y magnéticas [5] del material sustrato y del recubrimiento, en base a estándares calibrados. Existe un método llamado "de la gota" que basa su funcionamiento en la tasa de ataque y disolución que produce cierto químico en la superficie [59]. Existen además métodos de inspección microscópica (óptica [6], electrónica de barrido [7], etc.), los que emplean micrómetros [8], y los basados en instrumentos de ultrasonido [7] y rayos X [9].

La *Tabla 1.1*, tomada del Annual Book of Standards ASTM B569 de la

American Section of the International Association for Testing Materials, muestra un breve resumen de los distintos métodos utilizados para medir recubrimientos en función del sustrato y del recubrimiento.

Tabla 1.1 – Métodos de medición de recubrimientos [10]

Substrate	Copper	Nickel	Chro- mium	Auto- catalytic		Zinc	Cadm- mium	Gold	Palla- dium	Ske- dium	Silver	Tin	Lead	Lead Alloy	Non- metals	Vitreous and Resin
				Nickel	Cadm- mium											
Magnetic steel (including corrosion- resisting steel)	CM	CM ^a	CM	CM ^a	CM	CM	BCM	BM	BM	BM	BCM	BCM	BCM	BCM	BM	M
Nonmagnetic stainless steels	CE ^d	CM ^a	C	C ^b	C	C	BC	B	B	B	BC ^e	BC	BC	BC ^c	BE	E
Copper and alloys	C only on brass and Cu-Be	CM ^a	C	C ^b	C	BC	BC	B	B	B	BC	BC	BC	BC ^c	BE	E
Zinc and alloys	C	M ^f	-	-	-	B	B	B	B	B	B	B	B	B ^c	BE	-
Aluminum and alloys	BC	BCM ^a	BC	BC ^e	BC	BC	BC	B	B	B	BC	BC	BC	BC ^c	E	E
Magnesium and alloys	B	BM ^a	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B ^c	E	-
Nickel	C	-	C	-	C	BC	B	B	B	B	BC	BC	BC	BC ^c	BE	-
Silver	B	BM ^a	B	B	B	-	B	-	-	-	-	-	BC	B ^c	BE	E
Glass sealing nickel- cobalt-iron alloys UNS No. R24610	M	CM ^a	M	CM ^a	M	BM	BM	BM	BM	BM	BM	BM	BCM	BCM	BM	-
Nonmetals	BC ^e	BCM ^a	BC	BC ^c	BC	BC	BC	B	B	B	BC	BC	BC	BC ^c	-	-
Titanium	B	BM ^a	-	BE ^a	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B ^c	BE	-

B = Beta backscatter, C = Coulometric, E = Eddy current, and M = Magnetic.
^aMethod is sensitive to permeability variations of the coating.
^bMethod is sensitive to variations in the phosphorus content of the coating.
^cMethod is sensitive to alloy composition.
^dMethod is sensitive to conductivity variations of the coating.
 Reprinted with permission from the ASTM Annual Book of Standards de ASTM B 569 Copyright ASTM, W. Conshohocken, PA 19428-2059.

Por otra parte existen distintas normas aplicables para la determinación de espesores de recubrimientos, entre las que se destacan:

- ASTM A90/A90M Standard Test Method for Weight [Mass] of Coating on Iron and Steel Articles with Zinc or Zinc Alloy Coatings
- ASTM E797/E797M Standard Practice for Measuring Thickness by Manual Ultrasonic Pulse Echo Contact Method
- ASTM B499 Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method: Nonmagnetic Coatings on Magnetic Basis Metals
- ASTM B530 Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method: Electrodeposited Nickel Coatings on Magnetic and Nonmagnetic Substrates
- ASTM B487 Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of a Cross Section
- ASTM D4138 Standard Practices for Measurement of Dry Film Thickness of Protective Coating Systems by Destructive, Cross Sectioning Means
- ASTM B748 Standard Test Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by Measurement of Cross Section with a Scanning Electron Microscope
- ASTM B659 Standard Guide for Measuring Thickness of Metallic and Inorganic Coatings
- ASTM B504 Standard Test Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by the Coulometric Method
- ASTM B567 Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by the Beta Backscatter Method
- ASTM B568 Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X Ray Spectrometry

Uno de los métodos de laboratorio más usados para medición de

espesores mayores a $1\mu\text{m}$ es la inspección por microscopia óptica. Para la utilización de este método es necesaria la preparación previa de las muestras mediante corte y pulido, y a menudo el ataque con sustancias químicas para poder distinguir el recubrimiento del sustrato, tareas que demandan mucho tiempo. Esto hace que el método no pueda ser utilizado en líneas de producción, en donde lo que se busca es un análisis veloz y en tiempo real, por lo que sólo se limita su uso al laboratorio.

De la variedad de métodos existentes, los más utilizados en instrumentos comerciales se basan en tres tipos de técnicas: las que utilizan fluorescencia de rayos X (XRF) [11], las que basan sus medidas en función del campo magnético y eléctrico y por último las que utilizan ultrasonido.

La fluorescencia de rayos X es una técnica versátil, rápida y no destructiva, que puede utilizarse tanto para la medición del espesor de recubrimientos como para el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra. El principio de funcionamiento se basa en un tubo emisor de rayos X el cual excita la muestra, la que emite una radiación de fluorescencia que es característica de cada elemento. A su vez, en base a un análisis de dicha radiación, se puede determinar el espesor del recubrimiento, con gran exactitud, mediante el uso de un software adecuado.

Los métodos que utilizan campos magnéticos y eléctricos basan sus medidas en función a la variación del campo magnético o eléctrico sobre un circuito. Dicha variación depende del material de recubrimiento y de su espesor. Es por ello que para utilizar estos equipos con mediciones certeras, es necesario utilizar patrones de calibración. En el mercado hay dispositivos del tamaño de un lápiz que pueden dar una primera aproximación del espesor de un dado recubrimiento. Comercialmente hay una gran variedad de equipos y de fabricantes, pudiéndose encontrar a Defelsko como una marca consolidada en el mercado y con una amplia cartera de productos.

En cuanto a los métodos ultrasónicos de medición de espesores, éstos se basan en la emisión de una onda ultrasónica sobre la muestra a medir y la recepción de la misma. Dependiendo de las propiedades y del espesor del recubrimiento, la onda ultrasónica viaja a través del material a una dada

velocidad y es recibida por un detector un determinado tiempo después de emitida. Este método trabaja con patrones calibrados y es ampliamente utilizado en diversas industrias. Hay una gran variedad de empresas que comercializan este tipo de equipos.

En la Tabla 1.2 se han resumido las principales características de los instrumentos comerciales basados en estas tres técnicas.

Tabla 1.2 – Características de instrumentos comerciales para medición de recubrimientos

	FLUORESCENCIA RAYOS X XRF	ULTRASONICOS	MAGNETICOS/ ELÉCTRICOS	ELECTROQUIMICOS
Tipo de Sustratos	Metálicos no férricos y no metálicos	Metálicos y no metálicos	Aceros y no ferrosos	Metálicos
Tipo y composición de recubrimientos	Aislantes eléctricos sobre metales no férricos y aceros VA austenizados	Realizados con elementos de la tabla periódica del Mg hasta U	No magnéticos (fosfatos, pinturas, níquel)	Metálicos
Multicapas	SI	SI	NO	SI
Rango de espesores	1-1500 μm	50 nm – 30 μm Al, Ti, TiO ₂ 5 nm – 5 μm Cu, Zn, Ni 2nm – 3 μm Au	5 μm - 10 mm	0.01 μm - 50 μm
Resolución	< 5 %	3 %	< 5 %	< 5 %
Superficie requerida	Mayor a 5 x 5 mm	< 1 x 1mm	Mayor a 5 x 5 mm	>0.6 mm de diámetro
Requiere contacto	SI con gel de acoplamiento	NO, pero debe medirse muy cerca de la muestra	SI	SI
Portabilidad	Instrumentos portátiles y manuales	Instrumentos portátiles y manuales. Permite Sensado remoto	Instrumentos portátiles y manuales	Instrumentos portátiles y manuales

Limitaciones	La superficie no puede tener curvaturas importantes	No miden elementos livianos y es difícil realizar medidas de Al y Mg. Rango limitado.	La superficie no puede tener curvaturas importantes. Limitado por rugosidad.	
Instrumento comercial	<p>Medidor de espesor de corrosión por ultrasonido con registrador de datos integrado.</p> <p>Marca: OLYMPUS NDT CORP. Modelo: MG2DL-7906SM-M (U8225202)</p>	<p>Thick800A incorpora a la medición de espesor de recubrimientos la operación por software, el testeo en múltiples puntos, software que controla el instrumento y plataforma móvil.</p> <p>Marca: SkyrayInstrument</p>	<p>Sistema de medición combinado, inducción magnética y corrientes parásitas, permitiendo medir el espesor de recubrimientos no magnéticos sobre bases ferrosas y recubrimientos no conductivos sobre bases no ferrosas (aluminio, bronce, zinc, estaño, etc).</p> <p>Marca: Hepta-Instruments/CEM. Modelo: HDT-10156</p>	<p>COULOSCOPER CMS y COULOSCOPER CMS STEP.</p> <p>Medición simultánea de espesores de recubrimientos y potenciales electroquímicos según método Coulométrico</p>
Especificaciones	<p>Modo Medición: Pulso-eco con palpadores duales.</p> <p>Gama de medidas de espesor: De 0,50 mm a 635,0 mm</p> <p>Baja: 0,1mm Normal: 0,01mm</p> <p>Velocidades de medida:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Velocidad normal: 4 medidas por segundo - Velocidad rápida: 20 medidas por segundo 	<p>Rango analítico: de S a U</p> <p>Análisis simultáneo de hasta 24 elementos o recubrimientos de más de 5 capas</p> <p>Límite de detección: 2ppm, contenido analítico: 2ppm a 99.9%</p> <p>Espesor de recubrimiento: 0.005µm mínimo, hasta 20µm dependiendo del material</p> <p>Repetitividad de múltiples análisis hasta 0.05 µm (capa exterior de oro menor a 1 µm)</p> <p>Alimentación: AC220V±5V, estabilizado</p> <p>Tamaño: 576×495×545 mm</p> <p>Peso: 90kg</p>	<p>Rango de medición: 0-1000µm.</p> <p>Lectura: 0,1µm.</p> <p>Precisión: ± 1~3%L.</p> <p>Incluye Juego de sondas de PVC.</p> <p>Alimentación: 4 Baterías 1.5V AA</p> <p>Dimensiones: 161x70x32.</p> <p>Provisto en estuche.</p>	<p>Métodos de medición:</p> <p>Método Coulométrico según EN ISO 2177 y ASTM B504</p> <p>Método STEP-Test según ASTM B764 – 94y DIN 50022</p> <p>Memoria disponible: Max. 3000 mediciones</p>

**DETERMINACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE NI SOBRE
SISTRATOS DE LATÓN**

2012

Precio	U\$D 35000	U\$D 4.900	U\$D 450	U\$D 12000
--------	------------	------------	----------	------------

Como se puede ver en la *Tabla 1.2*, no hay en el mercado un instrumento que cumpla con las siguientes características:

- Que permita medir espesores de recubrimientos opacos o semitransparentes depositados sobre cualquier tipo de sustrato en el rango 500 nm-100 μ m.
- Que no requiera preparación de la muestra y pueda ser utilizado on-line en línea de producción.
- Que no requiera que haya contacto directo entre el instrumento y la superficie de la muestra a medir.
- Que brinde la posibilidad de sensado remoto.
- Que pueda medir pequeñas regiones de una muestra, con una resolución lateral en la escala micrométrica, permitiendo hacer mapas superficiales del espesor del recubrimiento.
- Que pueda medir espesores de recubrimientos escalonados, es decir desarrollados con una composición variable de algún elemento que compone el recubrimiento.
- Que permita la determinación de espesores de las distintas capas de tratamientos multicapas.
- Que permita medir sobre superficies estructuradas como es el caso de recubrimientos de roscas en tubos.

En función de este tipo de demanda este trabajo se abocó a resolver parte del problema planteado implementando y estudiando un método desarrollado por el Laboratorio de Ablación, Limpieza y Restauración con láser del Centro de Investigaciones Ópticas. El objetivo es que este método pueda cumplir con las características requeridas, pero acotado a recubrimientos opacos sobre sustratos metálicos y en un rango más reducido de 5 - 50 micrones. Para este fin se eligió trabajar con recubrimientos de Níquel sobre latón.



Capítulo 2

LIBS (Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser)

2.1 Revisión Histórica

La técnica LIBS (acrónimo del inglés: Laser Induced Breakdown Spectroscopy) permite realizar la identificación de la composición elemental de, en principio, cualquier tipo de material. Consiste básicamente en generar un plasma mediante ablación láser y analizar su espectro de emisión. La presencia de líneas de emisión características de un dado elemento permite identificar la composición del material. Los primeros registros de la técnica, de principios de los 60', son contemporáneos con el desarrollo del láser [12].

En la década del 70 se comenzó a publicar sobre aplicaciones LIBS para análisis de metales y el estudio relacionado con el proceso de interacción láser-materia [12]. En las últimas décadas se realizaron avances importantes en el desarrollo de láseres, particularmente de los láseres pulsados de Nd:YAG, los cuales son actualmente los más empleados para realizar experimentos mediante LIBS [12].

En la actualidad existen equipos comerciales compactos y portátiles, y se desarrollan múltiples aplicaciones para resolver problemas en una diversidad de campos, como por ejemplo en la industria y la producción para control de calidad de productos y procesos *on-line*, monitoreo de contaminación ambiental, arte y arqueología y exploración espacial entre otros [12].

En la evolución histórica de la técnica LIBS, se pueden destacar una serie de hitos que se detallan en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1 – Hitos históricos LIBS [12-13]

1960	Primer láser en funcionamiento
1962	Se emplea un plasma generado por láser para analizar la composición de la superficie de un material sólido
1964	Primer reporte de un plasma generado por láser en un gas
1964	Se inventa el láser de Nd:YAG, el láser más empleado para realizar LIBS
1966	Se estudian las características de un plasma generado por láser en aire
1966	Se emplea LIBS para el análisis de Ni y Cr en sustratos metálicos de Fe
1970	Se comparan los regímenes Q-Switch y free running de láseres de estado sólido para su empleo en LIBS
1972	Análisis de aceros empleando un láser de Nd:YAG en modo Q-switch
1983	Aplicación de LIBS al análisis de aerosoles de materiales contaminantes
1984	Se demuestra la aplicabilidad de LIBS al análisis de líquidos
1987	Se emplea LIBS como herramienta de diagnóstico en la industria nuclear
1992	Se demuestra la aplicabilidad de LIBS para realizar análisis a distancia
1996	Se desarrolla el primer equipo portátil de LIBS para analizar contaminantes
1996	Se reporta el uso de LIBS empleando fibra óptica para conducir el haz láser
1997	Aplicación de LIBS para realizar la identificación de pigmentos en obras de arte
2000	Diseño y construcción de un equipo LIBS automatizado para exploración espacial
2000	Primer reporte analítico que utiliza un láser de femtosegundos para realizar LIBS
2004	Utilización de filamentación en aire (por auto enfoque de un pulso de luz

	láser de femtosegundos) para realizar experimentos LIBS a distancia
2006	Aplicación de femto LIBS en la detección de bacterias
2008	Adaptación de LIBS para uso como detector en aplicaciones de Lab-On-a-Chip
2009	Se utiliza fs-LIBS para detección de explosivos
2011	Utilización de LIBS para control on-line en industria minera
2012	Detección de metales pesados tóxicos (Cr, Pb) en polvos utilizando LIBS
2012	Se utiliza LIBS en misión interplanetaria a Marte mediante un equipo instalado en el robot Curiosity.

Los primeros equipos portátiles se fabricaron entre los años 1980-1990, para detectar partículas de berilio retenidas en filtros de aire. Utilizaban un láser de Nd:YAG con un detector basado en un monocromador y un fotomultiplicador, el cual estaba configurado para detectar sólo la presencia de partículas de berilio. Este equipo era capaz de detectar cantidades de hasta 10 ng de Be, y en base a los resultados evaluar la contaminación en el aire [14].

En la *Figura 2.1* puede verse una comparación en cuanto a tamaño de los equipos LIBS de los años '80 y un equipo más reciente del año 1997, ambos para detección de Be.

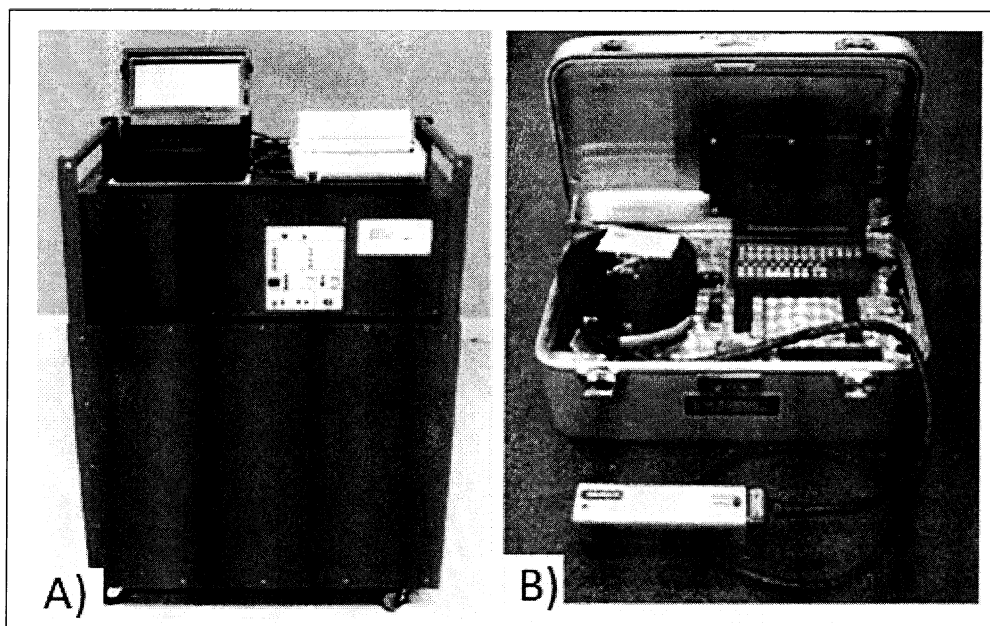


Figura 2.1 – Equipos LIBS para detección de Be. A) años '80 – 1,5 m³, 90-100 kg, B) año 1997 – 0,15 m³, 63 kg [12]

Una de las primeras aplicaciones industriales relacionadas con LIBS fue para la detección y remoción de corrosión en superficies, en donde se generaba un plasma, y mediante su análisis se determinaba la profundidad que estaba afectada por la corrosión al mismo tiempo que la capa corroída era removida [15].

En los años 90' se comenzó a utilizar la técnica para control de calidad de productos, tales como análisis de composición del acero líquido y distribución de elementos en una matriz polimérica [16].

La técnica es de tal versatilidad que puede aplicarse en sólidos, líquidos, gases y aerosoles, especialmente en metales, control de contaminantes, estudios arqueológicos, restauración y datación de obras artísticas, detección de explosivos, de agentes químicos y biológicos [17].

En el año 2012 la misión MSL (Mars Science Laboratory), conocida como Curiosity llevó un vehículo no tripulado al planeta Marte, que estaba equipado, entre otros instrumentos, con un sistema LIBS. Este equipo enfocará sobre rocas, un láser de 14 mJ, con pulsos de 5 ns de duración en un área de

diámetro no mayor a 0,6 mm, Esta configuración generará la suficiente energía como para producir la ablación y de este modo obtener los espectros correspondientes. El sistema de detección se encuentra a aproximadamente 7 m y se necesitan entre 50 y 75 pulsos para eliminar la capa de polvo superficial y poder detectar una señal correspondiente a las rocas. Dicho equipo se diseñó para que realice más de 14000 mediciones en su estadía, con el objeto de determinar la presencia de oxígeno o nitrógeno, y moléculas orgánicas [18].

Un análisis de la evolución de los trabajos sobre LIBS publicados en los últimos 10 años (2002-2012), arroja cerca de seis mil publicaciones, con un incremento sostenido año tras año [19].

2.2 La Técnica LIBS

La configuración más elemental de la técnica LIBS consta de: un láser que emite pulsos cortos (típicamente nanosegundos); un sistema óptico para enfocar el haz láser en la muestra a analizar; un sistema para coleccionar la luz del plasma generado (habitualmente una fibra óptica); un sistema de análisis espectral (espectrómetro); un detector óptico (CCD); un sistema de retardo temporal para eliminar la radiación de fondo o radiación de frenado electrónico (Bremsstrahlung) y un sistema de procesamiento y análisis de datos. Un esquema general de la técnica puede verse en la *Figura 2.2*.

