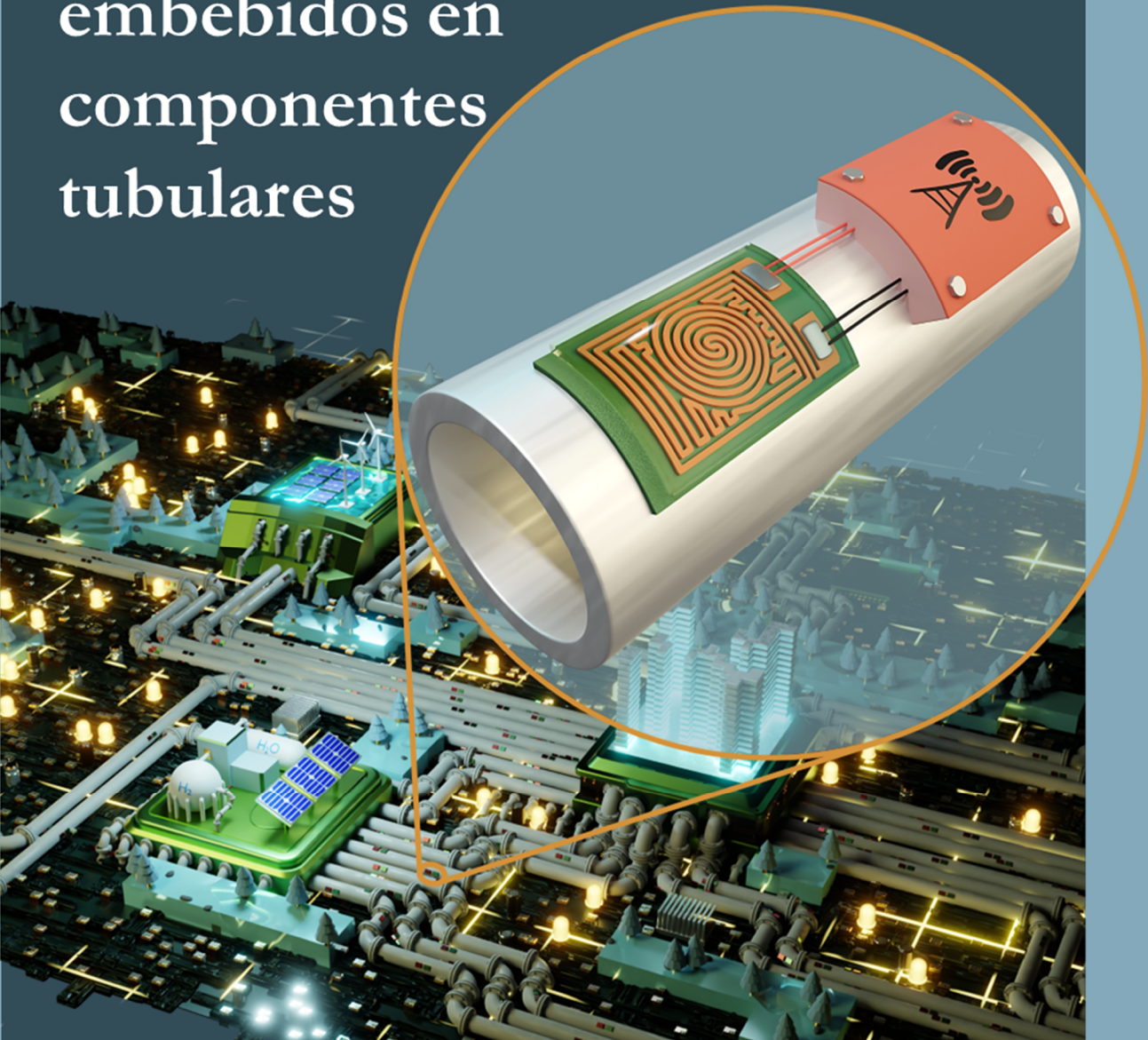




# Sensores basados en recubrimientos delgados embebidos en componentes tubulares



Aitor Bikarregi Iglesias

Tesis doctoral  
Enero 2024



Programa de doctorado:

**Ingeniería física**

Departamento:

**Física**

Sensores basados en recubrimientos delgados  
embebidos en componentes tubulares

Autor:

**Aitor Bikarregi Iglesias**

Directores:

**Santiago Domínguez Meister**

**Gabriel Alejandro López**



Enero 2024



*Nire gurasoei*



*Ikusi ta ikasi, ta ondo entzun*

*Iñaki B.*





# Agradecimientos

---

---

Bidaia amaitutear dagoenean idazten dodazan lerro hauek ibilitako bidez hausnartzera eramaten doztie, bai eta bidailagun izan dodazan horietaz ere. Haiengatik hurrengo lerroak.

*En primer lugar, querría agradecer a Alejandra y a Diego por haber confiado en mí para llevar a cabo esta aventura en Tubacex Innovación, y sobre todo por brindarme de la libertad de explorar y abrir nuevos caminos. Pero, por suerte, estos caminos no los he andado solo, y he tenido a mi lado a personas increíbles. Gracias a Raquel, por dedicarme tiempo; a Asier, por ayudarme a relativizar; a Arantxa, por alegrarme los días de escritura; a Pilar, Mario, Aitor, Mica y Pedro, por el día a día en la oficina; a Joaquín, por la ayuda en aquel comienzo.*

*Y es que qué importante acordarse de los comienzos. Por eso, no me olvidó tampoco de Bea y Victoria, a quienes les debo la formación y los consejos que ahora hace cinco años (desde aquel lejano TFM) empezaron a esculpir mi forma de trabajar. También a Nagore y al resto de “las chicas del laboratorio”, mujeres increíbles con quienes comencé mis andaduras en Tubacex. A Brenda, por acercarme a la química.*

*Hago extensible este agradecimiento a mis también compañeros de batalla del grupo de Ingeniería de Superficies de Tecnalia con quienes he compartido estos años. Gracias a Marta por aconsejarme durante este trabajo, y por poner a mi disposición a todo un equipo dispuesto a ayudarme y que me ha acogido como a uno más. Que hubiera sido de mí si no hubiese tenido a personas tan increíbles como Anastasia e Iñigo, de quienes no solo se te contagia la sonrisa, sino también las ganas de trabajar.*

*La calidad de este trabajo no hubiera sido posible sin la calidez de Santi. Gracias por dirigirme en esta aventura, por acompañarme desde el minuto uno con lo experimental hasta la última revisión de este documento, por todas las reuniones semanales (incluso en vacaciones y desde la piscina), por enseñarme gran parte de lo aprendido estos años, por quedarnos hasta las mil con los procesos de alúmina (cuasi rompiendo el toque de queda), por Blender, por los cafés de aquellas eternas tardes de laboratorio, por muchas anécdotas, por tranquilizarme cuando las cosas no salían y felicitarme tras cada logro. Me llevo muchas lecciones, pero, sobre todo, me llevo un amigo. ¡Gracias por todo maño!*

Hamar urteren ondoren, eta momentuz, amaituzet emoten dot Euskal Herriko Unibertsitatearekin egindako bidaia hau. Eta azken urte hauetan lan honen zuzendari ere izan den Gabrieli eskerrak eman nahi dizkiot errebisioetan emondako lan luze horiengatik, bai eta gomendio guztiengatik ere.