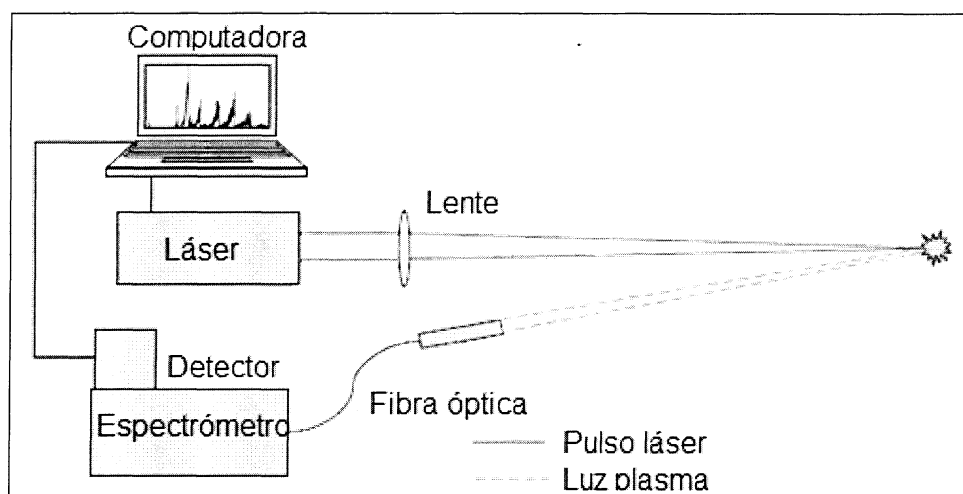


Figura 2.2 – Esquema ilustrativo de los principales componentes de LIBS [14]

El hecho de que esta técnica no requiera montajes dificultosos la hace muy versátil, por lo que se han propuesto una gran variedad de configuraciones. Una de ellas es la desarrollada para mediciones remotas, en donde el láser, los elementos ópticos de enfoque y la fibra óptica están en la cercanía a la muestra y los sistemas de detección se encuentran en una ubicación remota. Este tipo de configuración es la que se utiliza comúnmente en equipos comerciales LIBS para la industria. También hay sistemas donde el pulso láser se genera lejos de la muestra y mediante elementos ópticos se enfoca en la misma. Se han logrado producir plasmas con láseres alejados de la muestra hasta 19 m. Este tipo de configuración se utiliza para la detección de material radioactivo en centrales nucleares o detección remota de bombas. En aplicaciones militares se ha logrado detectar minas o explosivos a distancias mayores de los 100 metros [20].

2.3 Instrumental

A continuación se realizará una descripción de los componentes principales de una configuración estándar de la técnica LIBS, según se ha descrito en la figura 2.2.

2.3.1 El Láser

Los parámetros a tener en cuenta a la hora de seleccionar el láser adecuado para producir ablación son los siguientes:

- Energía, duración y longitud de onda de emisión del pulso.
- Tamaño, peso y requerimientos eléctricos del equipo (si se trata de una configuración portable para usar fuera del laboratorio)

Los láseres más comúnmente utilizados para LIBS son de pulsos cortos, típicamente nanosegundos. En particular los láseres de estado sólido de Nd:YAG son los más utilizados para esta técnica. La longitud de onda fundamental de emisión del láser de Nd:YAG es de 1064 nm, la que puede ser

transformada en sus armónicos a 532, 355 o 266 nm utilizando cristales no lineales. Salvo algunas situaciones muy específicas usualmente se trabaja siempre con la longitud de onda fundamental [21].

En cuanto a la duración del pulso estos láseres pueden emitir un tren de pulsos largo (μs) en lo que se llama régimen libre (free running) o un pulso corto de nanosegundos (Q-Switch). El mecanismo de Q-Switch funciona como interruptor óptico rápido y puede ser de dos tipos: activo o pasivo. Los Q-Switch activos generalmente consisten de un cristal tipo KDP (KH_2PO_4) que posee propiedades electro-ópticas (cambio del índice de refracción en función del campo eléctrico aplicado) y pueden activarse mediante algún tipo de interruptor, permitiendo así la generación de pulsos únicos. En tanto que los dispositivos tipo Q-Switch pasivos son absorbentes saturables, que dejan pasar la radiación cuando se ha alcanzado la saturación [12].

Hay una importante variedad de láseres de Nd:YAG comerciales y muchos de ellos son apropiados para LIBS. En general los más adecuados son aquellos con energías por pulso de algunas decenas de mJ y frecuencias hasta 20 Hz.

Los sistemas de laboratorio suelen ser refrigerados por agua, sobre todo si trabajan a altas frecuencias de repetición, mientras que los portables a batería, que trabajan a pulso único o menos de 5 Hz, pueden funcionar refrigerados por aire [14].

Debido a que el láser utilizado en este trabajo es un Nd:YAG pulsado del tipo de los usados en laboratorio, se hará una breve descripción de sus características. Consta de una barra de cristal Nd:YAG como medio activo (donde se genera la radiación láser), que es excitado por una lámpara de flash. Dos espejos conforman la cavidad óptica resonante en la que está incluido un sistema de Q-Switch activo. En la *Figura 2.3* se puede ver un esquema simplificado de este láser.

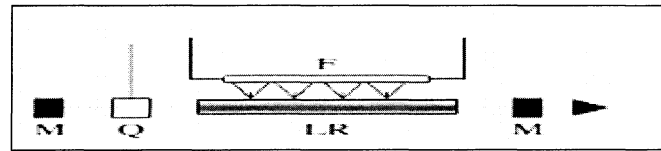


Figura 2.3 – F: lámpara de flash, Barra de Nd:YAG, M: espejo, Q: Q-switch
[22]

Entre las propiedades características de un láser, como la direccionalidad del haz, la monocromaticidad de la emisión, la coherencia espacial y temporal de la radiación y la intensidad de emisión, para la técnica LIBS, la más relevante es esta última, que permite que este tipo de dispositivo sea capaz de generar el fenómeno de ablación [22].

El parámetro que caracteriza el proceso de ablación es la irradiancia definida como la intensidad por unidad de área. Cuando se trabaja con pulsos de duración fija, como es el caso de este trabajo (ns) se utiliza como parámetro la fluencia, definida como la energía por unidad de área. $F = E/A$ a la cual se mide en unidades de J/cm^2 .

2.3.2 El espectrómetro

Para LIBS dos parámetros de importancia a tener en cuenta en un espectrómetro son:

1) la resolución, es decir, la separación mínima que el instrumento puede realizar entre dos líneas de emisión de longitudes de onda adyacentes.

2) la región espectral que puede registrar.

Los valores y rangos de estos parámetros dependerán principalmente del tipo de aplicación. En algunos casos, es necesario poder registrar un amplio rango de longitudes de onda, como por ejemplo cuando se trata de muestras de composición variable (multicomponentes) donde se obtiene un espectro con líneas de varios elementos. En otros casos es necesario monitorear un rango espectral de unos pocos nanómetros, con el fin de detectar una línea característica de un elemento en particular.

Los espectrómetros más utilizados son los compactos del tipo Cross Czerny Turner, en el cual el haz de luz en el interior se “cruza”, lo que le da el nombre a este instrumento. Este hecho hace que el tamaño del equipo pueda reducirse considerablemente. En los sistemas más estándar la red de difracción se encuentra fija y también el tamaño de la rendija de entrada está fijado por el fabricante. En la mayoría de los casos, estos instrumentos suelen tener detectores de tipo CCD lineal y se puede, según la configuración deseada, adaptar una lente cilíndrica sobre el frente del detector para mejorar la recolección de luz. Estas características hacen que estos instrumentos no tengan partes móviles y sean muy compactos y robustos, ventajas que sumadas a su pequeño tamaño, poco peso y costo accesible, les brinda características de portabilidad muy convenientes. En general este tipo de instrumentos presenta un rango y resolución que los hace especialmente aptos para realizar experimentos LIBS donde se requiera obtener información de tipo cualitativa [12].

Un esquema ilustrativo de un espectrómetro comercial portable y compacto tipo Cross-Czerny-Turner se puede ver en la *Figura 2.4*, en donde se pueden encontrar 1) conector SMA 905, 2) slit de entrada de tamaño fijo, 3) filtro de absorción, 4) espejo colimador, 5) rejilla y selector de longitud de onda, 6) espejo de foco, 7) y 8) detectores, 9) filtro, 10) detector UV.

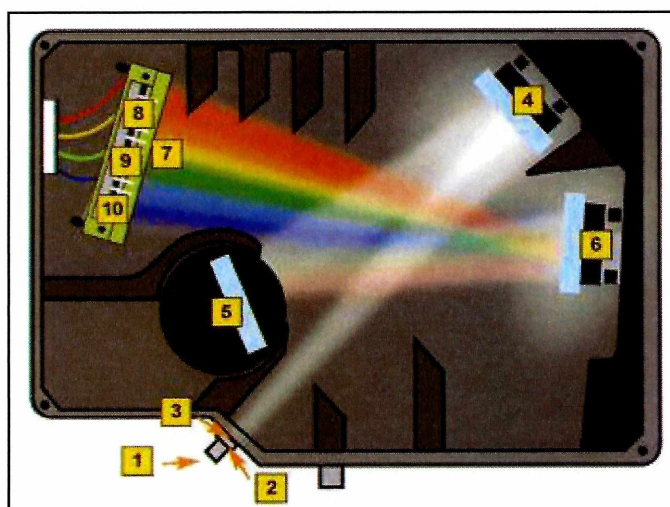


Figura 2.4– Esquema de un espectrómetro portable compacto tipo Cross Czerny-Turner [23]

2.3.3 Detectores

Los detectores más utilizados son los CCD (acrónimo del inglés de Charge – Coupled Devices). Un detector CCD está compuesto de un arreglo matricial o lineal de pixeles capaces de convertir los fotones incidentes de una determinada longitud de onda en una señal eléctrica que pueda ser tratada por un sistema electrónico digital. Las señales son posteriormente amplificadas, y procesadas siendo registradas en una PC en la forma de espectros [14].

2.4 Medidas y espectros

El espectro obtenido en un experimento de LIBS puede ser utilizado para determinar por un lado los elementos constituyentes de la muestra y por otro la proporción en que se encuentran los mismos.

Los espectros que se registran evolucionan temporalmente y tienen una cierta distribución espacial. Si se registran los espectros en función del tiempo, se puede encontrar un retardo óptimo entre el disparo del láser y el momento de detección, que permite observar las líneas de los elementos presentes con la mejor relación señal/ruido. Un ejemplo de esto puede verse en la *Figura 2.5*, en donde se ilustra el plasma de una muestra de titanio a distintos tiempos después de iniciado el plasma.

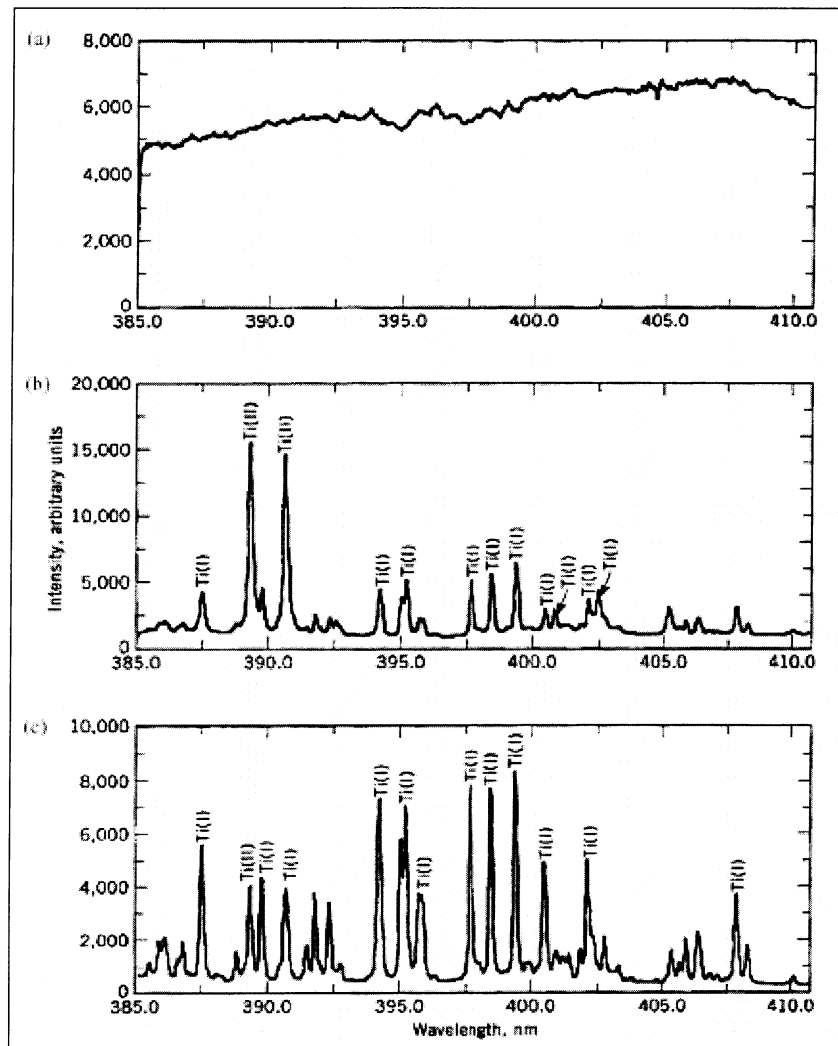


Figura 2.5—Plasma generado mediante LIBS de una muestra de titanio, en función del tiempo transcurrido luego del disparo del láser. Los tiempos transcurridos son: a) 0-0,5 μs; b) 0,5-5 μs; c) 10-110 μs [22]

El plasma es un conjunto local de átomos, iones y electrones libres, con carga eléctrica neutra, en donde las especies cargadas actúan colectivamente. El grado de ionización.

Un plasma débilmente ionizado es el que posee una relación de electrones a átomo/ión menor a un 10%. Por otro lado, un plasma altamente ionizado poseerá una relación de electrones a átomos/iones muy alta.

El plasma que se genera mediante LIBS es de la categoría de plasmas débilmente ionizados. Al comienzo de la generación del plasma la ionización es

alta y, debido a la recombinación electrón-ión, se forman átomos neutros y luego moléculas.

Mediante la resolución temporal del plasma generado en LIBS, se puede realizar una discriminación temporal de los intervalos donde se presentan las distintas especies. En la *Figura 2.6* puede verse un esquema de la generación de un plasma producido mediante LIBS, en aire a presión atmosférica, por un pulso de 10 ns de duración de un láser Nd:YAG. En dicho esquema puede identificarse el retraso desde la iniciación del láser hasta la apertura de la ventana en donde la señal va a ser capturada representado por t_d , y el ancho de dicha ventana, representado por t_b .

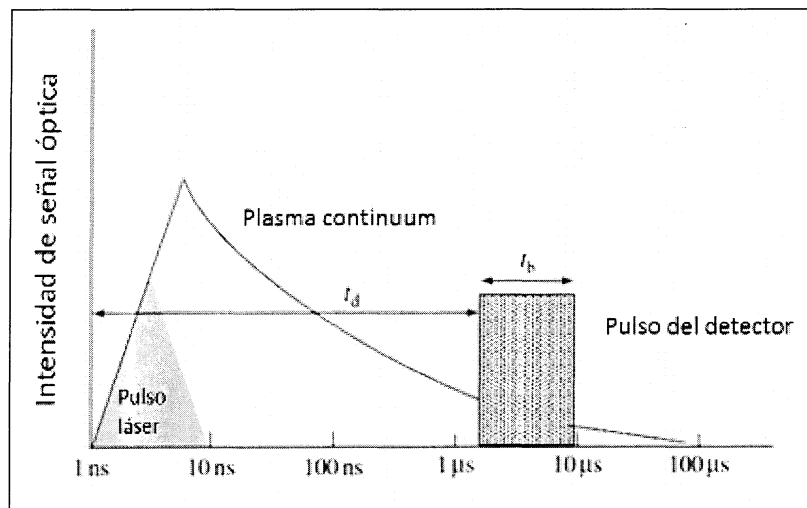


Figura 2.6 – Intensidad en función del tiempo de la emisión de un plasma generado por LIBS y discriminación temporal [14]

En la *Figura 2.7*, se muestra la evolución de un plasma producido por ablación láser de una muestra sólida.

Una vez producida la ablación, el plasma se expande en todas las direcciones, generando la forma típica de pluma. La velocidad de propagación inicial es de 10^5 m/s, lo que produce una onda de choque y consecuentemente sonido en forma de “chasquido”, efecto que ha dado lugar a la técnica FIAL (Fotoacústica Inducida por Ablación Láser) [14].

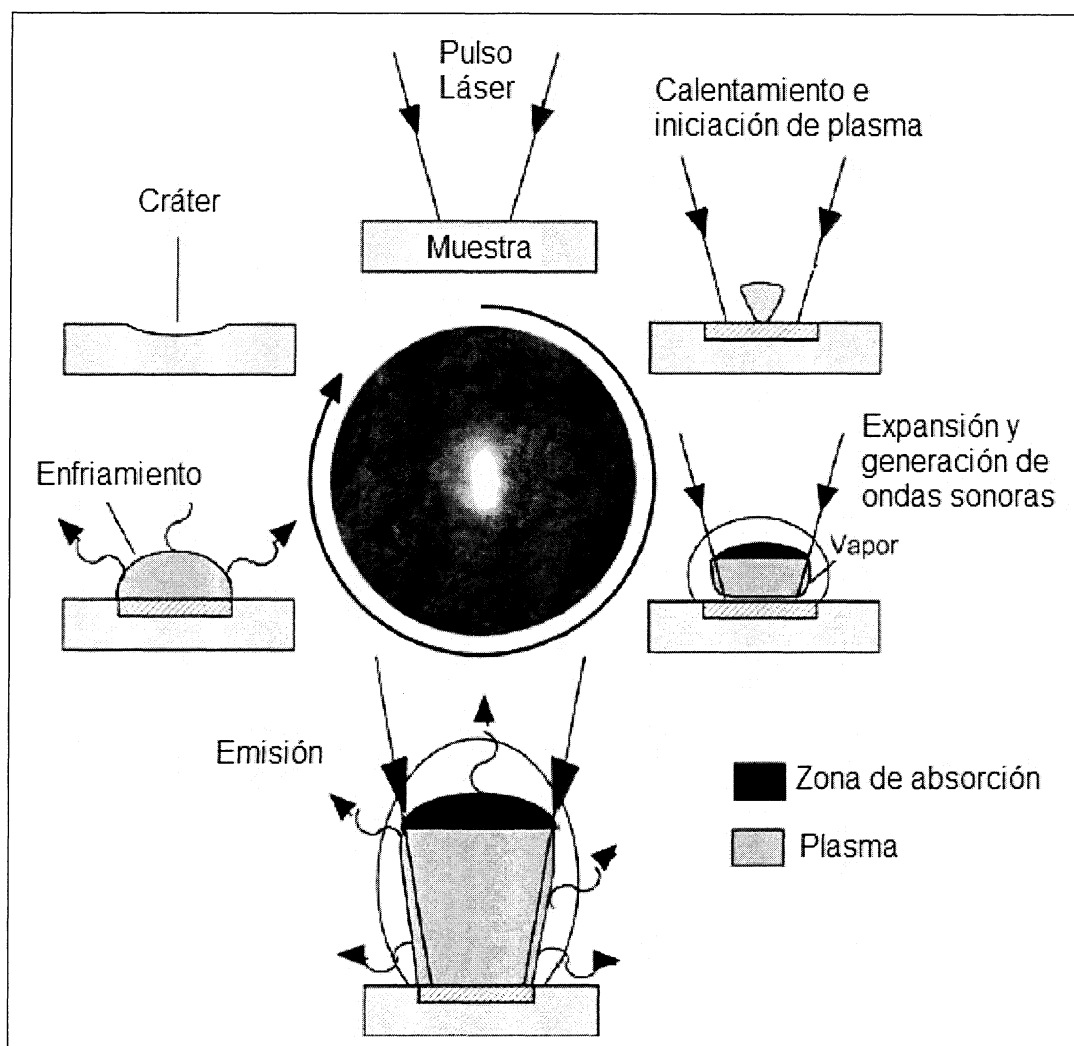


Figura 2.7 – Evolución de un plasma generado por ablación láser de un sólido [22]

Las temperaturas típicas que se alcanzan en un plasma generado por ablación láser, en un experimento de LIBS, suelen estar entre los 5000 K y los 9000 K.

2.5 Aplicaciones de la técnica LIBS

Para dar una idea de la variedad de aplicaciones de la técnica LIBS, a continuación mencionaremos algunas de las más importantes [24]:

- Control de calidad y análisis de productos en la industria y la

producción. (Ej. metalúrgica; aleaciones, tratamientos y recubrimientos; Control de corrosión y desgaste; polímeros: caracterización, reciclaje; Farmacéutica: materias primas y productos finales;

- Estudios geológicos (Composición de rocas, minerales y arenas)
- Caracterización de composición de objetos de valor patrimonial y su preservación
- Análisis extraterrestre (geología Marciana, Clasificación de meteoritos)
- Análisis forenses y toxicológicos
- Determinación de composición de aerosoles y bioaerosoles
- Seguridad militar y civil (Análisis de fugas radioactivas, detección de contaminantes)
- Control de estructuras civiles
- Control de sistemas de combustión (llamas, chimeneas, etc.)