*En terreno más personal, agradecer a mis amigos por todo su apoyo. Muchos de ellos ya han sido mencionados, ya que he formado vínculos increíbles con gente increíble durante estos años. Bai eta nire kuadrillari ere, deskonexio une horiengatik. Y a todos aquellos que en algún momento me habéis preguntado, ¿cómo va esa Tesis?*

Eta azkenik etxekoei. Ez gauz izin giñen guztiok, baiña gauzen guztiok bagara. Osaba, izeko, lehengusin, eta etxekotzat zaituztedan guztioi, eskerrik asko! Amamari, etxeko ardure guztien jabe iziteagatik. Juleneri, egun goibelenak ere alaituteko gaitasune eukiteagatik. Baiña batez be gurasoei, jasandako heziketagatik, beti ondoan egoteagatik, eta bizitzan zeharreko sakrifizio guztiengatik, gaur egun dekodan bizitzaz gozatzea posible egin daurielako. Nire arrakasta danak zeuenak ere badirez. Eskerrik asko aita, eskerrik asko ama!

Zuoi danoi, eta aipatuak izin ez zarien guztioi, zera diotsuet: urte hauetako txarto esanak parkatu, eta ondo esanak gogoan hartu!

# Índice

---

---

<b><i>I. Introducción</i></b>	<b>1</b>
I.1 Motivación del trabajo	1
I.2 La monitorización en la industria	4
I.3 Sensores de capa fina	12
I.4 Objetivos	21
I.5 Metodología y estructura de la tesis	25
I.6 Bibliografía	27
<b><i>II. Técnicas experimentales</i></b>	<b>35</b>
II.1 Técnicas de síntesis de recubrimientos delgados	35
II.1.1 Deposición en fase vapor	37
II.1.1.1 Proceso de pulverización	38
II.1.1.2 Magnetron sputtering	42
II.1.1.3 Reactive Magnetron Sputtering	45
II.1.1.4 Fuentes de alimentación	46
II.1.1.5 Mecanismo de crecimiento del recubrimiento	49
II.1.1.6 Equipos de deposición de PVD	53
II.1.2 Deposición mediante disolución	55
II.1.2.1 Electroless Plating – Recubrimiento autocatalítico	57
II.1.2.2 Proceso de recubrimiento por sol-gel	69

II.1.3	Proyección térmica	74
II.1.4	Tipos y preparación de los sustratos	76
II.1.4.1	Testigos de silicio	76
II.1.4.2	Sustratos de acero inoxidable	77
<b>II.2</b>	<b>Técnicas de caracterización de las capas</b>	<b>80</b>
II.2.1	Microscopía óptica	80
II.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	81
II.2.2.1	Preparación metalográfica	84
II.2.3	Difracción de rayos X (XRD)	86
II.2.4	Perfilometría táctil o de contacto	87
<b>II.3</b>	<b>Técnicas de caracterización del sensor</b>	<b>90</b>
II.3.1	Calefacción del sensor	90
II.3.2	Medición de la temperatura	92
II.3.3	Medición de la resistencia eléctrica	97
II.3.4	Tipología de ensayos y procesamiento de datos	99
<b>II.4</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>102</b>
<b>III.</b>	<b><i>Desarrollo de la capa aislante</i></b>	<b>107</b>
<b>III.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>107</b>
III.1.1	Fundamentos físicos	108
III.1.2	Casuística	110
<b>III.2</b>	<b>Tubo de Tubacoat</b>	<b>112</b>
III.2.1	Acerca de Tubacoat	112
III.2.2	Preparación de la superficie	114
III.2.3	Estudio de adherencia de la capa sensora sobre la capa aislante	117
<b>III.3</b>	<b>Proyección térmica de alúmina</b>	<b>118</b>
III.3.1	Proceso de deposición	120
III.3.2	Validación del recubrimiento	122
<b>III.4</b>	<b>Deposición de cerámicas mediante sol-gel</b>	<b>123</b>
III.4.1	Síntesis y preparación del recubrimiento	124
III.4.2	Validación del recubrimiento	125
<b>III.5</b>	<b>Deposición de recubrimientos cerámicos mediante RMS</b>	<b>130</b>
III.5.1	Monocapa de alúmina	130
III.5.1.1	Tratamiento superficial de granallado	131
III.5.1.2	Tratamiento superficial mediante lijado y pulido	138
III.5.2	Multicapa de alúmina y nitruro de aluminio	142
III.5.3	Monocapa de óxido de silicio	145
<b>III.6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>149</b>
<b>III.7</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>151</b>

---

---

<b>IV.</b>	<b><i>Desarrollo de la capa sensora</i></b>	<b>153</b>
<b>IV.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>153</b>
IV.1.1	Selección de materiales	155
IV.1.2	Parámetros geométricos	159
<b>IV.2</b>	<b>Desarrollo del circuito sensor</b>	<b>160</b>
IV.2.1	Diseño del motivo del sensor	160
IV.2.2	Aplicación del patrón sobre tubo	162
IV.2.2.1	Pruebas preliminares	164
IV.2.2.1.1	Máscaras rígidas	164
IV.2.2.1.2	Máscaras flexibles	168
IV.2.2.2	Proceso de fresado químico	169
IV.2.2.2.1	Transferencia de tinta directa	170
IV.2.2.2.2	Transferencia de tinta mediante proceso térmico	171
IV.2.2.2.3	Transferencia de tinta mediante proceso químico	171
IV.2.2.3	Procesos fotolitográficos	172
IV.2.2.3.1	Lift-off	178
<b>IV.3</b>	<b>Síntesis del recubrimiento (material sensor)</b>	<b>180</b>
IV.3.1	Deposición física en fase vapor – Magnetron Sputtering	180
IV.3.1.1	Material sensor: cobre	181
IV.3.1.2	Material sensor: níquel y aluminio	188
IV.3.1.3	Capa de aleación de cobre y níquel	191
IV.3.2	Electroless Plating	193
IV.3.2.1	Proceso de síntesis	193
IV.3.2.2	Caracterización estructural	197
<b>IV.4</b>	<b>Conexión de los terminales</b>	<b>201</b>
<b>IV.5</b>	<b>Respuesta eléctrica</b>	<b>203</b>
IV.5.1	PVD-MS	204
IV.5.2	Electroless	207
IV.5.2.1	Cambios estructurales	210
<b>IV.6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>212</b>
<b>IV.7</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>214</b>
<b>V.</b>	<b><i>Desarrollo de la capa protectora</i></b>	<b>219</b>
<b>V.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>219</b>
<b>V.2</b>	<b>Sol-gel</b>	<b>221</b>
V.2.1	Condiciones de síntesis	222
V.2.2	Sensor de cobre	224
V.2.3	Sensor de níquel	229
V.2.4	Demostradores	231

---

<b>V.3</b>	<b>PVD-RMS</b>	<b>233</b>
V.3.1	Condiciones de síntesis	233
V.3.2	Sensores basados en cobre	235
V.3.3	Sensores basados en níquel	243
V.3.4	Sensores basados en aluminio	246
V.3.5	Sensor de la aleación de cobre y níquel	249
<b>V.4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>251</b>
<b>V.5</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>253</b>
<b>VI.</b>	<b><i>Captura de datos</i></b>	<b>257</b>
<b>VI.1</b>	<b>Unidad sensora</b>	<b>261</b>
VI.1.1	Medida del sensor	261
VI.1.2	Conversión de analógico a digital	262
VI.1.3	Esquema de conexiones	263
<b>VI.2</b>	<b>Procesamiento de datos</b>	<b>264</b>
VI.2.1	Placa de desarrollo	265
VI.2.2	Seguridad de la placa	267
<b>VI.3</b>	<b>Comunicación de datos</b>	<b>268</b>
<b>VI.4</b>	<b>Sistema de alimentación</b>	<b>270</b>
<b>VI.5</b>	<b>Prototipos</b>	<b>272</b>
<b>VI.6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>278</b>
<b>VI.7</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>279</b>
<b>VII.</b>	<b><i>Conclusiones</i></b>	<b>281</b>
<b>VII.1</b>	<b>Capa aislante</b>	<b>281</b>
<b>VII.2</b>	<b>Capa sensora</b>	<b>282</b>
<b>VII.3</b>	<b>Capa protectora</b>	<b>283</b>
<b>VII.4</b>	<b>Captura de datos</b>	<b>284</b>
<b>VIII.</b>	<b><i>Relación de contribuciones</i></b>	<b>285</b>
<b>VIII.1</b>	<b>Publicaciones</b>	<b>285</b>
<b>VIII.2</b>	<b>Solicitudes de patentes</b>	<b>286</b>
<b>VIII.3</b>	<b>Congresos</b>	<b>286</b>

# Índice de figuras

---

Figura I.1. Cronograma con las diferentes revoluciones industriales a lo largo de la historia. ....	2
Figura I.2. Concepto de <i>smart factory</i> [Madeinweb, Consultoría de Tecnología y Rendimiento Empresarial, 2022].....	3
Figura I.3. Incremento del número de publicaciones en los últimos veinte años en ScienceDirect con la temática “ <i>smart component factory monitorization</i> ”. ....	4
Figura I.4. Imagen de SEM en sección transversal de un chip 3D de silicio de 14 nm empaquetado mediante la tecnología <i>flip-chip</i> [Tordoff et al., 2020]. ....	5
Figura I.5. Termostato patentado por Warren S. Johnson [Johnson, 1883]. ....	7
Figura I.6. Ejemplos de monitorización estructural mediante la incorporación de sensores [Ferreira et al., 2022; Li et al., 2022].....	9
Figura I.7. Sistema de doble tubo para integrar la fibra óptica.....	10
Figura I.8. Imágenes de la patente de Herrero et al., 2021, donde se muestra el ensamblaje de la fibra en el interior del tubo.....	11
Figura I.9. Representación de los rangos de capa fina y gruesa con varios ejemplos. ....	12
Figura I.10. Ejemplos de piezas, componentes y fármacos con recubrimientos de capa fina.....	13
Figura I.11. Herramienta de torneado con termopares embebidos [J. Li et al., 2019].....	14
Figura I.12. Sensores de capa fina para la monitorización de la temperatura, tensión y flujo de calor. ....	15
Figura I.13. Matrices de sensores de temperatura [D’Aleo et al., 2015].....	16
Figura I.14. Esquema de los tipos de sensores de temperatura y los métodos para depositar material sensor sobre diferentes sustratos [Arman Kuzubasoglu y Kursun Bahadır, 2020]. ....	16

## Índice de figuras

---

Figura I.15. Microsensores flexibles para medir la temperatura en el interior de un PEMFC [C.-Y. Lee et al., 2011].	17
Figura I.16. Ejemplo de termistores de capa fina fabricados por Tewa Temperature Sensors.	18
Figura I.17. Ejemplos de termopares de capa fina fabricados por Omega Engineering.	19
Figura I.18. Ejemplo de RTD de capa fina fabricado por Littelfuse.	20
Figura I.19. Estructura multicapa del sensor RTD.	23
Figura I.20. Esquema de la estructura general de esta tesis.	25
Figura II.1. Clasificación de algunas de las técnicas de síntesis de recubrimientos.	36
Figura II.2. Rango de espesores y requerimiento de la temperatura del sustrato para algunas de las técnicas de síntesis de recubrimientos.	37
Figura II.3. Proceso de pulverización catódica.	38
Figura II.4. Cámara de vacío con los principales elementos previa la deposición.	39
Figura II.5. Ionización del gas de trabajo.	40
Figura II.6. Secuencia esquemática del proceso de deposición por <i>sputtering</i> .	41
Figura II.7. Obtención de un recubrimiento metálico mediante el proceso PVD – <i>Magnetron Sputtering</i> .	42
Figura II.8. Configuración balanceada de los imanes del magnetrón.	43
Figura II.9. Configuración desbalanceada de los imanes del magnetrón.	44
Figura II.10. Obtención de un recubrimiento del tipo óxido, nitruro o carburo, mediante el proceso PVD – <i>Reactive Magnetron Sputtering</i> .	45
Figura II.11. Señal alterna de voltaje.	47
Figura II.12. Señal de radiofrecuencia.	48
Figura II.13. Señal DC pulsada.	48
Figura II.14. Señal HiPIMS.	49
Figura II.15. Comparativa entre señales de DC, DC pulsada y HiPIMS.	49
Figura II.16. Proceso de nucleación de los átomos sobre el sustrato.	50
Figura II.17. Modelo de Volmer-Weber (isla).	51
Figura II.18. Modelo de Frank-van der Merwe (capa).	51
Figura II.19. Modelo de Stranski-Krastanov.	52
Figura II.20. Unidad de PVD CC800/8Plus.	53
Figura II.21. Unidad de PVD CC800HiPIMS.	54
Figura II.22. Proceso de electrodeposición de cobre puro.	55
Figura II.23. Proceso de revestimiento autocatalítico de cobre puro.	57
Figura II.24. Diferencias en la uniformidad del recubrimiento obtenido.	59



Figura II.25. Estructura general de un silano.....	61
Figura II.26. Activación de la superficie de la cerámica. ....	62
Figura II.27. Grupos funcionales del silano utilizado en este trabajo. ....	62
Figura II.28. Hidrólisis del grupo hidrolizables de la molécula APTS. ....	63
Figura II.29. Proceso de condensación del silano y su unión con la superficie del sustrato.....	63
Figura II.30. Unión covalente entre la superficie del sustrato y el silano.....	64
Figura II.31. Proceso de deposición del catalizador sobre la superficie funcional. ....	65
Figura II.32. Quelato complejo entre el EDTA y el ion de cobre. ....	66
Figura II.33. Proceso de deposición autocatalítica del cobre.....	67
Figura II.34. Complejo de hexaminoníquel formado por un ion de níquel y seis moléculas de amoniaco. ....	67
Figura II.35. Proceso de deposición autocatalítica del níquel.....	68
Figura II.36. Alternativas de fabricación para la técnica de sol-gel.....	69
Figura II.37. Procesos de hidrólisis y condensación en condición ácida. ....	70
Figura II.38. Procesos de hidrólisis y condensación en condición básica.....	71
Figura II.39. Condensación del “sol” sobre el sustrato metálico. ....	72
Figura II.40. Fabricación del recubrimiento por sol-gel.....	73
Figura II.41. Proyección térmica sobre sustrato plano. ....	74
Figura II.42. Clasificación de algunos tipos de procesos de proyección térmica.....	75
Figura II.43. Equipo de detonación de pulsos de alta frecuencia. ....	76
Figura II.44. Obleas de silicio monocristalino [Baños, 2022]. ....	77
Figura II.45. Esquema simplificado del proceso de granallado.....	78
Figura II.46. Esquema de las muestras de acero inoxidable con las que se ha trabajado. ....	78
Figura II.47. Microscopio óptico de la marca Leica, modelo DM 6000M. ....	80
Figura II.48. Esquema simplificado de un SEM.....	81
Figura II.49. Interacción del haz de electrones sobre la muestra.....	82
Figura II.50. Microscopio FESEM de la marca Zeiss Sigma.....	84
Figura II.51. Proceso de preparación de las secciones del sensor para su estudio. ....	85
Figura II.52. Esquema de la ley de Bragg. ....	86
Figura II.53. Esquema simplificado de un perfilómetro de contacto.....	87
Figura II.54. Reproducción del perfil de rugosidad con el paso del palpador. ....	88
Figura II.55. Perfil de rugosidad generado por el palpador. ....	88
Figura II.56. Banco de ensayos a medida para la caracterización de los sensores de temperatura. ..	90