Debido a los objetivos particulares de este trabajo, a continuación se hará una breve revisión de los trabajos relacionados con la caracterización de recubrimientos superficiales y perfiles de composición en profundidad

2.5.1 Aplicaciones en caracterización de composición de superficies, recubrimientos y capas.

Un ejemplo de aplicación en caracterización de recubrimientos superficiales es la determinación de la composición de residuos de suciedad en chapas producidas por laminación en frío [25]. Esta suciedad está compuesta principalmente por finos de hierro y residuos carbonosos, componentes que también se encuentran en el sustrato. En este caso como el umbral de ablación de la suciedad es mucho menor que el del sustrato se puede determinar la composición de la capa de residuos utilizando una fluencia de ablación entre

0,05 a 0,3 J/cm² que no afecta el sustrato.

Por otro lado una de las características únicas de la técnica LIBS es la posibilidad de realizar análisis de composición en profundidad a tiempo real. Por ejemplo perfiles de composición elemental de tratamientos y recubrimientos, tales como cromados, cincados, niquelados, oreados, etc. Esta clase de análisis es de gran interés en diversas industrias. Por ejemplo la determinación de espesores de recubrimientos en cojinetes de autos que poseen un tratamiento superficial para reducir la fricción [26].

Otro ejemplo es el análisis de recubrimientos de galvanneal sobre aceros donde se caracteriza e identifica la interface Zn-Fe en función de la aparición de las líneas características del Fe y la consecuente desaparición de las líneas de Zn. [27]. En este trabajo se propone que si se conoce el factor de ablación del recubrimiento de Zn para una dada fluencia, se puede determinar, cómo se hizo en este trabajo para Ni, los espesores del recubrimiento de Zn sobre acero en piezas y objetos, monitoreando el número de pulsos requeridos para llegar al sustrato. Otro trabajo similar realizado por Balzeret y col. se basó en la determinación de espesores de recubrimientos en aceros galvanizados y el perfil de profundidad de Al en galvanizados realizados mediante "hot-dip", concluyendo que es posible utilizar LIBS en remplazo de fluorescencia de rayos X para este fin [28-29]. Se ha empleado LIBS del modo similar para la determinación de espesores de recubrimientos de Zn sobre chapas de acero galvanizado [30].

Otra interesante aplicación permitió caracterizar la corrosión en concreto, con el fin de determinar la concentración de los cloruros y sulfuros depositados y el espesor de dicha capa, para determinar si era o no necesario removerlos. Para ello se analizó la dependencia de una línea característica del Cl y una del S, en función de la concentración. Así mismo se realizaron perfiles de composición en función de la profundidad llegando hasta un límite de 25 mm por debajo de la superficie. Esto mostró que se puede medir en forma efectiva los alcances de la corrosión en aplicaciones de ingeniería civil para control de estructuras [31]. De modo similar, Carmona y col. desarrollaron un método para caracterizar las distintas capas de corrosión sobre vidrios corroídos

artificialmente y vidrios sin corroer, para luego comparar los resultados con los obtenidos mediante métodos tradicionales, destacando las ventajas en cuanto a simpleza y preparación de la técnica LIBS [32].

Una aplicación de LIBS desarrollada para la determinación de espesores de depósitos de cobre y magnetita en tubos de calderas permitió determinar que las áreas que presentaban mayores depósitos eran las que estaban con mayor exposición al calor, mientras que las que tenía depósitos menores eran las más alejadas de las fuentes de calor. Los depósitos en calderas disminuyen su eficiencia, por lo que la determinación de zonas propensas a sufrir deposiciones permite el diseño de equipo más eficientes y duraderos [33]. En el caso de reactores de fusión se ha implementado LIBS para la detección de zonas erosionadas por recubrimientos de W en sustratos de C [34].

En otra aplicación realizada en Canadá, en una planta que produce blanks (pieza inicial para posterior proceso de deformación plástica) para fabricación de monedas se implementó LIBS para la determinación de los espesores de las distintas capas de los blanks [35]. LIBS permite en este caso reemplazar los métodos tradicionales, realizados mediante metalografías ópticas, optimizando así el proceso de producción.

En otra aplicación Oztropak y col. desarrollaron un método para caracterizar y medir la difusión de Stellite 6, compuesto que ayuda a obtener mejores resultados en soldaduras realizadas por láser [36].

En la industria farmacéutica LIBS está teniendo una importante expansión. Un ejemplo es el trabajo de Mowery y col. donde se utilizó LIBS para determinar de forma rápida el espesor y uniformidad de recubrimientos de medicamentos comprimidos, calibrando la penetración con pulsos láser, mediante perfilometría [37]. En el área de estudios forenses se ha implementado un método desarrollado por Dockery y Goode [38] para determinar si una persona había disparado un arma recientemente. Para el estudio se toma una muestra de las manos del sospechoso con una cinta adhesiva y se estudia la presencia de trazas de pólvora, dando resultados acertados y rápidos

Loebe y col. realizaron una investigación sobre defectos en vidrios y aceros para herramientas, utilizando LIBS, en donde se caracterizaron las inhomogeneidades que presentaban las muestras de vidrio y acero utilizadas, pudiendo identificar con esto zonas defectuosas debidas a problemas en las matrices utilizadas en el proceso productivo [39].

Continuando con aplicaciones industriales Bulajic y col. estudiaron la posibilidad de aplicar LIBS para la detección de deterioración y corrosión en tubos sometidos a tensiones termomecánicas y químicas [40].

Cravetchi y col. idearon un método para la caracterización de aleaciones de Al, con el fin de distinguir y cuantificar los precipitados presentes en la superficie [41-42]. De modo similar Goode y col. formularon un método de identificación de aleaciones de distintos metales, principalmente latón, zirconio, níquel, y otras aleaciones de Cu, pudiendo caracterizar e identificar el 97,4% de las muestras analizadas [43].

Otro tipo de análisis comúnmente realizado mediante LIBS es la caracterización de superficies mediante mapeos locales, en donde se arman mapas de composición elemental por ejemplo en escala de colores dependiendo de su intensidad, pudiendo ser estos mapeos para la detección de un solo elemento o de un grupo de ellos [44]. Este tipo de análisis es utilizado por ejemplo para la determinación de inclusiones de óxidos en muestras de acero, o para identificar la distribución de un dado elemento de interés [45-46].

Uno de los primeros trabajos publicados sobre mapeo superficial con LIBS data del año 1995 donde se aplicó para determinar la distribución y concentración de una película de Ca y Mg depositada en muestras de papel, realizando un mapeo tridimensional de la distribución de estos elementos [47]. En otro trabajo similar se utilizó la técnica para realizar perfiles de profundidad de recubrimientos sobre hojas de papel y así determinar su calidad [48]. En otra aplicación se mapeó la distribución de Cu en circuitos eléctricos, logrando con esto determinar por un lado la presencia de Cu en zonas no deseadas y por otro lado lugares dónde la deposición de Cu era insuficiente [46]. En otros trabajos se utilizó el mapeo para monitorear la distribución de C y de Al en

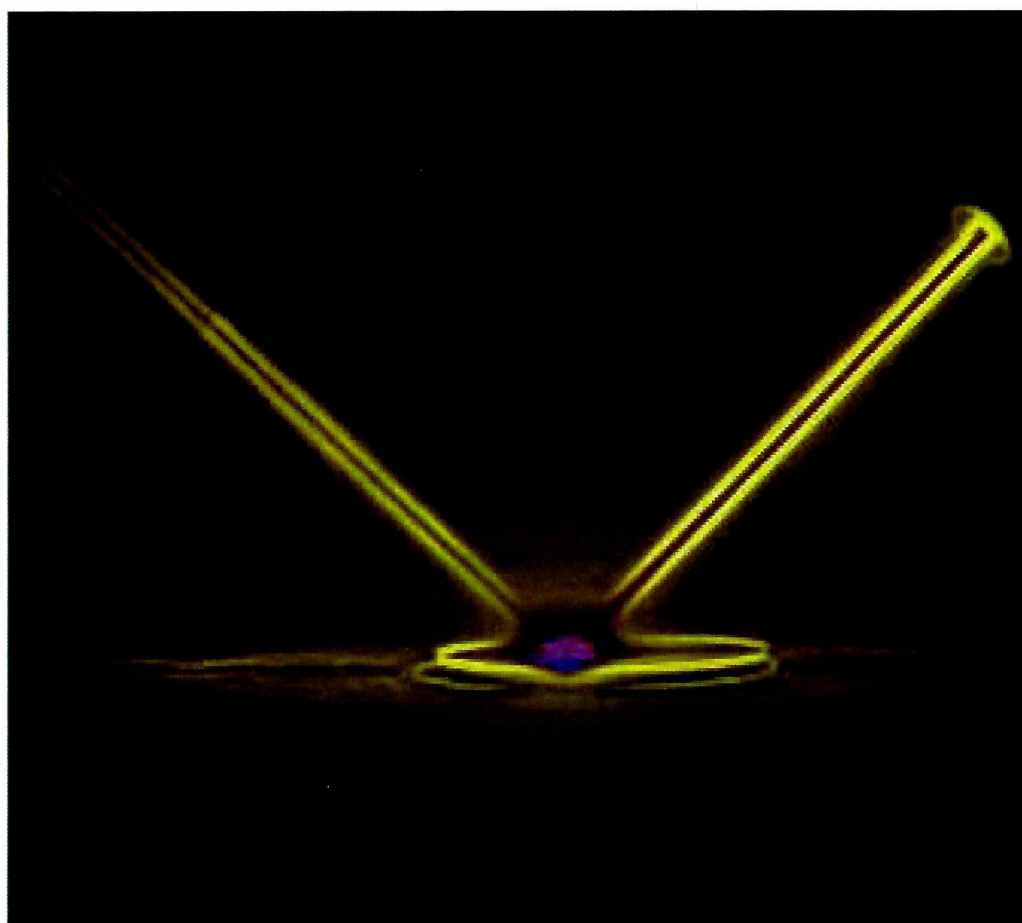
celdas fotovoltaicas [49-50].

Diversos trabajos en conservación, arqueología y antropología han mostrado las ventajas y posibilidades de la técnica LIBS para caracterizar piezas y objetos de valor patrimonial. En el campo de la antropología las piezas que brindan mayor información son los dientes y huesos. En estos casos la presencia de trazas metálicas, permite, por ejemplo, obtener información de la dieta alimenticia de poblaciones e individuos, los lugares que habitaron y las migraciones que realizaron. La técnica LIBS permite hacer mapas de distribución en el interior del diente de estas trazas sin necesidad de dañar las piezas, cosa que ocurre con las técnicas convencionales [4-51].

En conservación y restauración se ha utilizado LIBS para la caracterización e identificación de pigmentos en manuscritos antiguos [52], o el análisis de pinturas realizadas sobre yeso de la Edad de Bronce [53]. En restauración de obras artísticas históricas un ejemplo de aplicación fue el realizado en vitraux medievales, en donde se utilizó LIBS para monitorear el proceso de limpieza de dichos vitrales. Monitoreando la aparición de las líneas características del sustrato (Si, Mg, Ca y Al) se pudo determinar cuándo se había logrado eliminar la suciedad, evitando así dañar el vitraux [54-55]. De la misma forma, Colao y col. utilizaron LIBS como herramienta de diagnóstico para la limpieza de piezas de mármol antiguas de Europa Mediterránea [56]. Por otro lado Maravelaki y col. han propuesto un método para determinar perfiles de profundidad de incrustaciones no deseadas en piezas de mármol, previo a los tratamientos de conservación [57].

Otro interesante ejemplo es el trabajo de Carmona-Quiroga y col. quienes desarrollaron un método para caracterización de recubrimientos anti grafiti con el fin de aplicarlos en edificios antiguos de interés cultural. En el estudio realizado se analizaron dos tipos de recubrimientos anti grafiti sobre cinco sustratos diferentes, a los que luego se le aplicó pintura en aerosol. Mediante LIBS se determinó en cada caso hasta qué profundidad había penetrado la pintura [58]. De modo similar se desarrolló un método para la determinación de espesores de pintura sobre barcos. Debido a que es la primer barrera contra la corrosión, la homogeneidad y el espesor adecuado de pintura

es de gran importancia en la industria marina [59].



Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

En este capítulo se describirán los montajes, los dispositivos y los procedimientos experimentales utilizados en este trabajo. Por un lado se describirá el montaje empleado para la detección de Ni sobre sustratos de latón mediante la técnica LIBS, los equipos utilizados y sus características. Por otro lado se describirán las muestras empleadas y el procedimiento empleado para determinar su espesor utilizando un método convencional.

3.2 Montaje experimental LIBS

Para la realización de los experimentos se utilizó el arreglo experimental que se detalla en la *Figura 3.1*.

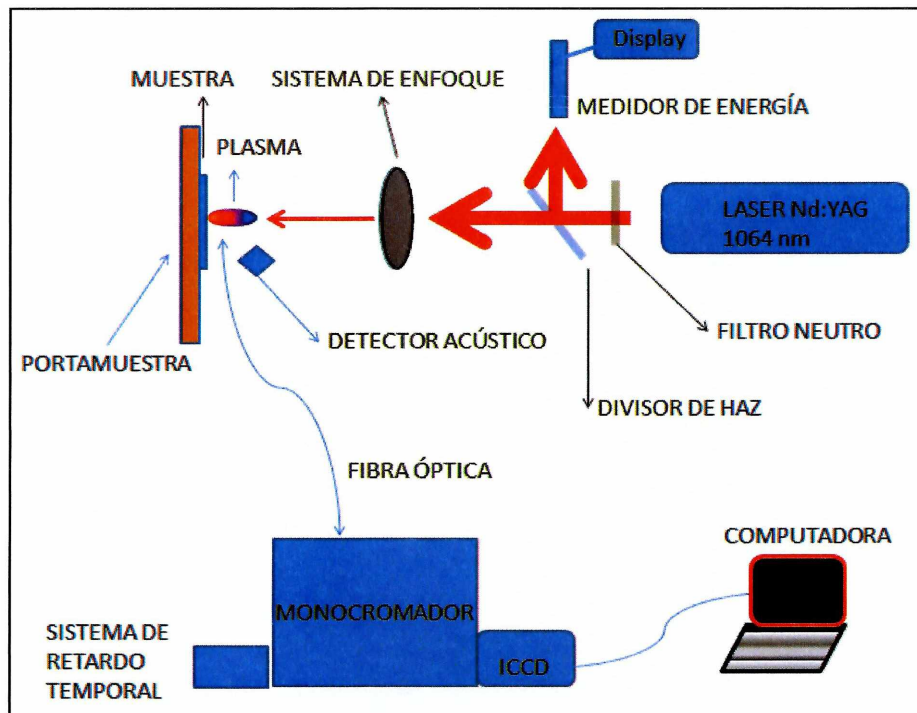


Figura 3.1 – Arreglo experimental

Los modelos y tipos de equipos utilizados pueden verse en la *Tabla 3.1*.

Tabla 3.1 – Listado de equipos utilizados

Equipo	Modelo
Láser	Quanta Ray GCR 11 Spectra Physics
ICCD	PI-MAX Princeton Instruments, INC
Monocromador	CVI SP 1/2m Digikröm HR2000+ Ocean Optics
Radiómetro	Rm 6600a Láser Probe
Medidor de Energía	Rjp735
Detector acústico	Micrófono electret comercial

El láser produce la ablación de la muestra y consecuentemente un plasma en su superficie. El sonido generado durante el proceso de ablación se detecta con un micrófono, que produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad del sonido registrado. La luminiscencia del plasma es analizada con el espectrómetro. Para dirigir la luz del plasma hasta el espectrómetro se utiliza una fibra óptica.

Los datos de salida del espectrómetro se envían a una computadora, la cual, mediante un software adecuado provisto por el fabricante, detecta y traduce la información binaria en espectros. Mediante este software se configuran los parámetros para el registro de datos. Entre ellos: el rango de longitudes de onda que el espectrómetro va a monitorear; el tiempo de detección, el retardo en la adquisición respecto del instante cuando se forma el plasma, y los pixeles que se desean analizar, es decir, la porción de la imagen obtenida que se desea tomar para su posterior análisis.

La combinación de espectrómetro y detector ICCD arroja como salida una imagen similar a la de la *Figura 3.2*, en donde se puede observar un fondo negro con manchas más claras en distintos puntos, es una imagen de dimensiones 512 x 71 pixeles, porción de interés seleccionada de la imagen

completa de la CCD de 512 x 512 píxeles. El eje horizontal de la imagen se corresponde con las diferentes componentes espectrales de la luz detectada por el sistema y el eje vertical corresponde a la longitud de la imagen de la rendija de apertura del espectrógrafo sobre la ICCD.



Figura 3.2 – Imagen capturada por la ICCD y procesada para su análisis

Con el mismo programa esta imagen puede ser representada en un gráfico de intensidad vs píxeles como se muestra en la *Figura 3.3*.

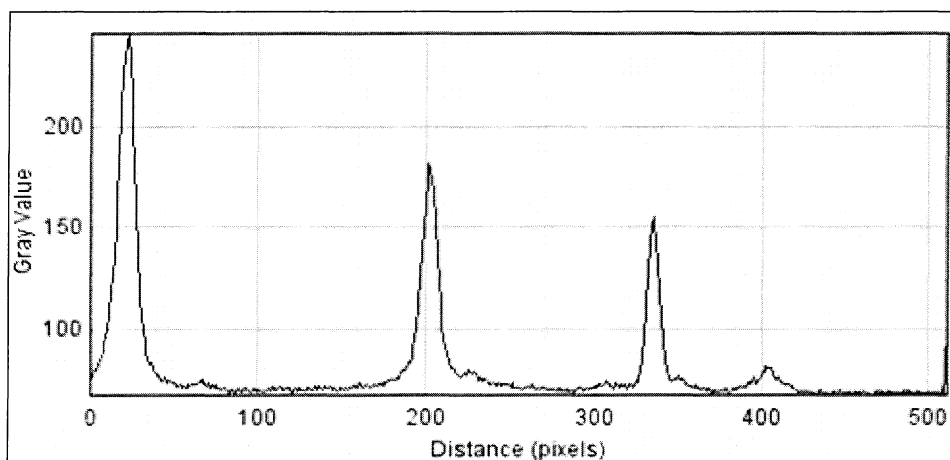


Figura 3.3 – Intensidad (u.a.) (gray value) vs píxeles procesada a partir de la imagen registrada por el sistema espectrómetro detector CCD

Una vez obtenida la relación Intensidad vs píxeles se debe realizar una calibración, para saber a qué longitud de onda corresponde cada máximo. Se utiliza un patrón espectral para correlacionar la longitud de onda de líneas conocidas con las posiciones de los píxeles y obtener así gráficos en función de la longitud de onda.

Una vez configurado el equipo se analizaron las muestras siguiendo el siguiente protocolo:

1. Se coloca una muestra en el portamuestras
2. Se verifica que el haz láser esté incidiendo en una zona libre de suciedad visible, o con marcas de pulsos anteriores
3. Se disparan un primer pulso láser para limpieza de la zona a estudiar en los posteriores disparos
4. Se inicia el registro de los espectros con la computadora, que se hace pulso a pulso hasta visualizar la aparición de una línea característica del sustrato.
5. Se repite este procedimiento en otras regiones de la muestra hasta obtener medidas en diez lugares distintos y poder realizar un promedio.
6. Se repite el procedimiento en otra zona de la misma muestra pero utilizando una energía del láser más alta (mayor fluencia del pulso) para ver cómo varía la extracción de material en función de la fluencia.

3.3. Calibración de la energía incidente sobre la muestra

Para determinar la energía incidente sobre la muestra se utilizaron dos medidores de energía Rjp735 y un radiómetro Rm 6600a Laser Probe. El montaje utilizado se muestra en la *Figura 3.4*. Se usó un divisor de haz o "beamsplitter" que divide el haz del láser en dos componentes. La energía transmitida corresponde a la energía que incide sobre la muestra, mientras que la energía reflejada corresponde a la energía de referencia que se medirá en cada "pulso" durante toda la experiencia para poder conocer la energía/fluencia incidente. Uno de los detectores registra la energía reflejada y el otro la transmitida. Variando la energía del láser y graficando la energía transmitida en función de la reflejada, se obtiene una recta, como muestra la *Figura 3.5*.