## Índice de figuras

---

Figura II.57. Sistema de calefacción guiado por el controlador. ....	92
Figura II.58. Transferencia de calor de la superficie de la muestra hacia la punta del termopar. ....	93
Figura II.59. Espectro electromagnético. ....	94
Figura II.60. Cámara termográfica conectada al ordenador. ....	96
Figura II.61. Multímetro dispuesto con cuatro cables. ....	97
Figura II.62. Configuración de 2 hilos. ....	97
Figura II.63. Configuración de 3 hilos. ....	98
Figura II.64. Configuración de 4 hilos. ....	98
Figura II.65. Flujo de trabajo simplificado para el procesamiento de los datos del banco de ensayo. ....	100
Figura III.1. Ilustración de la capa aislante sobre tubo. ....	108
Figura III.2. Comportamiento eléctrico de los materiales según la teoría de bandas. ....	109
Figura III.3. Efecto de la capa aislante en la funcionalidad del sensor. Las flechas amarillas indican el paso de la corriente eléctrica. ....	111
Figura III.4. Imagen superior e imagen inferior izquierda: Tubacoat, tubo de acero recubierto con una capa cerámica por el exterior o el interior. Imagen inferior derecha: Tubos de Tubacoat en un intercambiador de calor. ....	113
Figura III.5. Evidencias de fallo por corrosión en un tubo real. ....	113
Figura III.6. Esquema simplificado del proceso de granallado sobre Tubacoat. ....	115
Figura III.7. Ejemplos de varios materiales de granalla [JOMAR]. ....	116
Figura III.8. Estudio de adhesión sobre Tubacoat. (1) Tratamiento superficial. (2) Pistas de cobre tras el ensayo de adhesión. (3) Resultados sobre las cintas adhesivas. ....	117
Figura III.9. Matriz de sensores sobre varilla de alúmina [Ahn et al., 2013]. ....	119
Figura III.10. Recubrimientos de alúmina obtenidos por proyección térmica de plasma y detonación [Shakhova et al., 2017]. ....	119
Figura III.11. Sensores RTD de platino sobre un alabe de una turbina recubierta con YSZ por proyección térmica [Gao et al., 2016]. ....	120
Figura III.12. Muestras de tubo recubiertas de alúmina por proyección térmica. ....	121
Figura III.13. Sensores fabricados sobre la alúmina de proyección térmica. ....	122
Figura III.14. Influencia del acabado superficial en la continuidad de la capa aislante. ....	123
Figura III.15. Acabados del recubrimiento obtenido mediante sol-gel. Tras deposición (izquierda), granallado F500 (centro), granallado F220 (derecha). ....	124
Figura III.16. Tubo enmascarado y tras la deposición de cobre (izquierda) y tubo tras retirar el enmascarado (derecha). ....	125
Figura III.17. Sectores de cobre sobre el acabado original del recubrimiento aislante por sol-gel (izquierda) y la tira de adhesivo tras retirarlo (derecha). ....	126

Figura III.18. Sectores de cobre sobre el acabado de F500 del recubrimiento aislante por sol-gel (izquierda) y la tira de adhesivo tras retirarlo (derecha).....	126
Figura III.19. Sectores de cobre sobre el acabado de F220 del recubrimiento aislante por sol-gel (izquierda) y la tira de adhesivo tras retirarlo (derecha).....	127
Figura III.20. Tubo con capa de sol-gel y secuencia de la preparación de la pastilla metalográfica pulida.....	128
Figura III.21. Imágenes de SEM correspondientes al recubrimiento sol-gel habiendo aplicado el acabado por granallado F500 sobre la capa aislante.....	128
Figura III.22. Análisis mediante SEM de la superficie del recubrimiento cerámico SGA001 por sol-gel con el acabado original.....	129
Figura III.23. Esquema de las estrategias llevadas a cabo para obtener una capa aislante por RMS.....	130
Figura III.24. Sensores de platino sobre sustrato plano de aleación base níquel, con capa intermedia de alúmina [Wang et al., 2016].....	131
Figura III.25. Tubos de acabado brillante y acabado mate, antes (izquierda) y después (derecha) de los tratamientos superficiales.....	132
Figura III.26. Caracterización de las rugosidades tras los tratamientos superficiales sobre tubo brillante mediante perfilometría de contacto.....	132
Figura III.27. Interior de la cámara de vacío durante la síntesis de la alúmina.....	135
Figura III.28. Fabricación de sectores de cobre sobre varios acabados superficiales de tubo recubierto con alúmina depositada por RMS.....	136
Figura III.29. Imágenes de SEM de las capas de alúmina y de cobre sobre tubo. Análisis en sección transversal (izquierda, detector de electrones retrodispersados) y en superficie (derecha, detector de electrones secundarios) de tubo mate con acabado F500.....	137
Figura III.30. Trozo de oblea de silicio con las capas de alúmina y cobre (izquierda) e imagen de SEM de la sección transversal de la misma (derecha, detector de secundarios).....	138
Figura III.31. Proceso de lijado y pulido de los tubos (izquierda), con su correspondiente caracterización de la rugosidad con un perfilómetro de contacto (derecha).....	139
Figura III.32. Tubos pulidos y aislados eléctricamente con alúmina y enmascarados antes de la deposición del cobre.....	140
Figura III.33. Imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal del tubo pulido con las capas de alúmina y cobre.....	141
Figura III.34. Imágenes de electrones retrodispersados de la superficie del tubo pulido con las capas de alúmina y cobre.....	141
Figura III.35. Esquema (izquierda) y sensor real (derecha) de platino sobre cinta flexible de Hastelloy [Shao et al., 2021].....	143
Figura III.36. Proceso de enmascarado (izquierda) y deposición del cobre sobre la multicapa aislante de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y AlN (derecha).....	144

## Índice de figuras

---

Figura III.37. Multicapa aislante formada por Al y una sucesión de $Al_2O_3$ con AlN sobre oblea. Izq.: Imagen de electrones secundarios. Dcha.: Análisis EDXS.....	145
Figura III.38. (a) Densidad de corriente de fuga representada frente a la intensidad de campo eléctrico para diferentes capas y multicapas fabricadas de $SiO_2$ y $Al_2O_3$ . (b) Ruptura del campo eléctrico para capas de $SiO_2$ y $Al_2O_3$ de 1, 2 y 3 $\mu m$ de espesor [Martínez-Perdiguero et al., 2015].....	146
Figura III.39. Sectores de aluminio sobre tubos de acero inoxidable aislados con $SiO_2$ .....	147
Figura III.40. Multicapa aislante de Si + $SiO_2$ con capa conductora de aluminio sobre Si.....	148
Figura III.41. Tubo con capa protectora de óxido de silicio (izquierda). Sensor de cobre sobre lo anterior (derecha). .....	148
Figura IV.1. Ilustración de la capa sensora sobre la capa aislante.....	154
Figura IV.2. Visualización de la cantidad de material que se puede adquirir por 1000 \$, a fecha de 2022, basada en Conte, 2022. ....	156
Figura IV.3. Evolución de la resistividad normalizada de varios metales en función de la temperatura. ....	157
Figura IV.4. Esquema del sensor plano con los parámetros geométricos de la capa sensora. A: Área en sección transversal. ....	159
Figura IV.5. Diseños de sensor con los que se ha trabajado. ....	161
Figura IV.6. Impresión de sensores en el interior de un elastómero [Muth et al., 2014]. ....	162
Figura IV.7. Proceso de impresión de material conductor sobre Tubacoat.....	163
Figura IV.8. Sensores basados en tinta de plata sobre Tubacoat (izq.) y cerámica por sol-gel (dcha.) .....	163
Figura IV.9. Proceso de enmascarado mediante máscara rígida y deposición de cobre.....	165
Figura IV.10. Máscara rígida donde se observa el problema de voladizo.....	166
Figura IV.11. Diseño de las máscaras complementarias. ....	166
Figura IV.12. Fabricación de sensor sobre tubo mediante máscaras rígidas. ....	167
Figura IV.13. Máscaras flexibles de poliamida con patrones horizontales y verticales.....	168
Figura IV.14. Fabricación del sensor mediante máscaras flexibles. ....	169
Figura IV.15. Proceso de enmascarado mediante tinta de rotulador y obtención del circuito sensor sobre chapa. ....	171
Figura IV.16. Transferencia del motivo impreso desde revista/catálogo (izquierda) a la superficie metálica (derecha). ....	172
Figura IV.17. Combinaciones de máscaras y fotorresistencias para obtener estructuras temporales. ....	173
Figura IV.18. Película fotosensible y acetatos a modo de máscaras. ....	174
Figura IV.19. Proceso de fabricación de la capa sensora por fotolitografía. ....	177
Figura IV.20. Máscaras positivas con varios diseños geométricos. ....	178