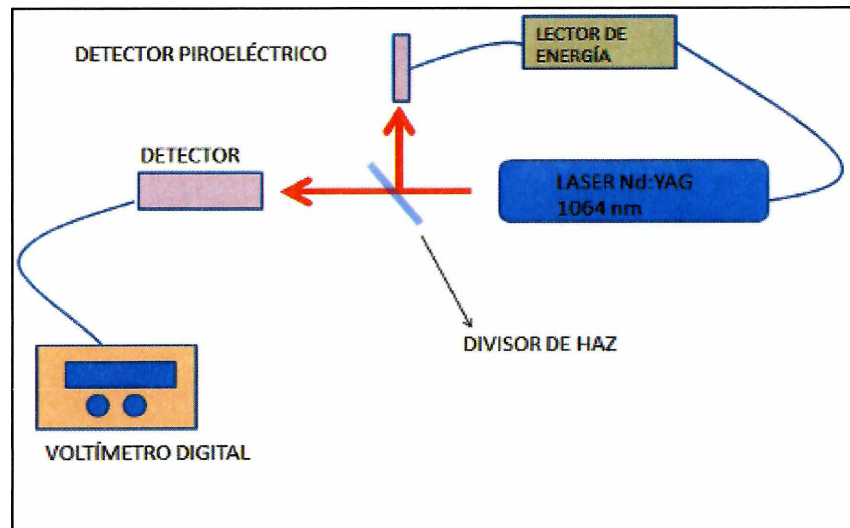


Figura 3.4– Configuración para detección de energía

Si se realiza una regresión lineal con los datos obtenidos se puede obtener la ecuación que representa la relación entre la energía reflejada y la energía transmitida. Por tanto si se quita del sistema el detector que registra la energía transmitida y se coloca en su lugar la muestra, midiendo la energía reflejada se puede determinar la energía efectiva con que se irradia la muestra. De la *Figura 3.5* se obtiene el factor de calibración en este caso $F_t = 4,6 F_r$.

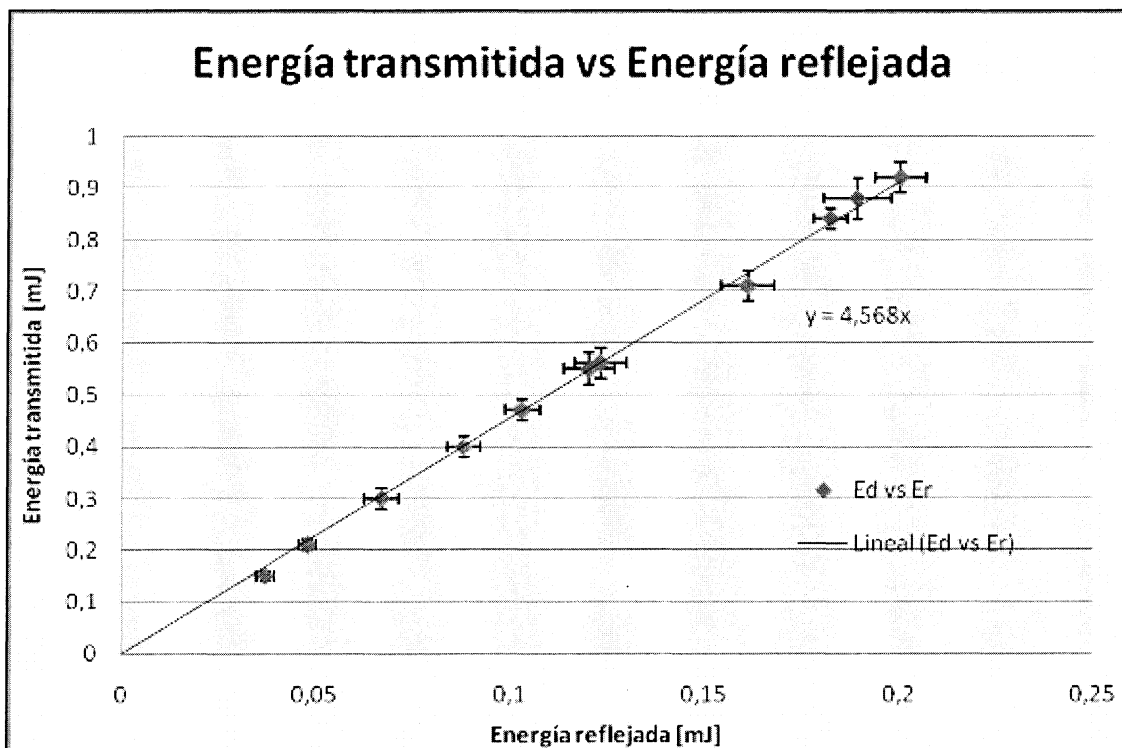


Figura 3.5– Energía transmitida en función de la energía reflejada

3.4 Muestras utilizadas

Las muestras utilizadas son sustratos de latón con recubrimientos de Níquel (Ni) de diferente espesor fabricados por electrodeposición. Se utilizaron un total de 7 muestras, de las cuales 4 fueron tomadas para determinar el factor de extracción por pulso (FEP) y calibrar el método. Las 3 muestras restantes se utilizaron como incógnitas para determinar los espesores de las capas de Ni depositadas. La *Tabla 3.2* indica la nomenclatura utilizada para cada muestra y el espesor estimado por el fabricante.

Tabla 3.2– Nomenclatura de las muestras y espesor de Ni estimado por el fabricante

Muestra	Nomenclatura	Espesor estimado por el fabricante
1	M5	5 μm
2	M15	15 μm
3	M25	25 μm
4	M50	50 μm
5	I1	10 μm
6	I2	20 μm
7	I3	30 μm

3.5 Determinación de la composición de las muestras por un método estándar de laboratorio

Para contrastar los resultados obtenidos por LIBS se utilizó un equipo EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) para determinar la composición química de las muestras. Este equipo se encuentra integrado a un equipo SEM para aprovechar la generación de rayos X que se da al interactuar el haz de electrones del SEM con la muestra. La emisión de rayos X se usa para identificar la composición elemental de la muestra, debido a que cada átomo emite rayos X característicos durante este proceso de transferencia. Midiendo las cantidades de energía presentes en los rayos X, se puede conocer la identidad del átomo del cual los rayos X fueron emitidos y así determinar la composición de la muestra en estudio [60].

3.6 Determinación de los espesores de las muestras por microscopía óptica

Para la determinación de espesores mediante la técnica de microscopía óptica fue necesario realizar una preparación previa de las muestras, que luego fueron fotografiadas con el microscopio óptico, analizadas y procesadas con un software adecuado. A continuación se detalla cómo fueron preparadas las muestras:

3.6.1 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para su análisis por microscopía óptica requirió los siguientes pasos:

- Corte
- Inclusión
- Pulido grueso
- Pulido fino

La norma aplicable para preparación de muestras metalográficas es la ASTM E3-01.

3.6.2 Corte

Para la realización del corte se examinó cada muestra teniendo en cuenta el estado del recubrimiento de níquel y se seleccionó la zona más conveniente para cortar, dejando la mayor cantidad de material remanente para futuros análisis. El corte se realizó con una sierra cortadora, utilizando un disco de carburo de silicio. Se prensaron las muestras de a pares, para evitar que el recubrimiento se desprendiera del sustrato al cortar y luego se realizó el corte a muy baja velocidad para que fuera lo más limpio posible.

3.6.3 Inclusión

La inclusión se hizo en un polímero que le da una elevada rigidez, permite un agarre más cómodo para los posteriores pulidos y evita que se

desprenda el recubrimiento del sustrato. Para la inclusión de las muestras se utilizó un polímero acrílico que consta de dos partes, la propia del polímero y un endurecedor que inicia y cataliza la polimerización (polímero acrílico de marca comercial Araldite). La preparación se realizó mezclando 80% p/p del polímero y 20% p/p del endurecedor. Inmediatamente después de obtenida esta mezcla, se colocaron las muestras individualmente, de a pares, en moldes circulares, utilizando trozos de caños plásticos para contener al polímero. Estos moldes se montaron previamente sobre una superficie lisa, pegándolos con vaselina para evitar que el polímero escurriera por debajo, y a su vez colocándole una fina capa de vaselina sobre su cara interior para evitar que el polímero se adhiriera al molde.

Una vez fijado el molde y preparada la mezcla polimérica se colocaron las muestras de forma tal que la zona que se deseaba analizar quedara en contacto con la superficie plana donde apoyan los moldes. Luego se vertió la mezcla en cada uno de los moldes, y posteriormente se los calentó unos minutos para bajar la viscosidad de la mezcla y permitir así que las burbujas que pudieran haber quedado emergieran a la superficie y desaparecieran. Se esperó 24 horas antes de utilizar las muestras.

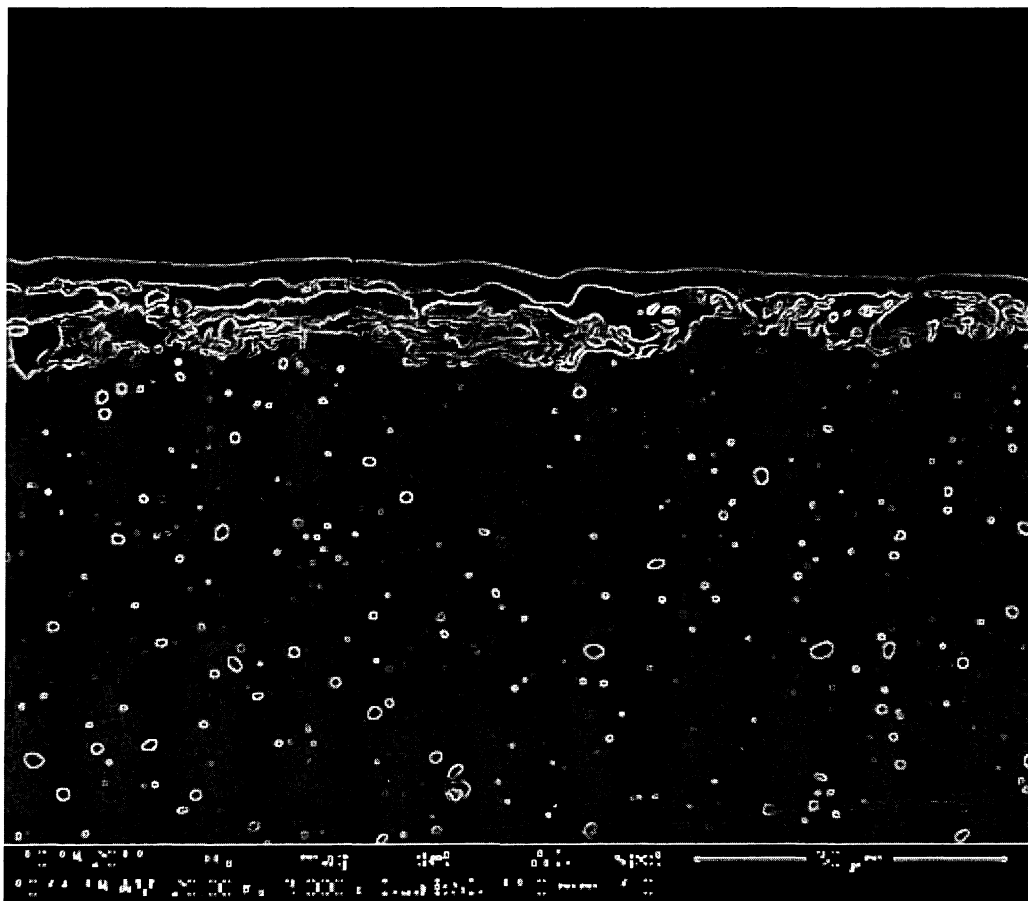
3.6.4 Pulido grueso

El pulido grueso se realizó utilizando una serie de lijas al agua ("Lijas doble A" - AX-51), con las siguientes granulometrías: 80; 220; 360; 600; 1000 y 1500. El pulido grueso con lija se basa en el hecho de que cada lija posee una determinada granulometría, que se determina por el número de malla o tamiz por el cual pasan las partículas, lo que a su vez está definido como el número de alambres por pulgada lineal. Al aumentar el número de partículas, estas deberán ser de menor tamaño, con lo que producirían un desbaste más fino y de menor severidad. El hecho de comenzar con la lija más gruesa e ir aumentando la granulometría de forma progresiva, da como resultado un desbaste prolijo y con una terminación superficial más limpia. Para ello se tomó cada set de muestras incluidas y se la pulió adecuadamente con cada una de las lijas seleccionadas, teniendo en cuenta los siguientes recaudos: Se aseguró

una circulación constante de agua para evitar el calentamiento de las muestras, remoción del polvillo generado y evitar el desgaste prematuro de las lijas. Se ejerció una presión uniforme en toda la probeta para evitar el redondeado de los bordes. Se lavó con suficiente agua la muestra antes de pasar de una lija a otra, para eliminar cualquier residuo remanente de la lija previa. Se giró 90° la muestra en los cambios de lija, para que el desbaste sea perpendicular al anterior y de esta forma poder visualizar correctamente cuándo se eliminaron todas las rayas del desbaste previo. Al realizar el primer desbaste en la lija 80 se tuvo el recaudo de no realizar excesiva presión debido a que al poseer esta una granulometría muy gruesa podría dejar marcas sobre las muestras que después no podrían ser eliminadas. Al finalizar la secuencia de pulido grueso, se enjuagó la muestra con agua, se lavó con alcohol etílico y posteriormente se secó con suficiente aire para evitar la formación de óxido en la superficie.

3.6.5 Pulido fino

El pulido fino se realizó primero con un paño giratorio con pasta de diamante con partículas de 6 μm , luego con un paño con partículas de 1 μm , y por último con un disco giratorio con partículas de polvo de alúmina de 0,25 μm . Al utilizar el paño giratorio con partículas de 6 μm y 1 μm se lubricó la superficie del mismo en forma periódica con alcohol etílico, teniendo precaución de que siempre tuviera la lubricación adecuada para evitar el rayado de las muestras, pero a su vez teniendo en cuenta que un exceso de lubricante acorta la vida útil de la pasta de polvo de diamante. En el caso del disco giratorio, las partículas de polvo de alúmina fueron agregadas periódicamente a través de una emulsión de base acuosa, y a su vez el disco es lubricado con agua para evitar la excesiva fricción y la generación de rayas. Al finalizar cada etapa de desbaste fino se enjuagó la superficie con alcohol para eliminar las partículas que podrían haber quedado adheridas a la muestra, y una vez finalizado el desbaste más fino se lavó apropiadamente la muestra y se secó con aire para evitar la generación de óxido y manchas en la superficie.



Capítulo 4

RESULTADOS

4.1. Determinación Acústica de la fluencia umbral de ablación del Níquel y de las fluencias de trabajo apropiadas

La fluencia umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima energía por unidad de área (fluencia) necesaria para producir la ablación. El umbral de ablación del recubrimiento de níquel se determinó utilizando la técnica LAIP (Laser Ablation Induced Photoacoustics) [61]. Mediante esta técnica se mide la señal acústica generada durante el proceso de ablación láser en función de la fluencia de excitación. El área de irradiación se determinó a partir del área del cráter generado, medido mediante microscopía óptica. La fotografía de la *Figura 4.1* muestra el cráter generado (0,250 +/- 0,025 mm de diámetro) a la mayor fluencia posible.

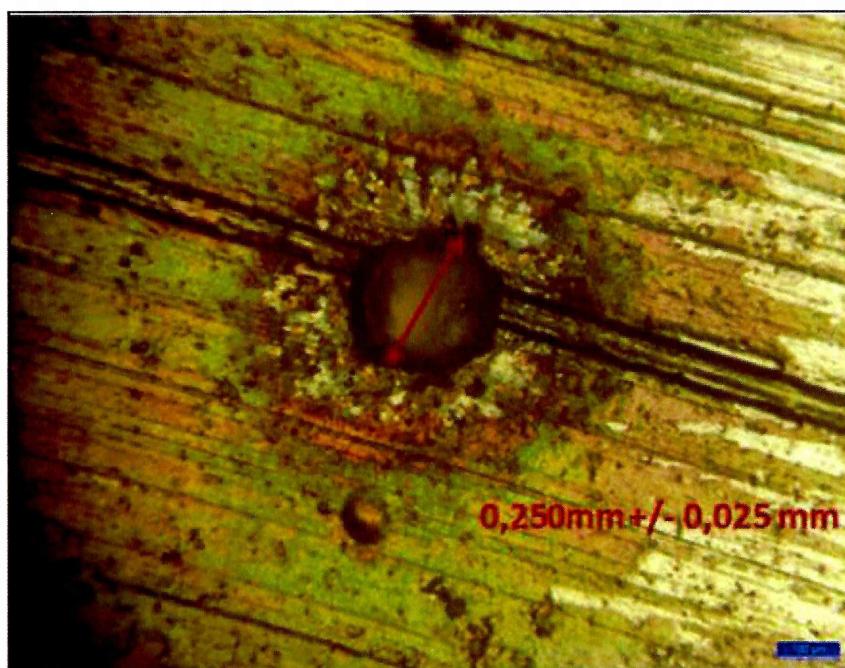


Figura 4.1– Cráter producido sobre la capa de Ni a la mayor fluencia posible (Diámetro del cráter 0,250 +/- 0,025 mm)

En la *Figura 4.2* se ha graficado la amplitud de la señal acústica medida con el micrófono en función de la fluencia del láser. En dicha figura pueden observarse claramente 2 zonas. En la primera región no se registra señal

acústica y en la segunda región la señal acústica crece linealmente con la fluencia. Extrapolando la recta que ajusta los puntos obtenidos en la región lineal hasta que corta el eje de las abscisas, se determinó la fluencia umbral de ablación.

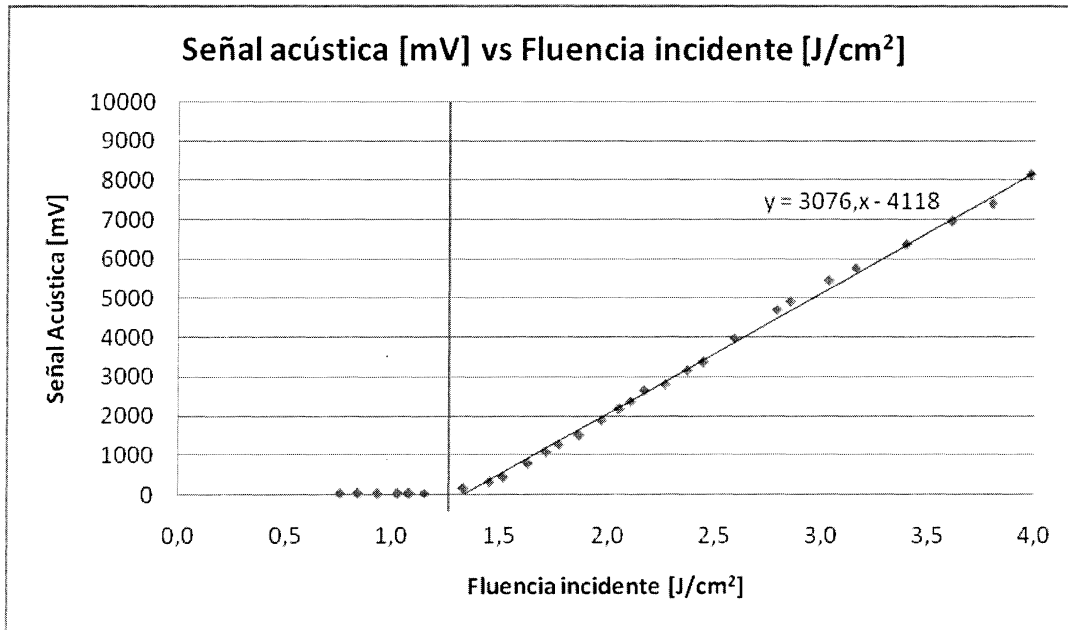


Figura 4.2– Señal acústica en función de la fluencia de excitación para recubrimientos de Ni.

Como puede verse en la *Figura 4.2*, la fluencia umbral de ablación encontrada fue de 1,3 J/cm². Sobre esta base se establecen dos fluencias de trabajo, una cercana al umbral de ablación de 1,5 J/cm² y otra mayor de 3,8 J/cm².

4.2. Caracterización espectroscópica de las muestras

Se realizó un análisis espectroscópico del recubrimiento y del sustrato de las muestras a fin de determinar su composición elemental y explorar las posibilidades de la técnica LIBS en este tipo de aplicaciones. El interés tiene que ver con el hecho de poder eventualmente detectar contaminantes y analizar la calidad del recubrimiento (presencia de impurezas que podrían ser un problema), sobre todo teniendo en cuenta que las muestras empleadas no son patrones de referencia y fueron fabricadas artesanalmente.

Para ello se utilizó el espectrómetro Ocean Optics HR2000+, el cual posee un rango espectral muy amplio (200-1100 nm). En la *Figura 4.3* se muestran los espectros característicos del recubrimiento y del sustrato. En los mismos se identificaron las líneas de emisión características de los elementos que las componen. La identificación se realizó utilizando la base de datos del NIST (Acrónimo de National Institute of Standards and Technology) [62] y la base de datos del CIOP.

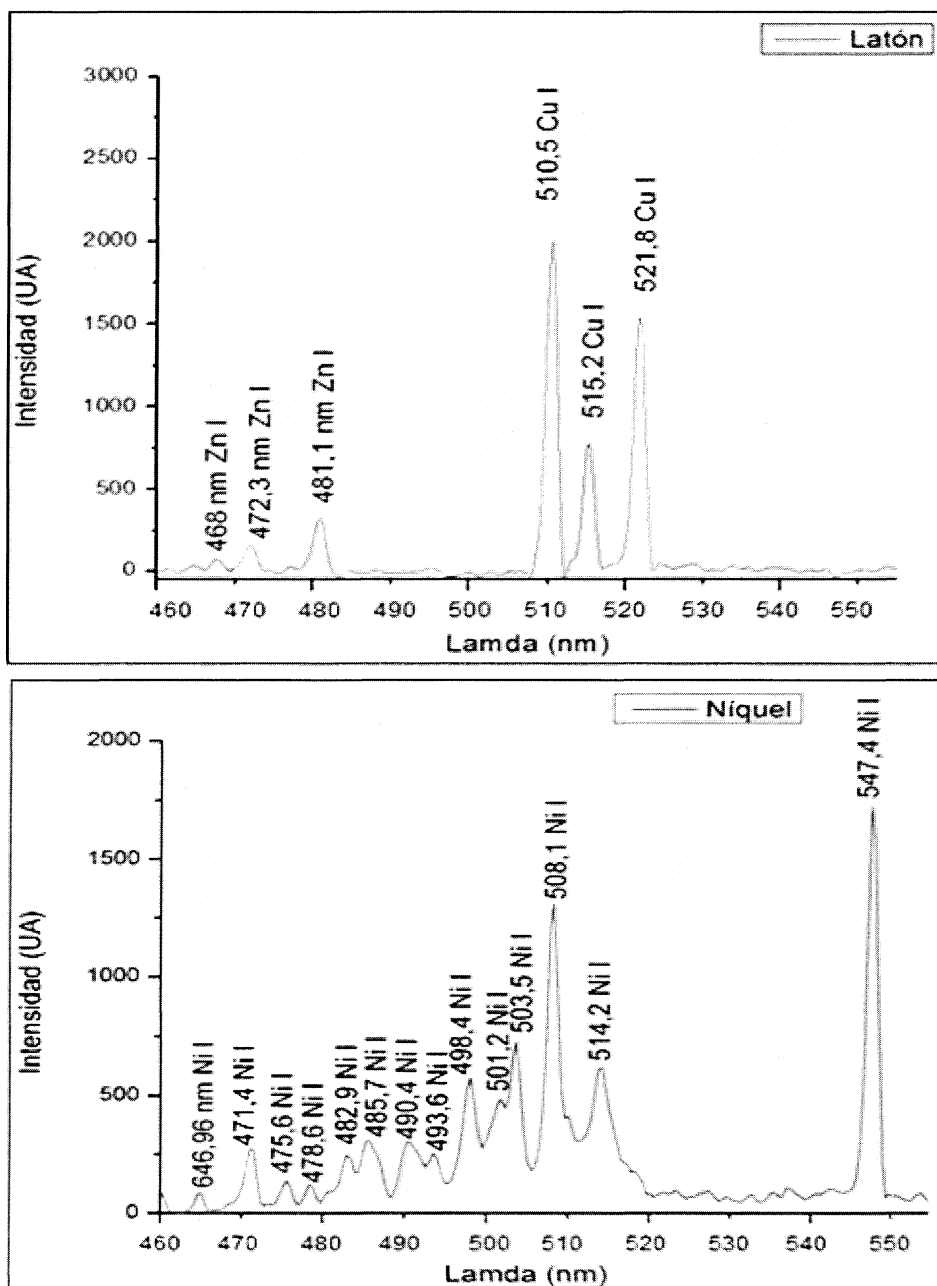


Figura 4.3– Espectro característico del Latón y del Niquel

Los resultados obtenidos fueron corroborados mediante EDS. Las Figuras 4.4y 4.5, muestran los espectros obtenidos mediante EDS del sustrato y el recubrimiento respectivamente, como así también los componentes y porcentajes presentes de cada elemento en ambos materiales.

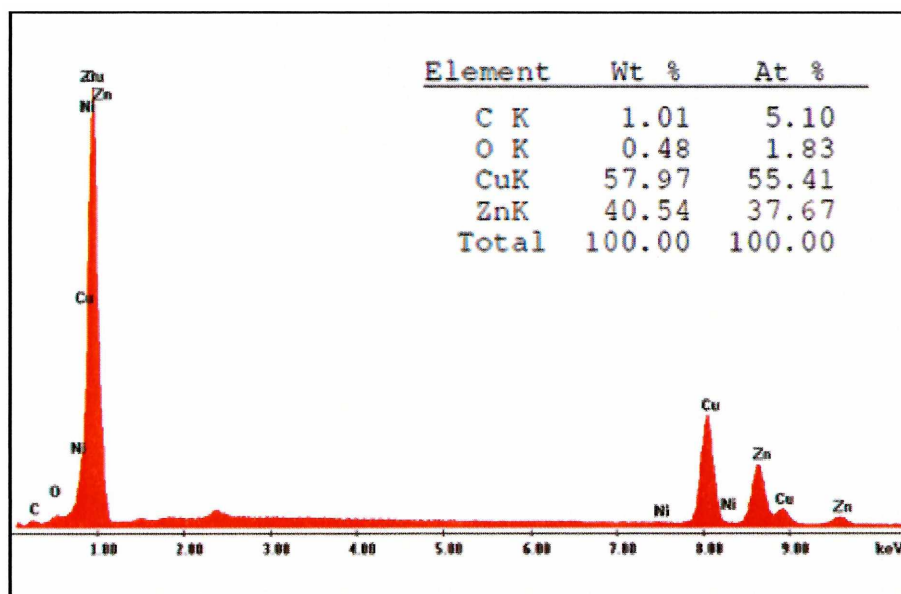


Figura 4.4– Determinación de la composición química del sustrato de latón

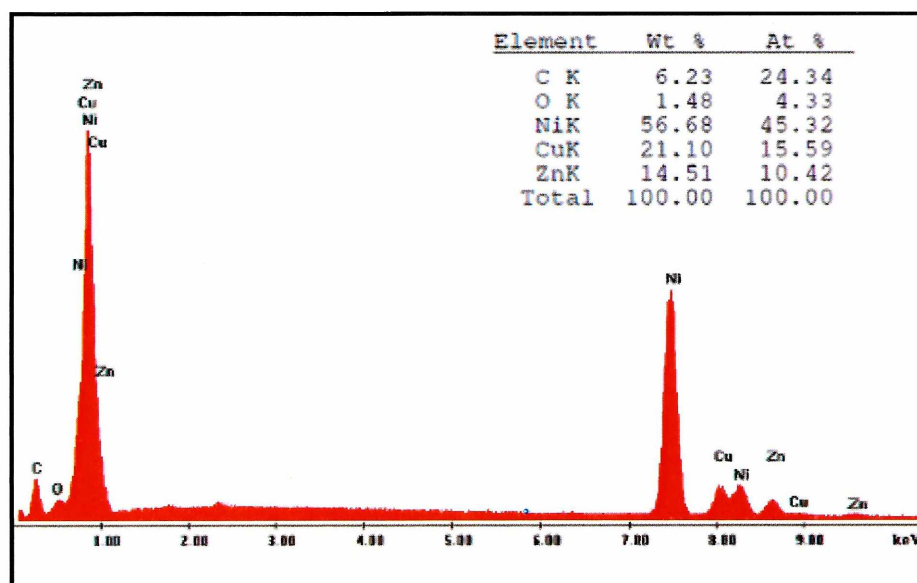


Figura 4.5– Determinación de la composición química de la capa correspondiente al recubrimiento de Níquel. La presencia de Cu y Zn es debida a la contribución del sustrato

Como puede observarse los resultados obtenidos con LIBS son

coincidentes con los registrados por EDS, es decir que con ambas técnicas se detectó tanto Ni en el recubrimiento como Zn y Cu en el sustrato. El sustrato de latón está compuesto por una aleación de Cu y Zn, (60% Cu y 40% Zn), mientras que el recubrimiento es de Ni. El hecho de que en la *Figura 4.5* aparezcan líneas correspondientes al Cu y Zn se debe a que cuando se trabaja con una muestra de espesor delgado, la técnica EDS da tanto información del recubrimiento como del sustrato.

4.3. Selección de líneas características y región espectral de análisis

Para determinar cuándo se ablaciona completamente el recubrimiento hasta llegar al sustrato, se realizó un análisis de los espectros en función del número de pulsos láser incidentes en un mismo punto de la muestra. De este modo se registró cómo las líneas de Cu se hacen evidentes cuando se ablaciona completamente la capa de Ni y se alcanza el sustrato, lo que puede verse en la *Figura 4.6*. Allí puede notarse que a partir del pulso 16 comienzan a aparecer las líneas de Cu en la región espectral elegida.

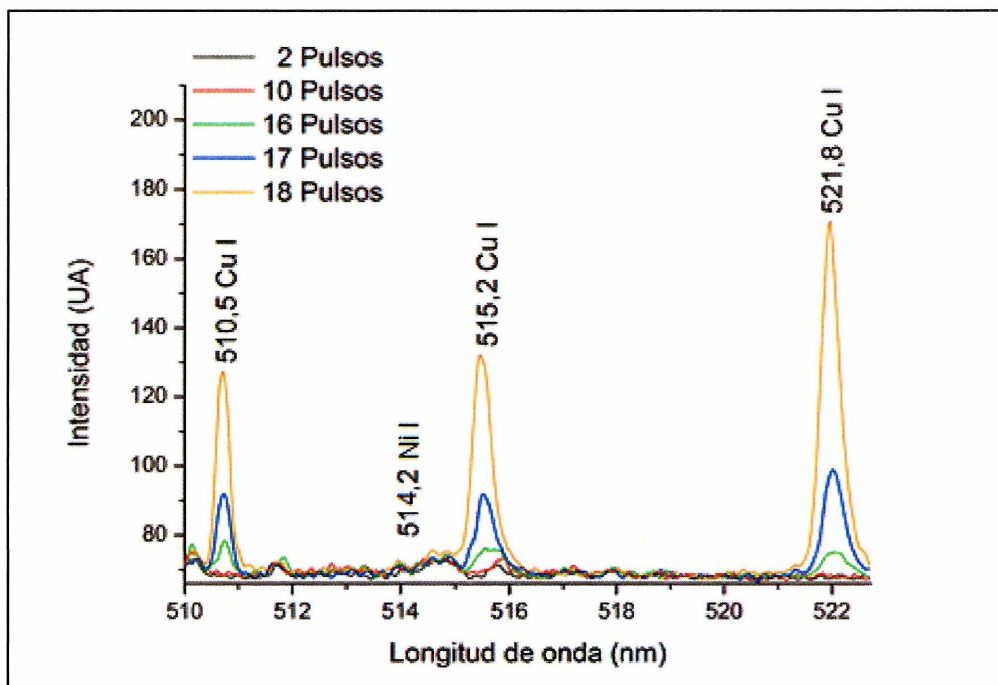


Figura 4.6– Evolución de los espectros en función del número de pulsos incidentes en un mismo punto de la muestra.

Sobre esta base, para el análisis de las muestras se tomó la región espectral ubicada entre 521nm y 523 nm. En esa región se encuentra la línea de 521,8 nm del Cu I, la que se tomó como línea característica del sustrato de latón y se monitoreó su aparición para ser usada como indicador de que el láser comenzó a ablacionar el material base. El criterio utilizado para determinar el número de pulsos necesarios para llegar al sustrato fue registrarlos hasta que la intensidad de la línea espectral seleccionada alcanzara el 50% del valor máximo obtenido.

4.4. Caracterización de las muestras patrón

Para cada una de las cuatro muestras seleccionadas como patrones se determinó, mediante LIBS, el número de pulsos requerido para alcanzar el sustrato y mediante microscopía óptica, el espesor del recubrimiento. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada muestra:

4.4.1. Caracterización de la muestra M5

En la *Figura 4.8*, se muestran los espectros LIBS de la muestra M5 en función del número de pulsos, para una fluencia de $1,5 \text{ J/cm}^2$. En la *Figura 4.9* puede observarse el espectro de la misma muestra con una fluencia de $3,8 \text{ J/cm}^2$.

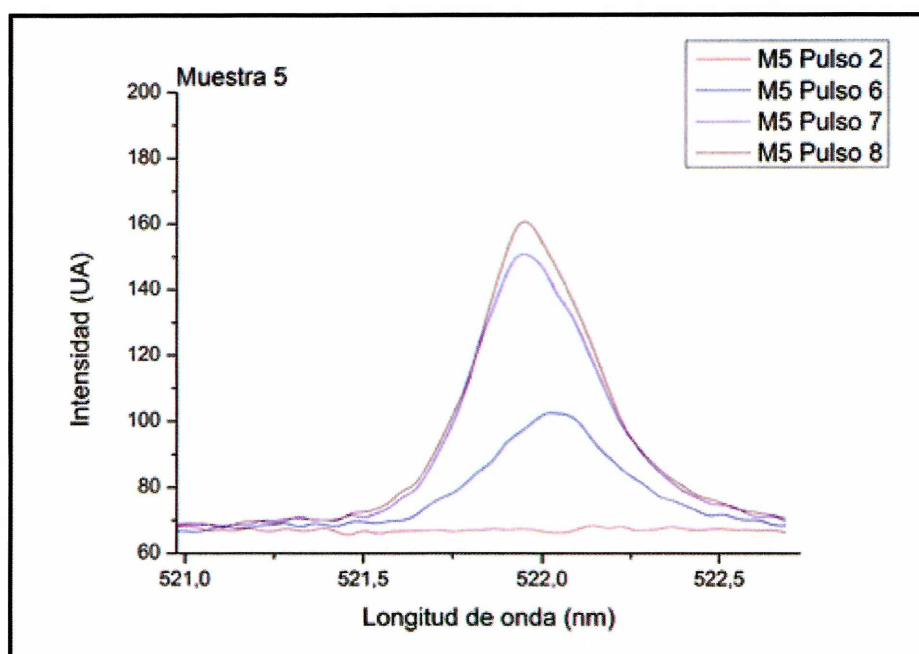


Figura 4.8– Muestra 5. Fluencia: 1,5 J/cm²

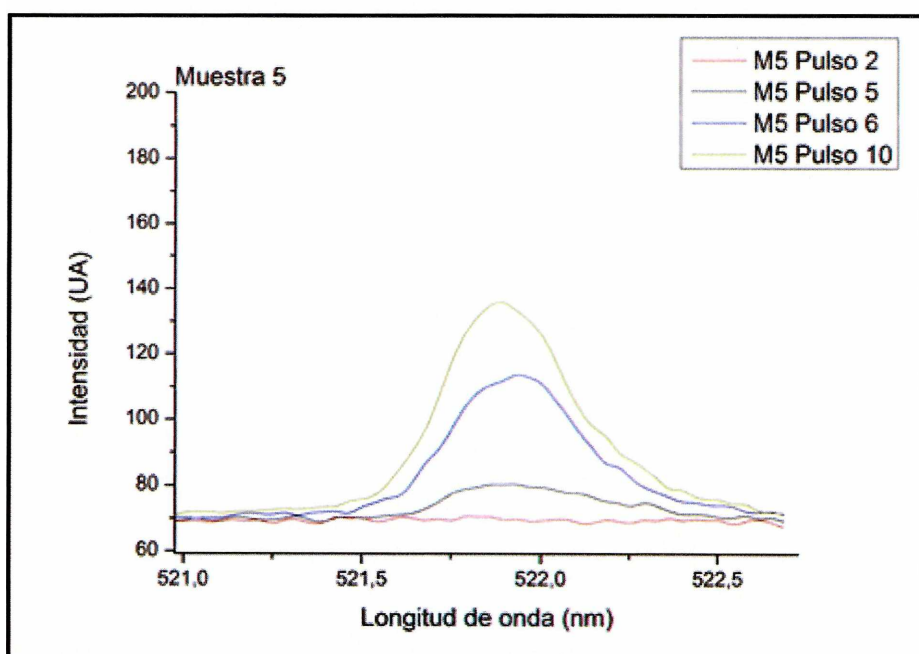


Figura 4.9– Muestra 5 - Fluencia: 3,8 J/cm²

La Figura 4.10 muestra la micrografía obtenida para la muestra M5 por microscopía óptica y las mediciones realizadas para determinar el espesor del recubrimiento.

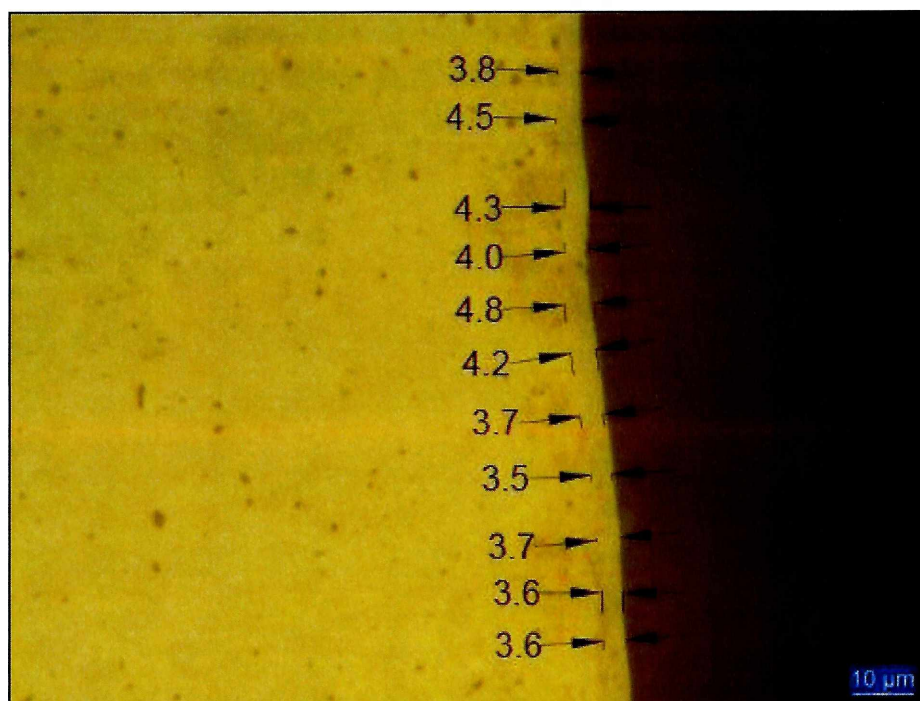


Figura 4.10– Muestra 5 – micrografía óptica

4.4.2. Caracterización de la muestra M15

El análisis de la Muestra M15 fue análogo al realizado con la muestra M5. En las *Figuras 4.11, 4.12 y 4.13* pueden verse los espectros para cada pulso, a las dos fluencias de trabajo y una micrografía de dicha muestra.