Figura IV.21. Proceso de fabricación de la capa sensora por <i>lift-off</i> .....	179
Figura IV.22. Izquierda: (a) diseño del sensor RTD y (b) sensor real de níquel. Derecha: Respuesta eléctrica del sensor durante la calibración [Turkani et al., 2020].....	181
Figura IV.23. Imágenes de electrones secundarios de la superficie y sección del cobre sobre oblea de silicio depositado en diferentes condiciones. ....	183
Figura IV.24. Difractogramas de rayos X de las muestras de cobre depositadas por <i>sputtering</i> en diferentes condiciones. Referencia del cobre PDF: 00-004-0836. ....	185
Figura IV.25. Imágenes de electrones secundarios del cobre depositado con diferentes condiciones, sobre trozos de tubo recubiertos con Tubacoat.....	186
Figura IV.26. Proceso real de síntesis del circuito sensor de cobre mediante fotolitografía convencional. ....	187
Figura IV.27. Proceso real de síntesis del circuito sensor de cobre mediante el proceso de <i>lift-off</i> . 188	
Figura IV.28. Imágenes de SEM de los recubrimientos de níquel y aluminio sobre obleas de silicio. ....	189
Figura IV.29. Difractograma de rayos X de las muestras de níquel y de aluminio, depositados por <i>magnetron sputtering</i> . Referencias del níquel PDF: 00-004-0850 y aluminio PDF: 01-085-1327. ....	190
Figura IV.30. Imágenes de electrones secundarios de la aleación de cobre y níquel depositada por <i>magnetron sputtering</i> . ....	192
Figura IV.31. Proceso de síntesis del circuito sensor de la aleación de cobre/níquel mediante fotolitografía convencional. ....	192
Figura IV.32. Izquierda: nanopartículas de platino sobre WO <sub>3</sub> tras la deposición durante 120s. Derecha: respuesta de la resistencia eléctrica de los sensores en presencia de hidrógeno [C. Zhang et al., 2013].....	193
Figura IV.33 Esquema del proceso de deposición de la capa sensora por <i>electroless</i> .....	194
Figura IV.34. Proceso real de fabricación de la capa sensora de cobre por <i>electroless</i> . ....	195
Figura IV.35. Evolución de la muestra durante la fabricación del circuito sensor de cobre por <i>electroless</i> .....	196
Figura IV.36. Sensor de níquel por <i>electroless</i> tras su fabricación.....	196
Figura IV.37. Difractograma de rayos X de los recubrimientos de cobre y níquel autocatalíticos. 197	
Figura IV.38: Imágenes de SEM de la superficie del sensor de cobre depositado mediante la técnica de revestimiento químico sobre tubo de Tubacoat.....	199
Figura IV.39: Imágenes de SEM de la superficie del sensor de níquel depositado mediante la técnica de revestimiento químico sobre tubo de Tubacoat.....	200
Figura IV.40. Conexiones no permanentes por presión. ....	201
Figura IV.41. Circuito de cobre con las soldaduras de los cables a los terminales mediante pasta epoxi.....	202
Figura IV.42. Pasta conductora epoxi para alta temperatura G6E-HTC.....	203

## Índice de figuras

---

Figura IV.43. Respuesta eléctrica del sensor TC_CuMS1 de cobre sin proteger, depositado por <i>magnetron sputtering</i> . .....	205
Figura IV.44. Respuesta eléctrica del sensor TC_NiMS1 de níquel sin proteger, siendo M0' y M1' dos ensayos o medidas consecutivas. ....	206
Figura IV.45. Respuesta eléctrica del sensor TC_AlMS1 de aluminio sin proteger, siendo M0' y M1' dos ensayos o medidas consecutivas. ....	207
Figura IV.46. Respuesta eléctrica del sensor TC_CuEL1 de cobre sin proteger, depositado por <i>electroless</i> , siendo M1 y M2 dos ensayos o medidas consecutivas. ....	208
Figura IV.47. Respuesta eléctrica del sensor TC_NiEL1 de níquel sin proteger, depositado por <i>electroless</i> , siendo M1, M2 y M3 tres ensayos o medidas consecutivas. ....	209
Figura IV.48. Imágenes de SEM de la superficie del sensor TC_CuEL1 de cobre ( <i>electroless</i> ) antes y después de los ensayos de caracterización eléctrica. ....	211
Figura IV.49. Imágenes de SEM de la superficie del sensor TC_NiEL1 de níquel ( <i>electroless</i> ) antes y después de los ensayos de caracterización eléctrica. ....	212
Figura V.1. Ilustración del sensor sobre tubo. ....	220
Figura V.2. Curvas de polarización potenciodinámica medidas sobre aluminio sin recubrir y con recubrimientos TMZ (basados en TEOS; MAPTMS, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano; y ZPT, circonio (IV) propóxido) en 0,1 N NaCl a diferentes pH. $dE/dt = 1$ mV/s. ....	221
Figura V.3. Proceso real de recubrimiento protector sobre muestras de tubos sensores. ....	223
Figura V.4. Caracterización del sensor TC_CuMS2_SG de cobre con las capas aislante (Tubacoat) y protectora (SiO <sub>2</sub> por sol-gel). Izquierda: Microscopio óptico. Derecha: SEM. ....	225
Figura V.5. Respuesta eléctrica del sensor TC_CuMS3_SG de cobre depositado por <i>magnetron sputtering</i> protegido con óxido de silicio (sol-gel). ....	225
Figura V.6. Pendiente de las curvas de calibración, resistencia a 20 °C y el valor de TCR para las medidas del sensor TC_CuMS3_SG de cobre depositado por <i>magnetron sputtering</i> protegido con óxido de silicio (sol-gel). ....	227
Figura V.7. Fenómeno de difusión entre el cobre y el SiO <sub>2</sub> (sol-gel). Izquierda: imagen de electrones retrodispersados de la muestra TC_CuMS3_SG. Derecha: Análisis composicional de las capas por EDXS. ....	228
Figura V.8. Sensores de cobre tras diferentes temperaturas de curado del sol-gel. Izquierda: TC_CuMS4_SG a 300 °C. Derecha: TC_CuMS5_SG a 450 °C. ....	229
Figura V.9. Respuesta eléctrica del sensor TC_NiMS1_SG de níquel depositado por <i>magnetron sputtering</i> protegido con sol-gel. M0' y M1' corresponden a los ensayos realizados sin protección, mientras que M0, M1 y M2 disponen de capa protectora. ....	229
Figura V.10. Caracterización transversal del sensor TC_NiMS1_SG de níquel ( <i>magnetron sputtering</i> ) con capa de óxido de silicio por sol-gel. ....	231
Figura V.11. Demostradores de sensores embebidos sobre tubos. ....	232
Figura V.12. Izquierda: imagen de SEM (detector de secundarios) de la sección transversal del recubrimiento de óxido de silicio por RMS. Derecha: análisis composicional de la capa por EDXS. ....	234