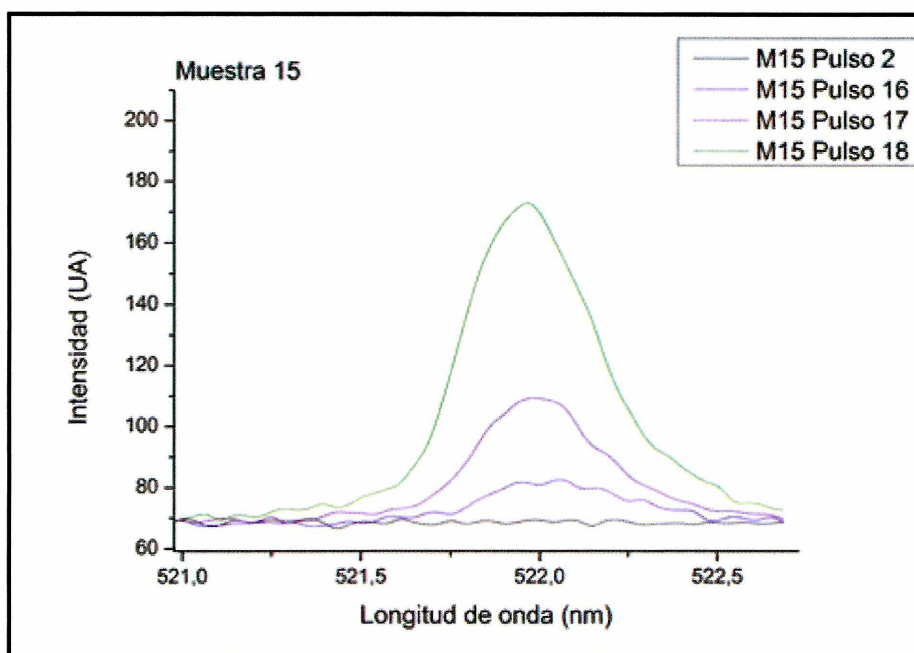


Figura 4.11– Muestra 15 –Fluencia: 1,5 J/cm²

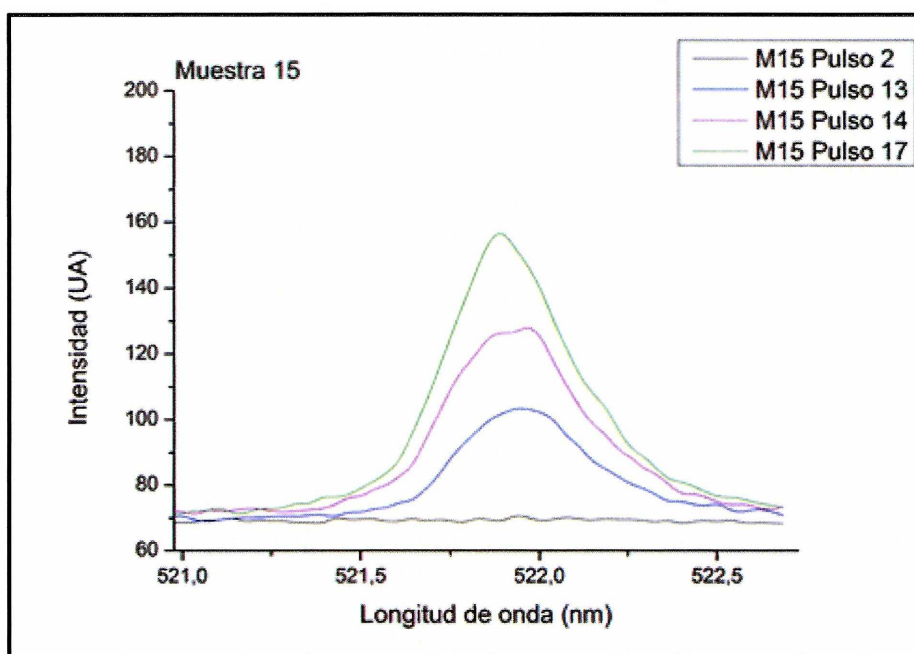


Figura 4.12– Muestra 15 –Fluencia: 3,8 J/cm²

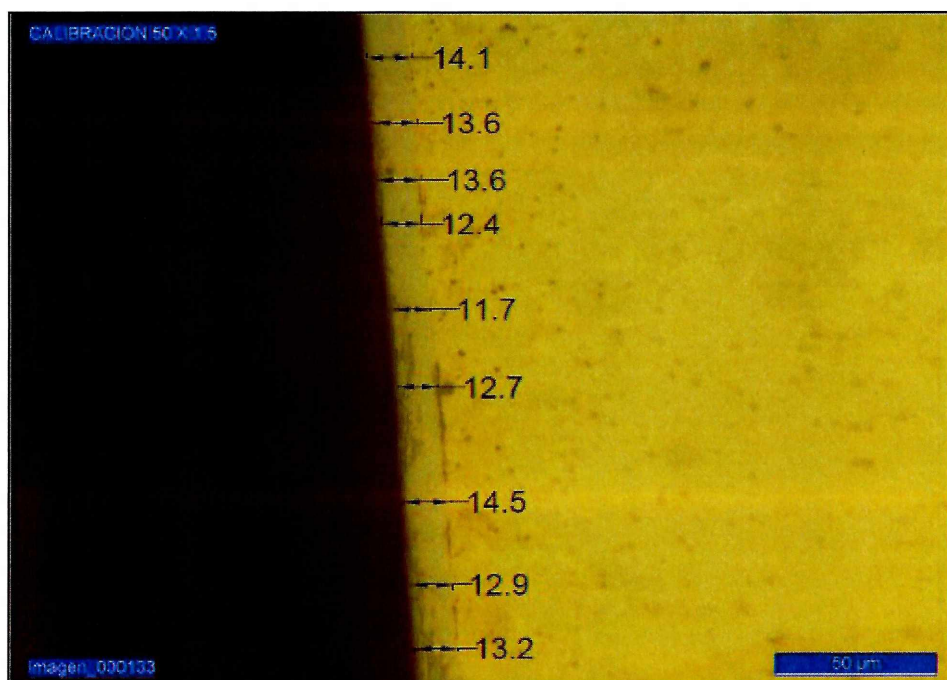


Figura 4.13– Muestra 15 – micrografía

4.4.3. Caracterización de la muestra M25

En las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16 pueden verse los espectros y la micrografía de la Muestra M25.

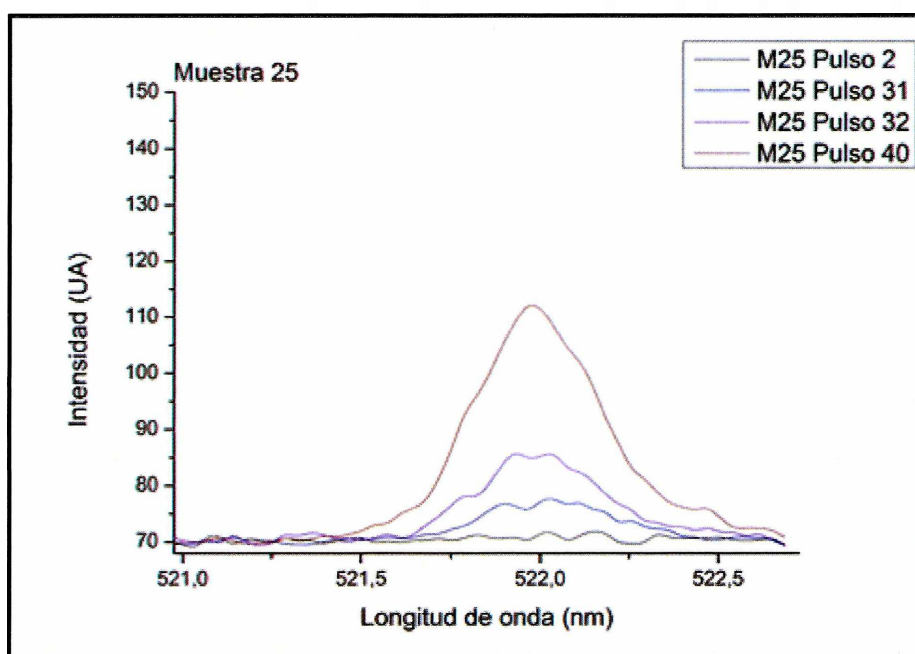


Figura 4.14– Muestra 25. Fluencia 1,5 J/cm²

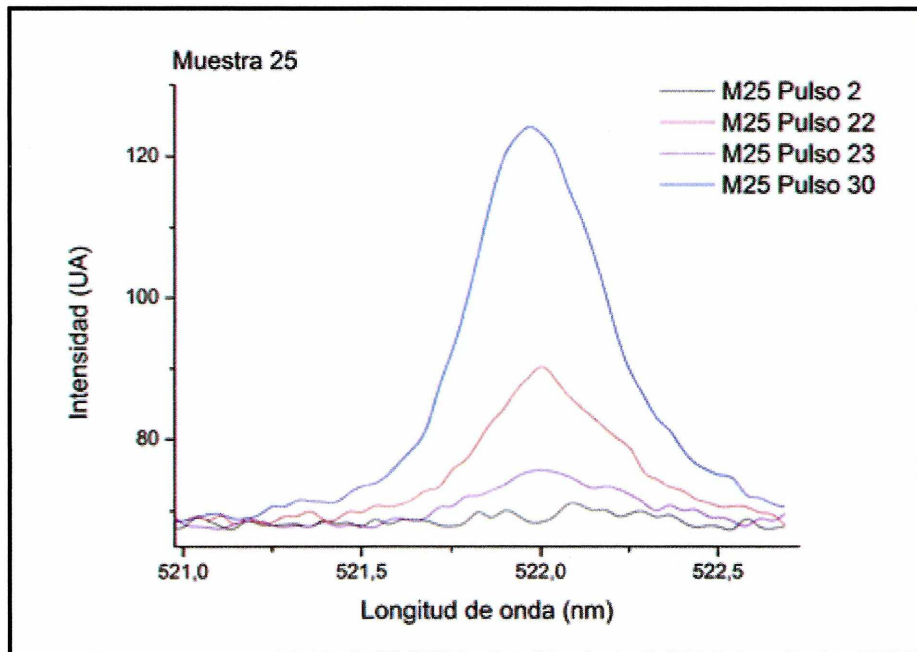


Figura 4.15– Muestra 25 –Fluencia: 1,5 J/cm²

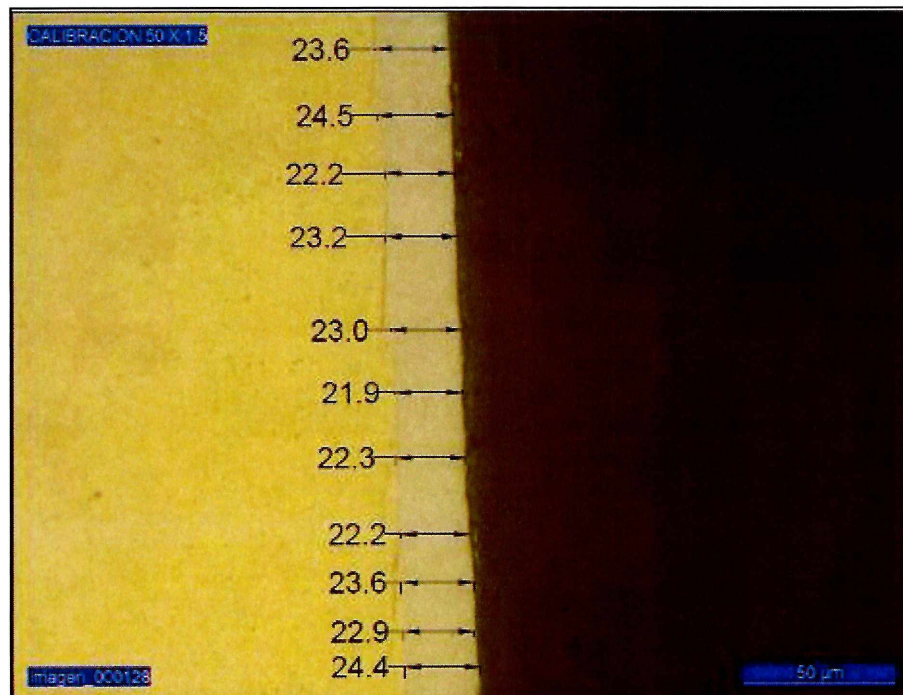


Figura 4.16– Muestra 25 –micrografía

4.4.4. Caracterización de la muestra M50

En las Figuras 4.17, 4.18 y 4.19 pueden observarse los resultados

obtenidos del análisis de la Muestra M50.

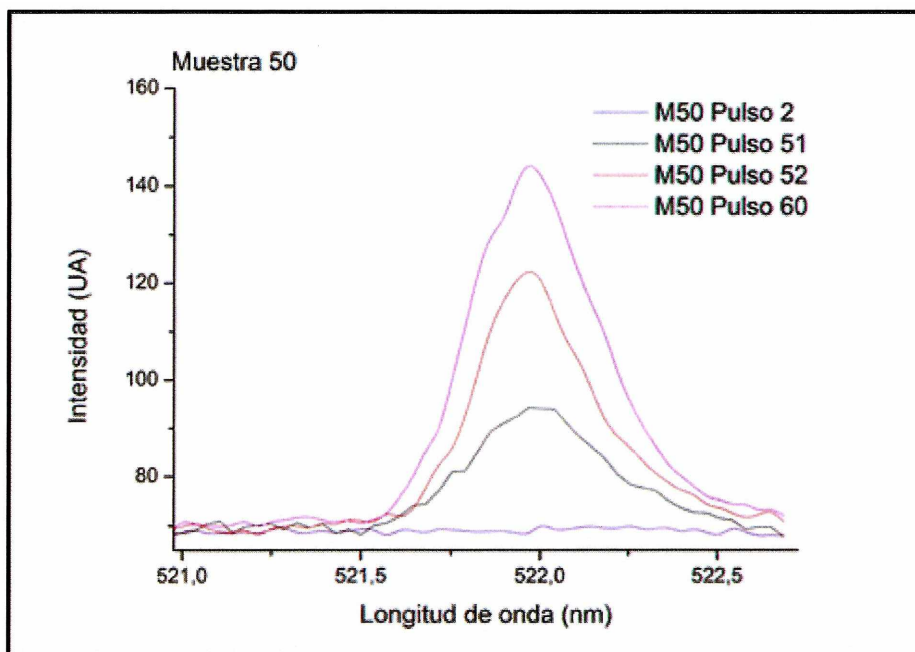


Figura 4.17 – Muestra 50 – Fluencia: 1,5 J/cm²

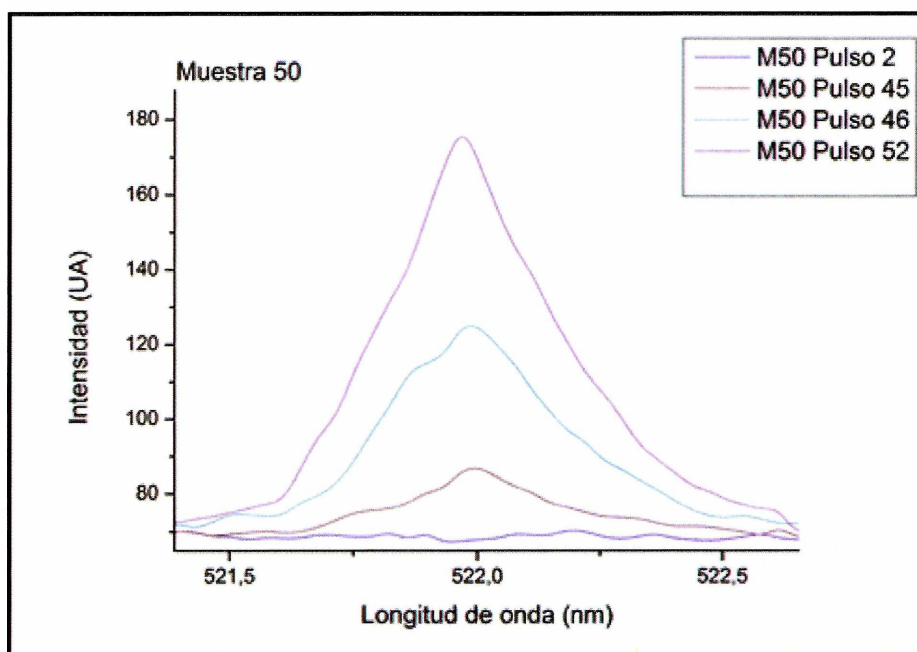


Figura 4.18– Muestra 50 –Fluencia: 3,8 J/cm²

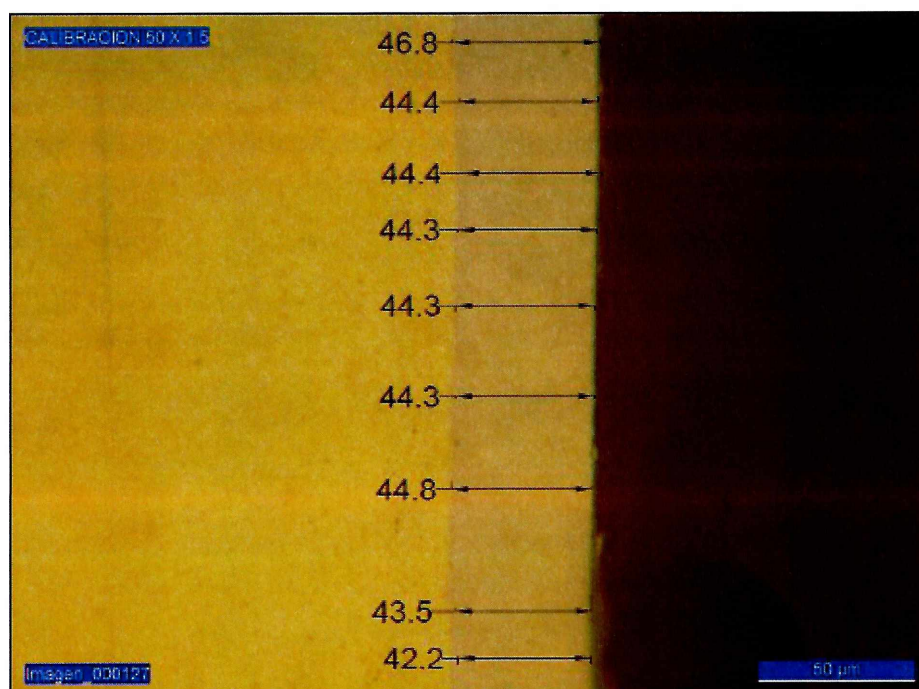


Figura 4.19– Muestra 50 - micrografía

En la *Tabla 4.1* se resume la información obtenida para cada una de las muestras.

Tabla 4.1 – Resumen de información obtenida

Muestra	Fluencia:1,5 J/cm ²	Fluencia:3,8 J/cm ²	Espesor medido por micrografía (µm)
	Numero de pulsos Requeridos para alcanzar el sustrato	Numero de pulsos Requeridos para alcanzar el sustrato	
M5	7 ± 1	5 ± 1	4,0 ± 0,5
M15	16 ± 1	14 ± 1	13,2 ± 1,5
M25	32 ± 2	23 ± 1	23,1 ± 1,3
M50	52 ± 3	46 ± 3	44,3 ± 2,0

4.5. Factor de extracción por pulso

Definiremos el factor de extracción por pulso como el espesor extraído por cada pulso incidente. Este factor se puede determinar como:

$$FEP = \frac{d(\text{espesor medido})}{P(\text{pulsos totales})} \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{pulso}} \right]$$

Ecuación 1

Este parámetro es dependiente de la composición del material sus propiedades ópticas, térmicas y termodinámicas, y de las condiciones de excitación empleadas, principalmente la fluencia [63]. A fin de optimizar el sistema para poder trabajar con láseres de la más baja energía posible, se decidió trabajar con fluencias que estén por encima del umbral de ablación, en la región lineal pero con valores cercanos a dicho umbral. El hecho de trabajar en energías cercanas al umbral y en una zona lineal hace que el FEP sea proporcional a la energía incidente y a su vez mejora la resolución de la técnica.

Para determinar los valores de FEP de las muestras patrón estudiadas se graficó el espesor medido de las muestras en función de la cantidad de pulsos que fueron necesarios hasta observar la línea del Cu, característica del sustrato de latón. Los resultados se muestran en las *Figura 4.20*.

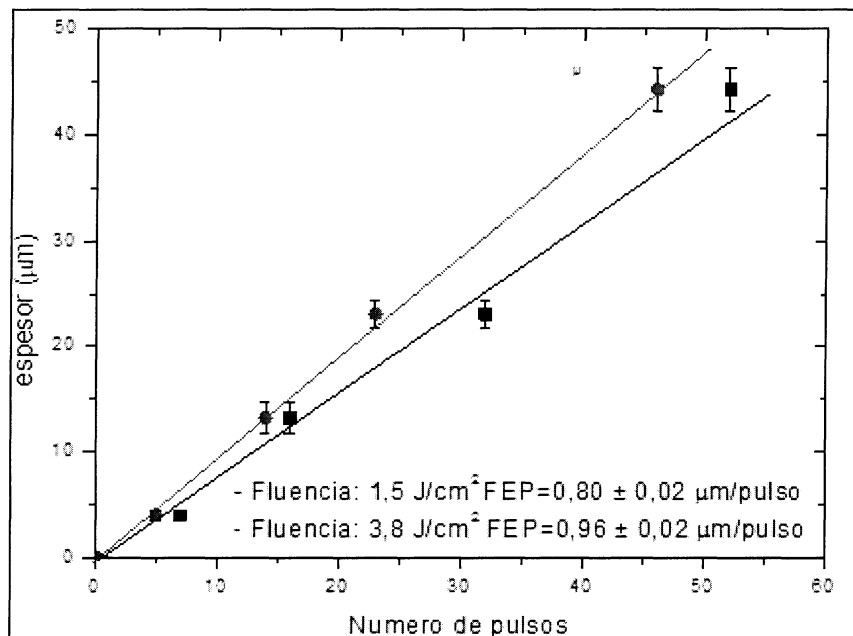
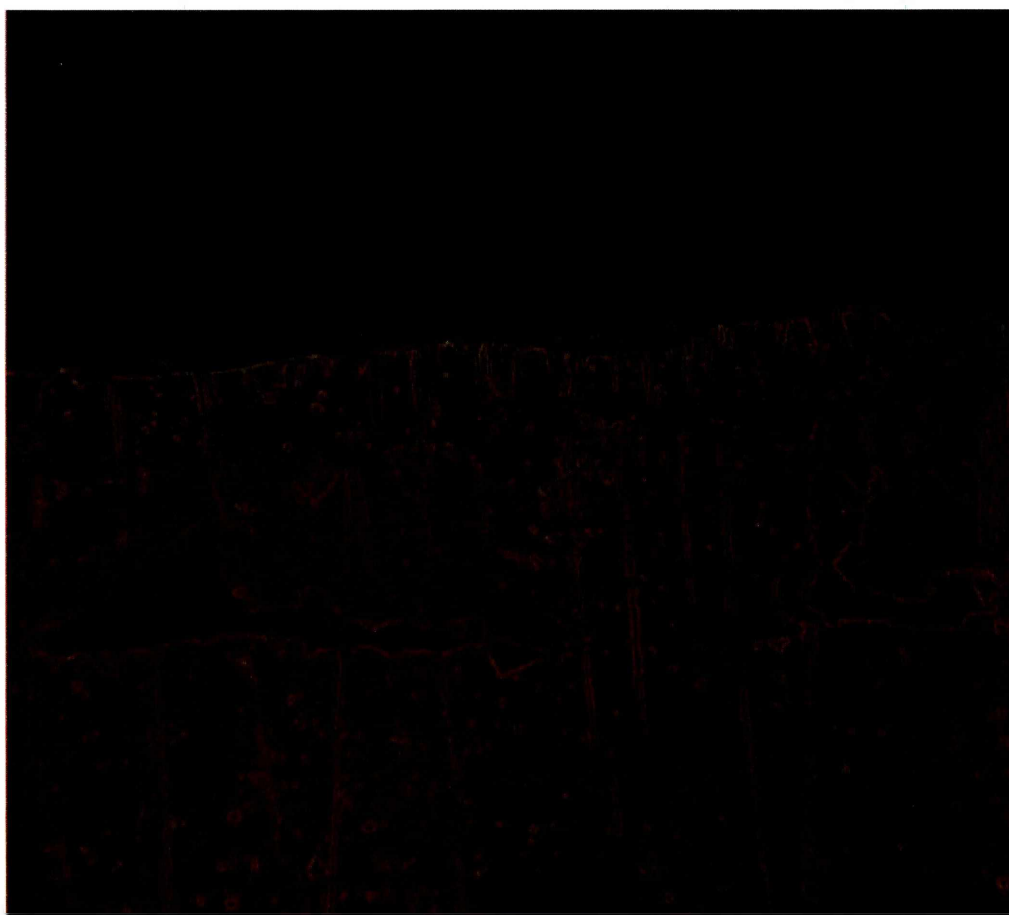


Figura 4.20 – Factor de extracción por pulso para fluencias de 1,5 J/cm² y de 3,8 J/cm²

El análisis del FEP para las muestras en cuestión se resume en la *Tabla 4.2*.

Tabla 4.2 – Tasa promedio de ablación

Fluencia J/cm ²	Factor de extracción por pulso (µm/pulso)
1,5	0,80± 0,02
3,8	0,96 ± 0,02



Capítulo 5

DETERMINACIÓN DE ESPEORES DE RECUBRIMIENTOS DE NI POR MICROABLACIÓN LÁSER

Utilizando los resultados del *Capítulo 4* y el factor de extracción obtenido con las muestras patrón se determinaron los espesores de las 3 muestras incógnitas utilizando microablación láser. Los resultados fueron contrastados con medidas de microscopía óptica.

En las *Figuras 5.1* y *5.2* se muestran las medidas realizadas en la muestra M1. En ellas se pueden ver los espectros obtenidos y la cantidad de pulsos que fueron necesarios hasta obtener la línea del Cu característica del latón. Esta medida fue realizada a dos fluencias distintas ($1,5 \text{ J/cm}^2$ y $3,8 \text{ J/cm}^2$).

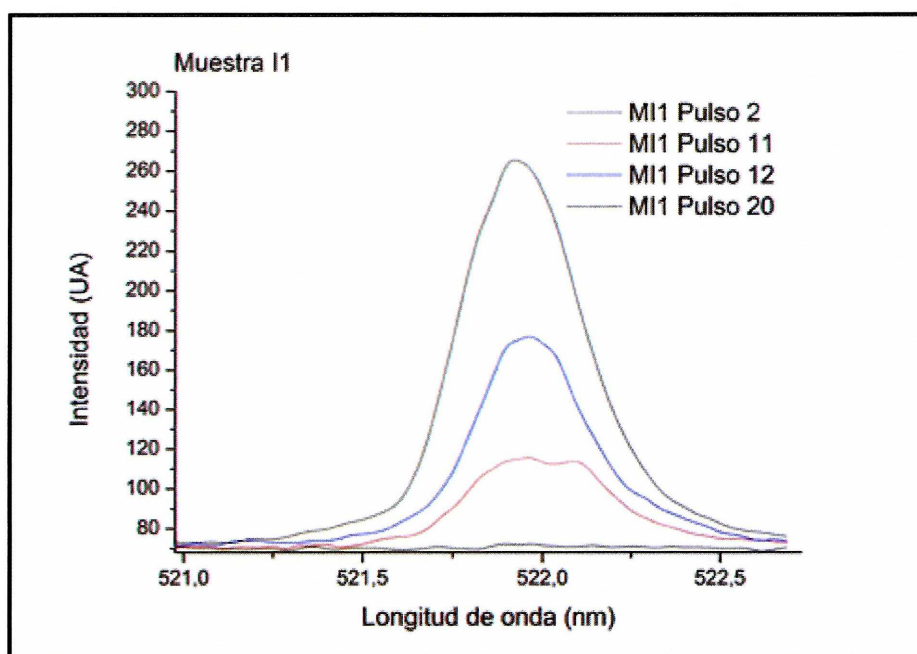


Figura 5.1– Muestra I1 – Fluencia: $1,5 \text{ J/cm}^2$

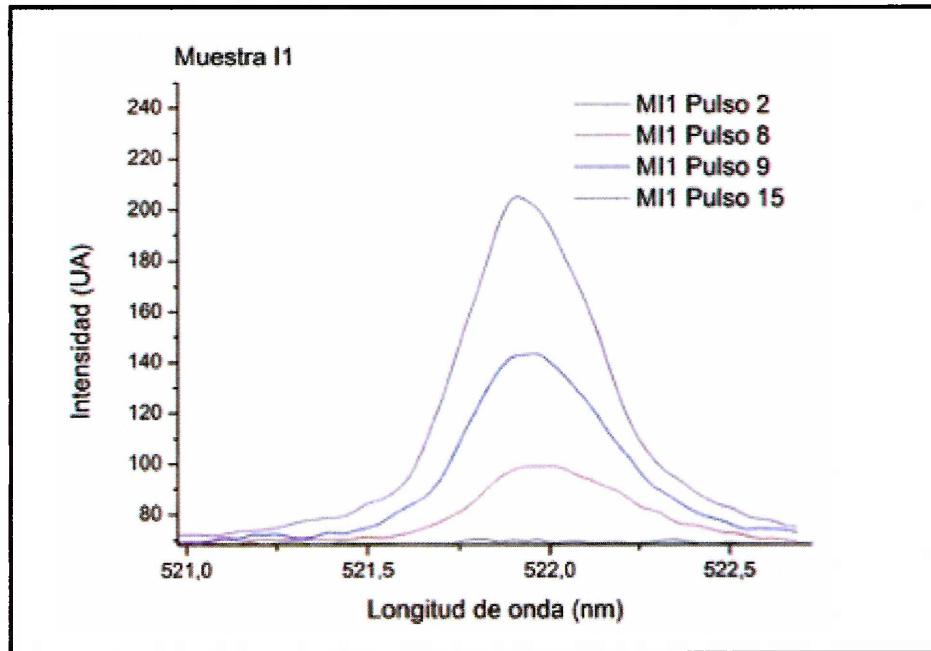


Figura 5.2– Muestra I1 – Fluencia: $3,8 \text{ J/cm}^2$

Similar procedimiento se realizó para obtener la cantidad de pulsos necesarios hasta alcanzar el sustrato de latón para las dos muestras incógnitas restantes I2 y I3. Dichos espectros pueden verse en las Figuras 5.3 y 5.4 (I2) y 5.5 y 5.6 (I3).

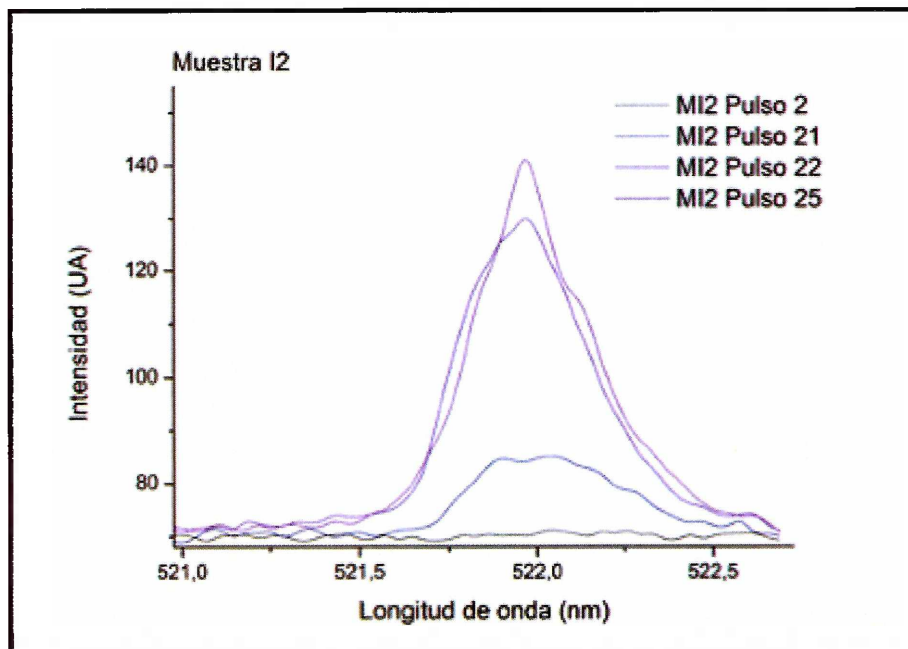


Figura 5.3 – Muestra I2 – Fluencia: $1,5 \text{ J/cm}^2$

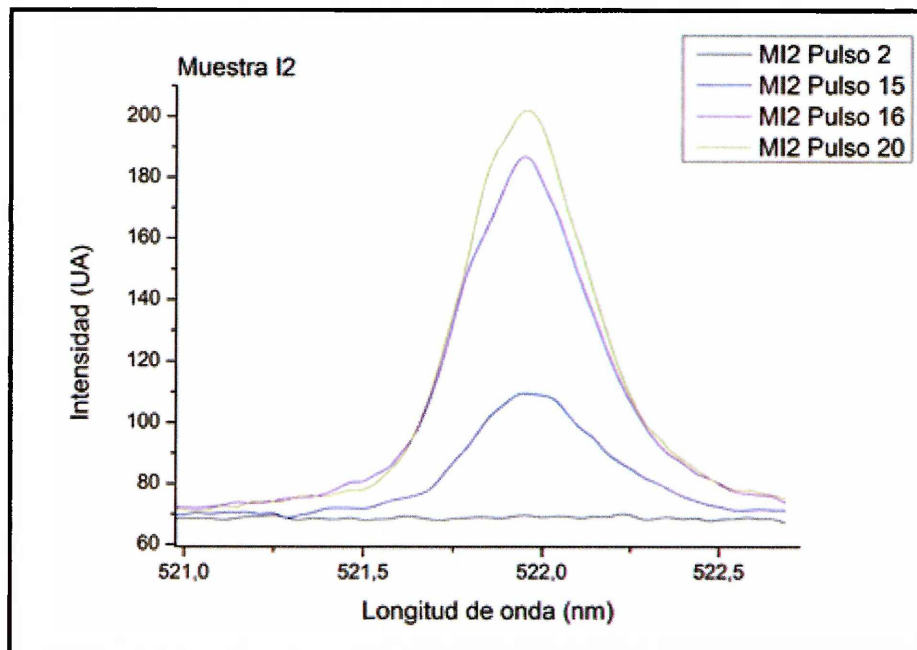


Figura 5.4 – Muestra I2 – Fluencia: $3,8 \text{ J/cm}^2$

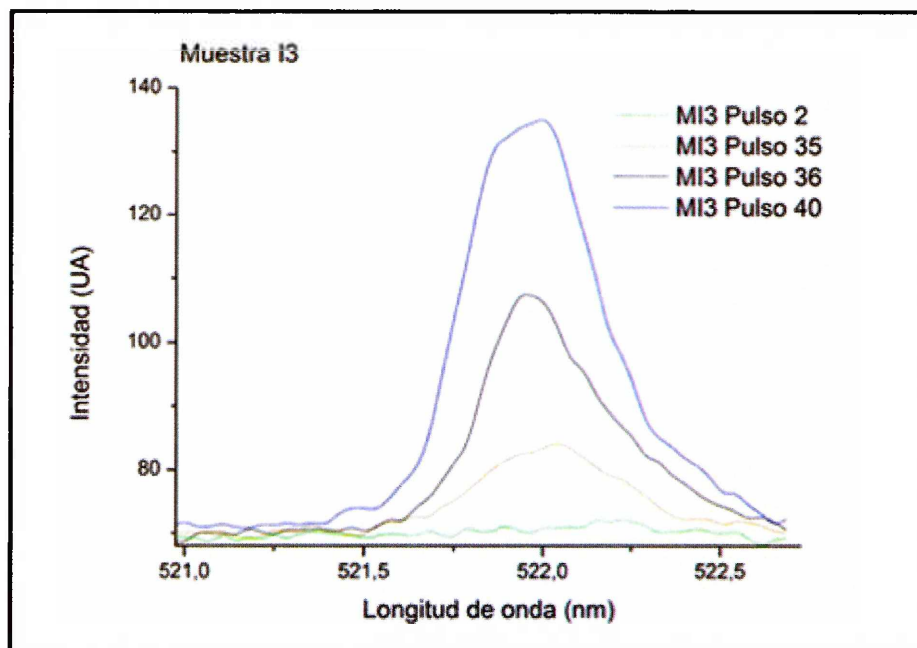


Figura 5.5 – Muestra I3 – Fluencia: $1,5 \text{ J/cm}^2$

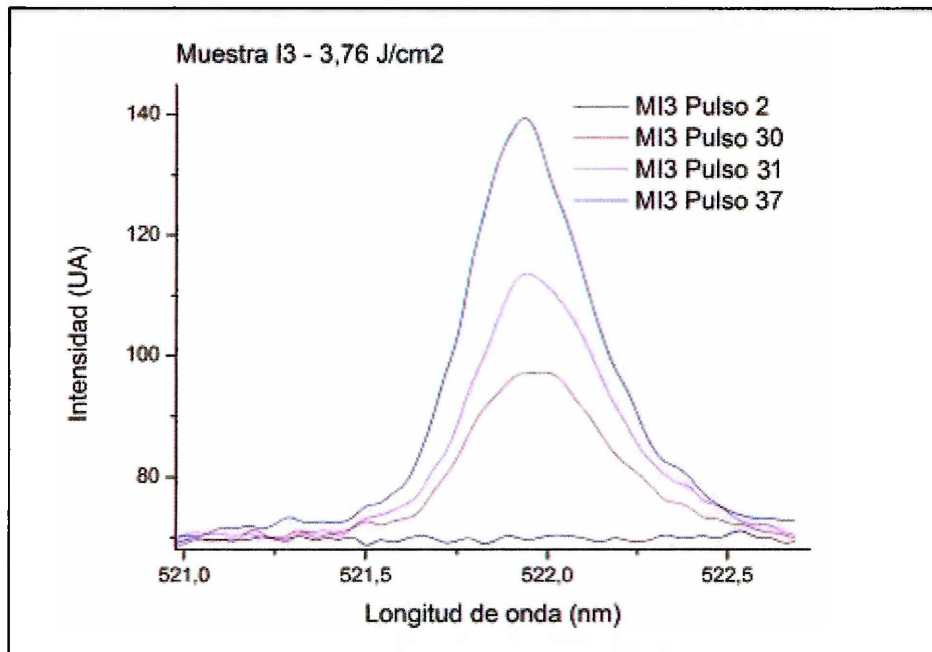


Figura 5.6 – Muestra I3 – Fluencia: 3,8 J/cm²

Utilizando los factores de extracción obtenidos en el *Capítulo 3* se determinaron los espesores de las muestras incógnitas. Los resultados se pueden ver en la *Tabla 5.1*.

Por otro lado para las tres muestras incógnitas se determinó el espesor por microscopía óptica con el objeto de contrastarlo con las medidas obtenidas por microablación láser. En las *Figuras 5.7, 5.8 y 5.9* se pueden ver las micrográficas obtenidas para cada muestra y los espesores determinados por este método.