Figura V.13. Respuesta eléctrica (M0' y M1') del sensor de cobre TC_CuMS2_RMS depositado por <i>magnetron sputtering</i> y protegido por SiO <sub>2</sub> (RMS). .....	236
Figura V.14. Respuesta eléctrica del sensor de cobre TC_CuMS2_RMS depositado por <i>magnetron sputtering</i> y protegido por SiO <sub>2</sub> (RMS). M0' y M1': medidas con una capa protectora. M0 a M3: medidas tras la segunda capa protectora. ....	237
Figura V.15. Pendiente de las curvas de calibración, resistencia a 20 °C y el valor de TCR para las medidas del sensor TC_CuMS6_RMS, con cobre depositado por <i>magnetron sputtering</i> y protegido con óxido de silicio por RMS. ....	238
Figura V.16. Caracterización transversal del sensor TC_CuMS6_RMS de cobre (aplicado mediante <i>magnetron sputtering</i> ) protegido por SiO <sub>2</sub> (aplicado mediante RMS). ....	239
Figura V.17. Respuesta eléctrica del sensor de cobre TC_CuEL2_RMS, donde el cobre se ha depositado por <i>electroless</i> y el SiO <sub>2</sub> con <i>magnetron sputtering</i> . ....	241
Figura V.18. Caracterización transversal del sensor TC_CuEL2_RMS de cobre ( <i>electroless</i> ) con capa de SiO <sub>2</sub> (RMS). ....	242
Figura V.19. Respuesta eléctrica del sensor TC_NiMS2_RMS, con el níquel depositado por <i>magnetron sputtering</i> y el SiO <sub>2</sub> por RMS. ....	244
Figura V.20. Ensayo de estabilidad a alta temperatura del sensor TC_NiMS2_RMS de níquel depositado y protegido por <i>magnetron sputtering</i> . ....	245
Figura V.21. Caracterización transversal del sensor TC_NiMS2_RMS, con el níquel depositado por <i>magnetron sputtering</i> y el SiO <sub>2</sub> por RMS. ....	246
Figura V.22. Respuesta eléctrica del sensor TC_AIMS1_RMS de aluminio depositado por <i>magnetron sputtering</i> y protegido con SiO <sub>2</sub> mediante RMS. ....	247
Figura V.23. Caracterización transversal del sensor TC_AIMS1_RMS de aluminio ( <i>magnetron sputtering</i> ) con capa de SiO <sub>2</sub> (RMS). ....	248
Figura V.24. Respuesta eléctrica del sensor TC_CuNiMS1_RMS de cobre/níquel depositado y protegido por <i>magnetron sputtering</i> . ....	249
Figura V.25. Evolución del sensor TC_CuNiMS1_RMS antes (izquierda) y después (derecha) de la caracterización eléctrica. ....	250
Figura V.26. Imagen superior: evolución de la resistividad normalizada de varios metales y aleaciones de cobre/níquel en función de la temperatura [Ho et al., 1981]. Imagen inferior: ampliación de las aleaciones de cobre/níquel incluyendo las medidas normalizadas M1, M2 y M3 de la caracterización eléctrica del sensor TC_CuNiMS1_RMS. ....	251
Figura VI.1. Esquema del tubo sensor diseñado en este trabajo. ....	258
Figura VI.2. Arquitectura de una red de sensores inalámbrica o WSN. ....	259
Figura VI.3. Una WSN típica implementada para aplicaciones agrícolas [Mohinur Rahaman & Azharuddin, 2022]. ....	260
Figura VI.4. Divisor de tensiones en la configuración resistiva. ....	262
Figura VI.5. Convertidor ADS1115 de 16 bits. ....	263

## Índice de figuras

---

Figura VI.6. Conexión del sensor con el convertidor ADS1115 mediante la división de tensiones. .....	264
Figura VI.7. Placa de desarrollo Wemos D1 mini Pro. ....	266
Figura VI.8. Conexión de los pines de la placa de desarrollo Wemos D1 Mini Pro.....	266
Figura VI.9. Clasificación de los estándares de conexión inalámbrica según el alcance. Figura basada en Fahmy 2021. ....	269
Figura VI.10. Módulo TP4056 de carga de baterías.....	270
Figura VI.11. Esquema del nodo sensor en el modo de alimentación por batería y placa solar. ...	271
Figura VI.12. Esquema del nodo sensor en el modo de alimentación por micro USB.....	272
Figura VI.13. Montaje del nodo sensor alimentado por una batería, con el acople de una placa solar. .....	273
Figura VI.14. El nodo sensor, incluyendo al propio sensor, y el teléfono móvil que recoge la información de la medida. ....	274
Figura VI.15. Prototipo de nodo sensor compacto, alimentado vía conexión USB o enchufe. ....	274
Figura VI.16. Demostrador de tubo sensor con la electrónica integrada sobre tubo de dimensión grande.....	275
Figura VI.17. Proceso llevado a cabo para la fabricación del prototipo sensor sobre tubo grande. .....	277



# Índice de tablas

---

---

Tabla III.1. Propiedades de Tubacoat [Shabareesh, 2019].....	114
Tabla III.2. Tamaños de granos de abrasivo según norma FEPA 42-1:2006. ....	116
Tabla III.3. Resultado del estudio de adhesión.....	118
Tabla III.4. Principales parámetros de deposición de los recubrimientos por proyección térmica. .....	121
Tabla III.5. Mediciones de la rugosidad de los tubos brillante y mate en estado inicial y con los acabados de granallado de F500 y F220.....	133
Tabla III.6. Condiciones de síntesis de las capas de aluminio ( <i>underlayer</i> ) y alúmina.....	134
Tabla III.7. Mediciones de la rugosidad del tubo tras cada proceso de mejora de acabado superficial. .....	139
Tabla III.8. Condiciones de síntesis de las capas de aluminio ( <i>underlayer</i> ), alúmina (2 capas alternas) y nitruro de aluminio (2 capas alternas). ....	143
Tabla III.9. Condiciones de síntesis de las capas de silicio ( <i>underlayer</i> ) y óxido de silicio. ....	146
Tabla III.10. Tratamientos superficiales que son requeridos para obtener el aislamiento eléctrico y la adherencia de la capa sensora para cada tecnología de capa aislante.....	149
Tabla IV.1. Comparación cualitativa de propiedades de interés para sensorica de varios metales.	155
Tabla IV.2. Condiciones de síntesis de las capas de cobre por <i>magnetron sputtering</i> .....	182
Tabla IV.3. Tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados (D) del cobre según diferentes condiciones de síntesis.....	185
Tabla IV.4. Condiciones de síntesis de las capas de níquel y aluminio depositadas por <i>magnetron sputtering</i> . ....	188

## Índice de tablas

---

Tabla IV.5. Tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados ( <i>D</i> ) del níquel y del aluminio.	190
Tabla IV.6. Tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados ( <i>D</i> ) del cobre y níquel por <i>electroless</i> .	197
Tabla IV.7. Nomenclatura de las muestras caracterizadas eléctricamente previa la deposición de la capa protectora.	203
Tabla IV.8. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC_CuMS1. Modelo lineal 1: correspondiente a los tres primeros puntos estacionarios. Modelo lineal 2: teniendo en cuenta los cuatro puntos estacionarios.	205
Tabla IV.9. Parámetros de las regresiones cuadráticas de las medidas M0' y M1' del sensor TC_NiMS1.	206
Tabla IV.10. Parámetros de las regresiones lineales de las medidas M1 y M2 del sensor TC_CuEL1, realizadas con los tres primeros puntos estacionarios (por debajo de 150 °C).	208
Tabla IV.11. Parámetros de las regresiones cuadráticas de las medidas M1, M2 y M3 del sensor TC_NiEL1.	210
Tabla V.1. Nomenclatura de las muestras o sensores utilizadas durante el estudio de la capa protectora de SiO <sub>2</sub> sintetizada por sol-gel.	224
Tabla V.2. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC_CuMS3_SG para las tres medidas consecutivas M1, M2 y M3.	226
Tabla V.3. Parámetros de las regresiones lineales del sensor TC_NiMS1_SG. M0' y M1': capa sensora sin recubrimiento protector. M0, M1 y M2: capa sensora con recubrimiento protector por sol-gel.	230
Tabla V.4. Condiciones de síntesis de la capa de óxido de silicio.	234
Tabla V.5. Nomenclatura de las muestras o sensores utilizadas durante el estudio de la capa protectora de SiO <sub>2</sub> sintetizada por RMS.	235
Tabla V.6. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC_CuMS6_RMS para las medidas M0' y M1'.	236
Tabla V.7. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC_CuMS6_RMS para las medidas desde M0 a M3.	237
Tabla V.8. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC_CuEL2_RMS para las medidas M1 y M2 por debajo de 150°C.	241
Tabla V.9. Parámetros de las regresiones cuadráticas correspondientes al sensor TC_NiMS2_RMS para las medidas desde M1 a M3.	244
Tabla V.10. Media de las temperaturas y resistencias registradas durante los ensayos (M1 a M3) de 1 hora a 250 °C.	245
Tabla V.11. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC_AIMS1_RMS para las medidas desde M0 a M2.	247

# Acrónimos

---

---

<b>2D</b>	dos dimensiones
<b>3D</b>	tres dimensiones
<b>ADC</b>	<i>Analogic to Digital Converter</i>
<b>APTS</b>	(3-aminopropil) trimetoxisilano
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>BSE</b>	<i>backscattered electrons</i>
<b>CVD</b>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<b>DC</b>	<i>Direct Current</i>
<b>DIY</b>	<i>do it yourself</i>
<b>EDTA</b>	ácido etilendiaminotetraacético
<b>EDXS</b>	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
<b>FESEM</b>	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>
<b>HiPIMS</b>	<i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i>
<b>HVOF</b>	<i>High Velocity Oxygen Fuel</i>
<b>IEEE</b>	<i>Institute of Electrical and Electronics Engineers</i>
<b>IoT</b>	<i>Internet of Things</i>
<b>IR</b>	infrarrojo
<b>ISM</b>	<i>industrial, scientific, and medical</i>
<b>LCVD</b>	<i>Laser Chemical Vapor Deposition</i>
<b>LED</b>	<i>Light-Emitting Diode</i>
<b>LPCVD</b>	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
<b>MEMS</b>	<i>microelectromechanical systems</i>
<b>MF</b>	<i>Mid Frequency</i>

<b>MTES</b>	trietoximetilsilano
<b>NASA</b>	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
<b>NTC</b>	<i>Negative Temperature Coefficient</i>
<b>PCB</b>	<i>printed circuit board</i>
<b>PDMS</b>	polidimetilsiloxano
<b>PECVD</b>	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
<b>PEMFC</b>	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
<b>PET</b>	polietileno tereftalato
<b>PGA</b>	<i>Programmable Gain Amplifier</i>
<b>PI</b>	poliimida
<b>PID</b>	proporcional, integral y derivativo
<b>PTC</b>	<i>Positive Temperature Coefficient</i>
<b>PU</b>	poliuretano
<b>PVD</b>	<i>Physical Vapor Deposition</i>
<b>RF</b>	<i>Radio Frequency</i>
<b>RFID</b>	<i>Radio-frequency identification</i>
<b>RMS</b>	<i>reactive magnetron sputtering</i>
<b>RTD</b>	<i>Resistive Temperature Detector</i>
<b>SAM</b>	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
<b>SBC</b>	<i>Single Board Computer</i>
<b>SE</b>	<i>secondary electrons</i>
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscope</i>
<b>SHE</b>	<i>standard hydrogen electrode</i>
<b>TBC</b>	<i>Thermal Barrier Coating</i>
<b>TCR</b>	<i>Temperature Coefficient of Resistance</i>
<b>TEOS</b>	tetraetilortosilicato
<b>TGO</b>	<i>thermally grown oxide</i>
<b>UMTS</b>	<i>Universal Mobile Telecommunications System</i>
<b>UV</b>	ultravioleta
<b>UWB</b>	<i>ultra-wideband</i>
<b>Wi-Fi</b>	<i>Wireless Fidelity</i>
<b>WiMax</b>	<i>Worldwide Interoperability for Microwave Access)</i>
<b>WLAN</b>	<i>Wireless Local Area Network</i>
<b>WMAN</b>	<i>Wireless Metropolitan Area Network</i>
<b>WPAN</b>	<i>Wireless Personal Area Network</i>
<b>WRAN</b>	<i>Wireless Regional Area Network</i>
<b>WSN</b>	<i>Wireless Sensor Network</i>
<b>WWAN</b>	<i>Wireless Wide Area Network</i>
<b>XRD</b>	<i>X-Ray Diffraction</i>
<b>YSZ</b>	<i>yttria-stabilized zirconia</i>

# I. Introducción

---

---

## I.1 Motivación del trabajo

La industria se encuentra actualmente en un momento de transición y consolidación de una nueva etapa. Los antecedentes son la era de la Industria 3.0, iniciada por la tercera revolución industrial hace unos 50 años, que con la llegada de la informática e implementación de la electrónica comenzó a automatizar los procesos industriales (Figura I.1), aumentando por ello la eficiencia en términos de un incremento en el volumen de producción, así como una mayor repetitividad en la calidad del producto. Partiendo de este punto, con la introducción e implementación de campos como el internet de las cosas (IoT, del inglés *Internet of Things*), los sistemas ciber-físicos, la inteligencia artificial, la robótica, la nanotecnología o la computación cuántica, entre muchos otros [M. Lee et al., 2018] se está consiguiendo lo que se puede interpretar como una cuarta revolución industrial o la era de la Industria 4.0.

El término “cuarta revolución industrial” fue acuñado por el empresario y fundador del Foro Económico Mundial (*World Economic Forum*) Klaus Schwab [Schwab, 2015]. Aunque hoy día se siguen asimilando e implementado estos cambios, ya se habla de la necesidad de una versión mejorada de la Industria 4.0 que incluya los valores de sostenibilidad, resiliencia y, sobre todo, una visión social y una estrategia centrada en el desarrollo del ser humano: la quinta revolución industrial o la Industria 5.0 [Leng et al., 2022].