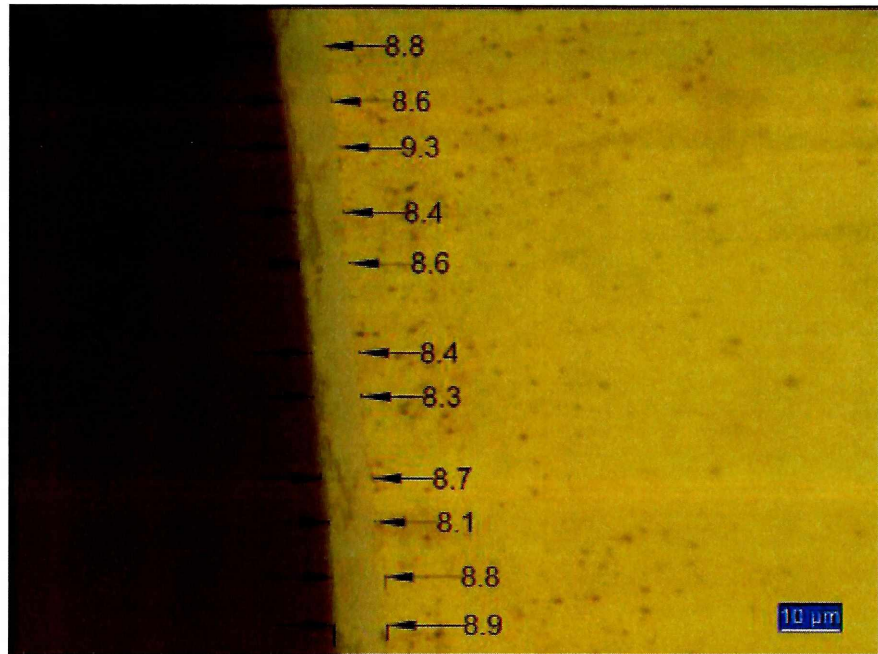


Figura 5.7 – Micrografía de la muestra I1

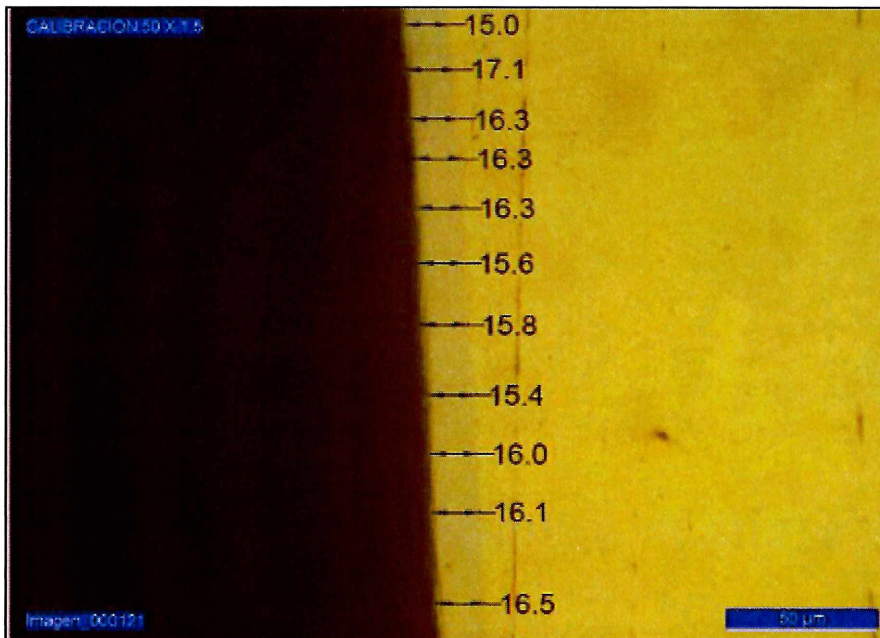


Figura 5.8 – Micrografía de la muestra I2

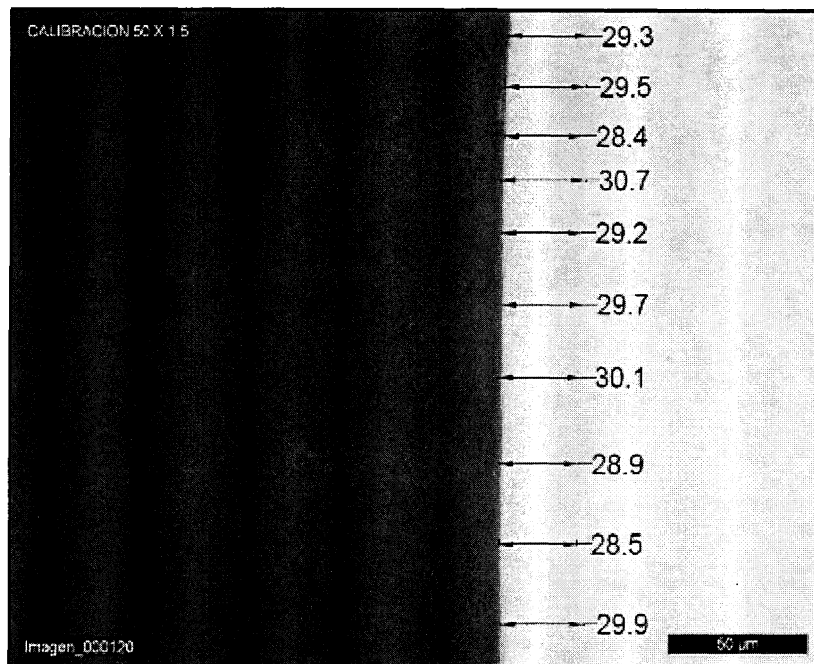


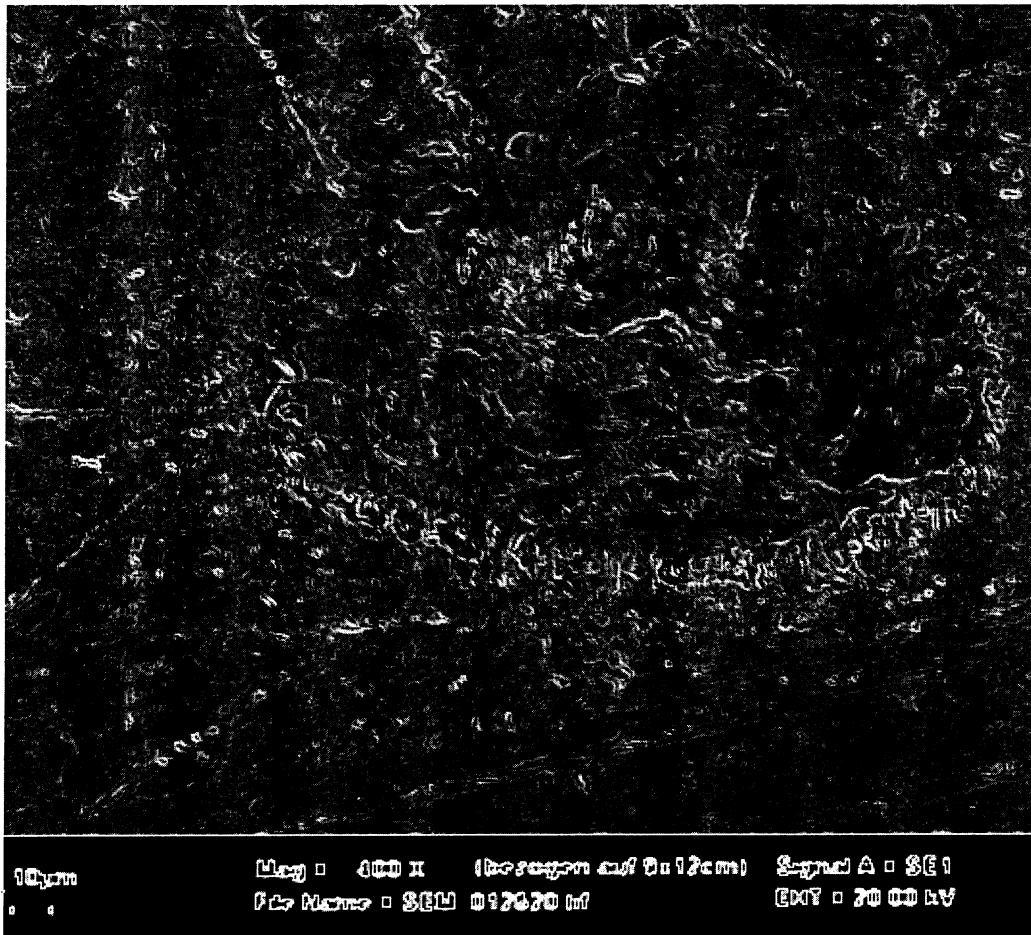
Figura 5.9 – Micrografía de la muestra I3

En la tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos y se comparan los valores de espesores determinados por microablación láser con los medidos por micrografía óptica.

	Fluencia:1,5 J/cm ²	Fluencia:3,8 J/cm ²			
Muestra	Número de pulsos Requeridos para alcanzar el sustrato	Número de pulsos Requeridos para alcanzar el sustrato	Espesor promedio calculado (μm)	Espesor medido por micrografía (μm)	Exactitud %
I1	11 ± 1		8,8 ± 1,0	8,7 ± 0,6	99
		9 ± 1	8,6 ± 1,1		99
I2	22 ± 2		17,6 ± 2,0	16 ± 1	90
		16 ± 1	15,4 ± 1,3		96
I3	36 ± 1		28,8 ± 1,5	29,4 ± 1,0	98
		30 ± 1	28,8 ± 1,6		98

Tabla 5.1– Resumen de resultados. La exactitud se calculó con la siguiente expresión

$$Exactitud = E\% = \left(1 - \frac{|M_1 - M_2|}{|M_2|} \right) * 100$$



Capítulo 6

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método sin contacto, basado en ablación láser y detección espectroscópica, para medir espesores de recubrimientos de Níquel en un rango entre 5 y 50 micrones de espesor. Para ello se realizó por un lado un análisis bibliográfico de la técnica LIBS. Se montó y desarrolló dicha técnica para esta aplicación y se estudió el funcionamiento de los equipos e instrumentos involucrados (láser, espectrómetro, detectores, etc.). Posteriormente se realizó un análisis cualitativo de la composición del sustrato (Latón) y del recubrimiento (Níquel), mediante el análisis de los espectros LIBS de dichos materiales. Dichos resultados fueron corroborados realizando un análisis químico convencional mediante la técnica EDS, tanto para el sustrato como para el recubrimiento. Por otro lado se determinó la fluencia umbral de ablación láser del recubrimiento de Ni, usando la técnica FIAL. Este resultado permitió determinar las fluencias láser de trabajo.

Se determinó el factor de extracción por pulso (FEP) del Ni a dos diferentes fluencias, realizando de esta manera la calibración del método. Para ello se determinó el espesor de cada una de las muestras mediante microscopía óptica y se midió la cantidad de pulsos necesarios para ablacionar los diferentes recubrimientos de Ni

Conocido el FEP se determinó el espesor de recubrimientos de muestras en las cuales este parámetro era desconocido. El valor obtenido se comparó con resultados obtenidos mediante microscopía.

De los resultados obtenidos se puede concluir que el método permite determinar espesores de recubrimiento de más de 5 μm y hasta 50 μm de espesor, con una resolución menor a 1 μm y con una exactitud del 97%. Además el método desarrollado en este trabajo no solamente puede medir el espesor de capas de recubrimiento sino que, adecuadamente calibrado puede dar la variación de la composición con la profundidad.

Si bien LIBS es una técnica microdestruktiva, la zona afectada en la muestra por la ablación láser es de dimensiones muy reducidas (menor de 300

µm de diámetro) lo cual en algunos casos resulta irrelevante y en otros casos resulta en una situación más riesgosa, por ejemplo en piezas que van a estar sometidas a ambientes corrosivos.

Finalmente se puede mencionar que, comparada con los métodos tradicionales, la técnica implementada tiene las siguientes ventajas: no requiere preparación de las muestras y los resultados pueden ser obtenidos en forma casi inmediata lo que permite su empleo para mediciones On-line en línea de producción. Por otro lado permite la posibilidad de análisis a distancia permitiendo controlar y medir piezas de difícil acceso como partes de equipos en uso o que posean superficies estructuradas como roscas con recubrimientos.

Agradecimientos

Deseo agradecer al Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp) y a su gente por permitirme realizar el trabajo final en sus laboratorios, ayudarme cuando fue necesario, por guiarme por un buen camino, por su tiempo y dedicación. A su vez quisiera agradecer al Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF) por permitirme realizar la preparación de las muestras en sus laboratorios, usar el microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido, esenciales para la realización del trabajo.

Referencias Bibliográficas

- [1] J.J. Allport, N.L. Brouwer, R.A. Kramer. Backscatter/transmission X-ray thickness gauge NDT International, Volume 20, Issue 4, August 1987, Pages 217–223
- [2] C. Scheuerlein, G. Arnau Izquierdo, N. Charras, L. R. Oberli and M. Taborelli. Thickness Measurement of Sn-Ag Hot Dip Coatings on Large Hadron Collider Superconducting Strands by Coulometry. The Electrochemical Society 0013-4651/2004/151(6)/E206/7/
- [3] N.M. Jennett, G. Aldrich-Smith¹ and A.S. Maxwell. Validated measurement of Young's modulus, Poisson ratio, and thickness for thin coatings by combining instrumented nano indentation and acoustical measurements. Journal of Materials Research / Volume 19 / Issue 01 / 2004, pp 143-148
- [4] W. Yin, A.J. Peyton. Thickness measurement of non-magnetic plates using multi-frequency eddy current sensors. NDT & E International, Volume 40, Issue 1, January 2007, Pages 43–48
- [5] B.K. Kang, S.D. Kim, J.S. Lee. Magnetic flux sensor for control of thick steel plates Sensors and Actuators A: Physical, Volume 65, Issues 2–3, 15 March 1998, Pages 203–208
- [6] T. R. Tuladhar, W. R. Paterson, N. Macleod, D. I. Wilson. Development of a novel non-contact proximity gauge for thickness measurement of soft deposits and its application in fouling studies. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 78, Issue 5, pages 935–947, October 2000
- [7] D. Bikiaris, I. Koutri, D. Alexiadis, A. Damtsios, G. Karagiannis. Real time and non-destructive analysis of tablet coating thickness using acoustic microscopy and infrared diffuse reflectance spectroscopy. International Journal of Pharmaceutics, Volume 438, Issues 1–2, 15 November 2012, Pages 33–44

- [8] Giacomo Perfetti, Elke Van de Castele, Bernd Rieger, Willem J. Wildeboer, Gabrie M.H. Meesters. X-ray micro tomography and image analysis as complementary methods for morphological characterization and coating thickness measurement of coated particles. *Advanced Powder Technology*, Volume 21, Issue 6, November 2010, Pages 663–675
- [9] A Piegari, E Masetti. Thin film thickness measurement: A comparison of various techniques. *Thin Solid Films* Volume 124, Issues 3–4, 22 February 1985, Pages 249–257
- [10] Annual Book of Standards ASTM B569. American Section of the International Association for Testing Materials.
- [11] Francis Reilly. XRF for film thickness measurement: Pros vs. cons of common configurations: Choosing a bench top or a hand-held X-ray fluorescence machine often boils down to user's specific needs. *Metal Finishing*, Volume 104, Issue 12, December 2006, Pages 20–24
- [12] F. Alvira (2006). Tesis de Doctorado: Espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. Buenos Aires.
- [13] Sitio: Opticsinfobase.org 20 de noviembre de 2012
- [14] Vadillo J. M, Laserna J. J., en *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) : fundamentals and applications*. Editado por: Miziolek, A. W., V. Palleschi, I. Schechter. (2006). Cambridge, UK; New York, Cambridge University Press.
- [15] H. Koebner (editor), *Industrial Applications of Lasers*, chapter 7 (Chichester: John Wiley, 1984).
- [16] C. J. Lorenzen, C. Carlhoff, U. Hahn and M. Jogwich, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992), 1029–1035.
- [17] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. J. H. Clark, and D. Anglos, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 56, 6, 905 (2001).

- [18] Sitio: <http://optics.org/news/3/8/6> – 22 de octubre de 2012
- [19] Sitio: www.sciencedirect.com 21 de noviembre de 2012
- [20] A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers and M. J. Ferris, *Appl.Spectrosc.*, 54 (2000), 331–340.
- [21] C. J. Lorenzen, C. Carlhoff, U. Hahn and M. Jogwich, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992), 1029–1035.
- [22] Cremers, D. A. and L. J. Radziemski (2006). Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, John Wiley & Sons.
- [23] <http://www.oceanoptics.com/> 4 de septiembre de 2012
- [24] *David W. Hahn, Nicolo Omenetto. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I and II: Review of Basic Diagnostics and Plasma– Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community.* Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Dept. of Chemistry Univ. of Florida. Gainesville, Florida. 2010
- [25] Daniel J O Orzi; Gabriel M Bilmes. *Identification and measurement of dirt composition of manufactured steel plates using laser-induced breakdown spectroscopy.* *Applied spectroscopy* 2004 ; 58 (12) : 1475 - 80.
- [26] F. C. Alvira, D. J. O. Orzi, and G. M. Bilmes. *Surface Treatment Analyses of Car Bearings by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.* Centro de Investigaciones Ópticas, (CONICET-CIC) (F.C.A., D. J. O. O., G.M.B.) and Universidad Nacional de La Plata (D. J. O. O., G.M.B.), Casilla de Correo 124, 1900, La Plata, Argentina
- [27] L. St-Onge U, M. Sabsabi. *Towards quantitative depth-profile analysis using laser-induced plasma spectroscopy: investigation of galvanized coatings on steel,* *Spectrochimica Acta Part B* 55 _2000. 299:308

- [28] Balzer, H.; Hölters, S.; Sturm, V.; Noll, R.; Anal. Bioanal. Chem. 2006, 385, 234.
- [29] 191. Balzer, H.; Hoehne, M.; Noll, R.; Sturm, V.; Anal. Bioanal. Chem. 2006, 385, 225.
- [30] H. Balzer, M. Hoehne, V. Sturm, R. Noll. Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy. SpectrochimicaActa Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 60, Issues 7–8, 31 August 2005, Pages 1172–1178
- [31] Alexander TAFTE, Dieter SCHAURICH, Friederike WERITZ, Gerd WILSCH. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Libs) in Civil Engineering*. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Germany
- [32] N. Carmona, M. Oujja, E. Rebollar, H. Römich, M. Castillejo. Analysis of corroded glasses by laser induced breakdown spectroscopy. SpectrochimicaActa Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 60, Issues 7–8, 31 August 2005, Pages 1155–1162.
- [33] G. Nicolas, M.P. Mateo, A. Yañez. The use of laser-induced plasma spectroscopy technique for the characterization of boiler tubes. Applied Surface Science, Volume 254, Issue 4, 15 December 2007, Pages 873–878.
- [34] P. Paris, M. Aints, M. Laan, M. Kiisk, J. Likonen, J. Kolehmainen, S. Tervakangas. Laser ablation of thin tungsten layers deposited on carbon substrate. Fusion Engineering and Design, Volume 84, Issues 7–11, June 2009, Pages 1465–1467.
- [35] George Asimellis, Aggelos Giannoudakos, and Michael Kompitsas. *Rapid, Automated Measurement of Layer Thicknesses on Steel Coin Blanks Using LIBS Depth-Profiling*. Faculty of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece

- [36] B. GencOztoprak, E. Akman, M.M. Hanon, M. Günes, S. Gümüş, E. Kacar, O. Gundogdu, M. Zeren, A. Demir. Laser welding of copper with stellite 6 powder and investigation using LIBS technique. *Optics & Laser Technology*, Volume 45, February 2013, Pages 748–755.
- [37] Mowery, M. D.; Sing, R.; Krisch, J.; Razaghi, A.; Béchard, S.; Reed, R. A.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2002, 28, 935.
- [38] Dockery, C. R.; Goode, S. R.; *Appl. Opt.* 2003, 42, 6153.
- [39] Loebe, K.; Uhl, A.; Lucht, H.; *Appl. Opt.* 2003, 42, 6166.
- [40] Bulajic, D.; Cristoforetti, G.; Corsi, M.; Hidalgo, M.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E.; Green, S.; Bates, D.; Steiger, A.; Fonseca, J.; Martins, J.; McKay, J.; Tozer, B.; Wells, D.; Wells, R.; Harith, M.A.; *Spectrochim. Acta, Part B* 2002, 57, 1181.
- [41] F. Eggert, J. Heckel, *Experim. Techn. d. Physck*, 34 (1986) 201
- [42] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, "Laser-induced breakdown spectrometry – applications for production control and quality assurance in the steel industry", *Spectrochim. Acta B*, vol. 56, pp. 637-649, 2001.
- [43] L.M. Cabalín, M.P. Mateo, J.J. Laserna, "Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation", *Spectrochim. Acta B*, vol. 59, pp. 567-575, 2004.
- [44] Vadillo J. M, Laserna J. J.. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications* Editado por: Miziolek, A. W., V. Palleschi, I. Schechter. (2006). Cambridge, UK; New York, Cambridge University Press.
- [45] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, "Laser-induced breakdown spectrometry – applications for production control and quality assurance in the steel industry", *Spectrochim. Acta B*, vol. 56, pp. 637-649, 2001.

- [46] L.M. Cabalín, M.P. Mateo, J.J. Laserna, "Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation", *Spectrochim. Acta B*, vol. 59, pp. 567-575, 2004.
- [47] H. J. Häkkänen and J. E. I. Korppi-Tommola, UV-laser plasma study of elemental distributions of paper coatings. *Appl. Spectrosc.*, 49 (1995), 1721–1728.
- [48] H. Häkkänen, J. Houni, S. Kaski, J.E.I. Korppi-Tommola. Analysis of paper by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 56, Issue 6, 29 June 2001, Pages 737–742
- [49] J. J. Laserna, F. Martín, S. Pots and M. Hidalgo, Método computarizado de análisis mediante espectroscopía de plasmas producidos por láser para el control de calidad de células solares. Spanish patent no. P9702565 (1997).
- [50] M. D. Romero and J. J. Laserna, A microanalytical study of aluminium diffusion in photovoltaic cells using imaging-mode laser induced breakdown spectrometry. *Spectrochim. Acta*, B 55 (2000), 1241–1248.
- [51] G. M. Bilmes, C. Freisztav, D. Schinca, and A. Orsetti, "Cleaning and characterization of objects of cultural value by laser ablation", (*SPIE-Int.Soc. Opt. Eng.*, 2005), p. 1.
- [52] Melessanaki, K.; Papadakis, V.; Balas, C.; Anglos, D.; *Spectrochim. Acta*, Part B 2001, 56, 2337.
- [53] Brysbaert, A.; Melessanaki, K.; Anglos, D.; *J. Archaeolog. Sci.* 2006, 33, 1095.
- [54] Klein, S.; Stratoudaki, T.; Zafropoulos, V.; Hildenhagen, J.; Dickmann, K.; Lehmkuhl, T.; *Appl. Phys. A* 1999, 69, 441
- [55] Klein, S.; Hildenhagen, J.; Dickmann, K.; Stratoudaki, T.; Zafropoulos, V.; *J. Cult. Heritage* 2000, 1, S287.

- [56] Colao, F.; Fantoni, R.; Lazic, V.; Morone, A.; Santagata, A.; Giardini, A.; Appl. Phys. A 2004, 79, 213.
- [57] P Maravelaki-Kalaitzaki, D Anglos, V Kilikoglou, V Zafirooulos. Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown Spectroscopy. SpectrochimicaActa Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 56, Issue 6, 29 June 2001, Pages 887–903.
- [58] Paula María Carmona-Quiroga, ItaiPanás ,Jan-Erik Svensson , Lars-GunnarJohansson , María Teresa Blanco-Varela , SagrarioMartínez-Ramírez .Protective performances of two anti-graffiti treatments towards sulfite and sulfate formation in SO2 polluted model environment.Applied Surface Science, Volume 257, Issue 3, 15 November 2010, Pages 852–856.
- [59] M.P. Mateo, V. Piñon, G. Nicolas. Vessel protective coating characterization by laser-induced plasma spectroscopy for quality control purposes. Surface and CoatingsTechnology, Volume 211, 25 October 2012, Pages 89–92
- [60] F. Eggert, J. Heckel, *Experim. Techn d. Physck*, 34 (1986) 201
- [61] F. C. Alvira,D. J. O. Orzi and G. M. Bilmes. *Surface Treatment Analyses of Car Bearings by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*.AppliedSpectroscopy 63 (2) 19198 (2009).
- [62] Sitio: <http://physics.nist.gov> – 10 de julio de 2012
- [63] M. P. Mateo, J. M. Vadillo, and J. J. Laserna, Journal of Analytical Atomic.Spectrometry 16, 11, 1317 (2001).