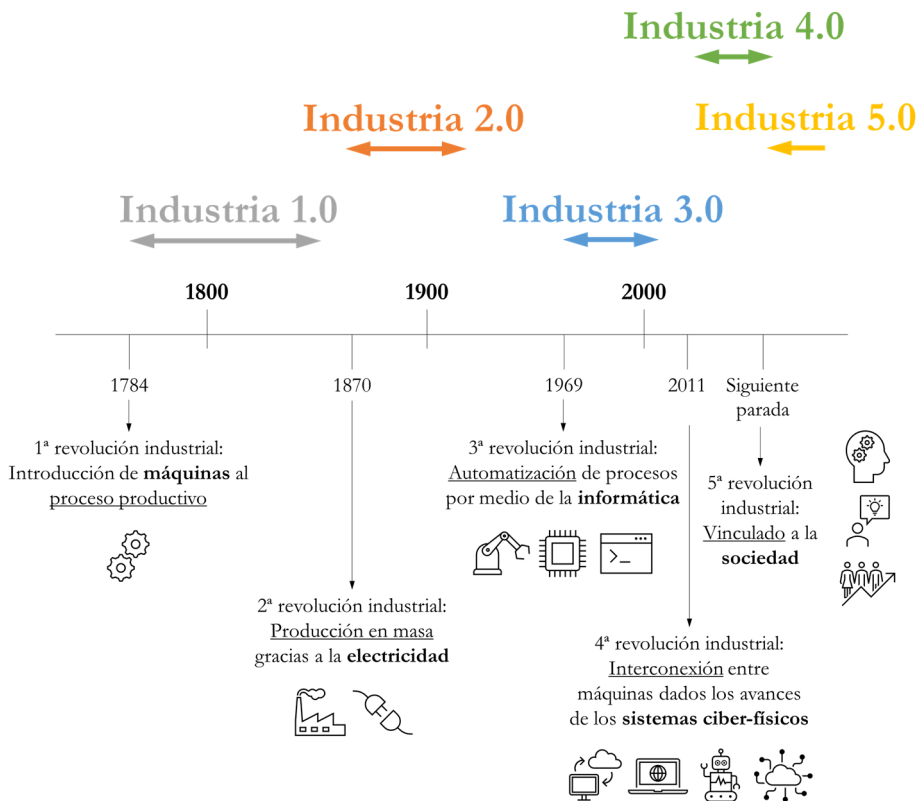


Figura I.1. Cronograma con las diferentes revoluciones industriales a lo largo de la historia.

Volviendo a la actualidad, la Industria 4.0 tiene como objetivo llevar a la fábrica al siguiente estadio de su evolución: la conocida como *smart factory*, un lugar donde la intervención del ser humano sea mínima gracias a la interconexión entre las tecnologías ya mencionadas (Figura I.2). Así, ayudadas de copias virtuales de la fábrica, se permite descentralizar la toma de decisiones y posibilita la comunicación y cooperación de máquinas y personas a lo largo de la cadena de valor. Gracias a esta interconectividad de los sistemas, máquinas y procesos, así como el uso de sensores y algoritmos computacionales avanzados, se provee a la fábrica de mantenimiento predictivo. La implementación de este concepto no solo evitaría accidentes o paradas de producción, si no que relajaría la ya tensa relación de dependencia entre distintas industrias y evitaría conflictos gubernamentales a escala mundial.



Figura I.2. Concepto de *smart factory* [Madeinweb, Consultoría de Tecnología y Rendimiento Empresarial, 2022].

En este contexto, la monitorización de la fábrica se perfila como uno de los ejes centrales de la estrategia de la *smart factory*. La monitorización a escala industrial se entiende como la actividad realizada de manera continua y regular de verificar las máquinas, equipos y procesos, con el fin de conocer su estado y detectar posibles anomalías de cara a realizar algún tipo de mantenimiento u optimización de procesos. En plena era de la digitalización, dicha verificación se realiza por medio de sensores acoplados a los componentes de las máquinas, o de los procesos en general, a lo largo de la fábrica.

Este conjunto de sensores colocados a lo largo de la fábrica, colectan una cantidad considerable de información del estado y evolución de los procesos. El correcto tratamiento e interpretación de esta información como datos de interés (*Big Data*) ha adquirido especial importancia estos últimos años. El uso de esta estrategia no solo permite conocer el estado actual de la fábrica, sino que también ayuda a prevenir problemas futuros. Por ello, cada vez más se trabaja en dotar de cierta “inteligencia” a los componentes, piezas o máquinas, de cara a recopilar y transmitir los datos de interés, ya sea en bruto o tratados ligeramente [Lenz et al., 2023]. La *smartización* de componentes está ganando cada vez más terreno, como muestra la Figura I.3, en la que se recoge el número de artículos científicos publicados durante los últimos veinte años con la temática “*smart component factory monitorization*” en la gran base de datos de ScienceDirect.

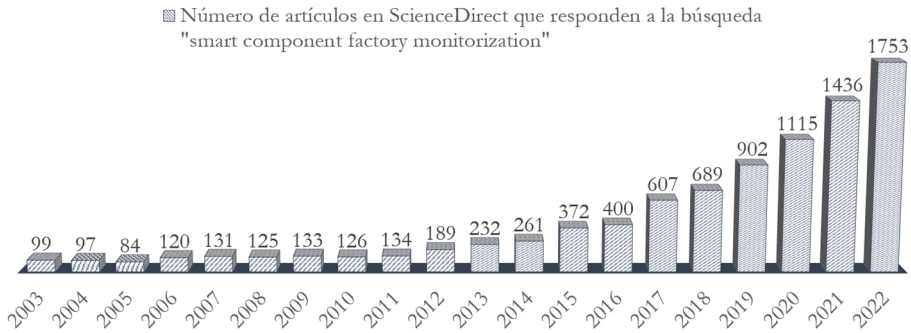


Figura I.3. Incremento del número de publicaciones en los últimos veinte años en ScienceDirect con la temática "*smart component factory monitorization*".

Aunque factores globales como la geopolítica, las relaciones internacionales o las alertas sanitarias impactan directamente en el crecimiento y evolución de algunas industrias o sectores, la realidad es que el desarrollo y producción de componentes electrónicos sigue creciendo año tras año, como por ejemplo, en países como Alemania, liderando en la actualidad el avance del sector electrónico en Europa [Hull, 2021]. En este contexto de interés mundial por la monitorización se enmarca esta tesis, la cual abordará la *smartización* de tubos de alto valor añadido para la monitorización de la temperatura.

## I.2 La monitorización en la industria

Kalsoom et al. (2020) determinaron que la *smart factory* se caracteriza por cuatro rasgos inteligentes: los sensores, que informan de cambios en el entorno; la interoperabilidad, flexibilizando protocolos gracias a la interconexión de los dispositivos; la integración, que permite la toma de decisiones por medio de la inteligencia artificial y la realidad virtual, que completa el esquema al facilitar un entorno virtual de la fábrica donde realizar simulaciones y predicciones.

En lo que respecta al sensor, éste es un dispositivo capaz de medir una magnitud en el medio gracias a que presenta una propiedad sensible a algún cambio de este. Dentro de este mercado, existen numerosos tipos de sensores, como pueden ser de luz (intensidad lumínica con fotodiodos, longitud de onda, etc.), de presencia o movimiento (mediante infrarrojos, ultrasonidos, etc.), de caudal o caudalímetros (electromagnéticos, de ultrasonido, etc.), químicos (de acidez, de gases, etc.), de



temperatura (termopares, termistores, etc.) o sensores de presión (galgas, piezoeléctricos, ópticos, etc.), entre otros muchos.

Por otro lado, el uso de nuevos materiales, la miniaturización, reducción de costes y consumo energético, ha derivado, al igual que otros sectores industriales previamente, en un crecimiento notable en las últimas décadas ofreciendo una gran diversidad tanto en las magnitudes monitorizadas, como en los tamaños y formatos para los sensores disponibles en el mercado. Un ejemplo de ello son los casi 37.000 productos relacionados con los sensores y sus accesorios que dispone en su catálogo la compañía Farnell, una distribuidora internacional de productos electrónicos.

En términos de miniaturización, la reducción de escala permite hablar cada vez más de microelectrónica/microsensores o, en casos de miniaturización extrema, de nanoelectrónica (Figura I.4, [Tordoff et al., 2020]). La ley de Moore (Gordon E. Moore, cofundador de Intel) establece que en un periodo aproximado de dos años el número de transistores en un microprocesador se duplica. Aunque esta observación lleva cumpliéndose desde la década de los 70, se prevé que en esta década llegue a un estado de saturación o estancamiento. Esto se debe al límite físico de la tecnología actual: al disponer más transistores por unidad de área en el circuito integrado y demandarles más potencia de cálculo (como frecuencias de trabajo mayores), el calor generado en él aumenta, aumentando también el riesgo de daños, y siendo muy difícil extraer ese calor con la velocidad que se requiere.

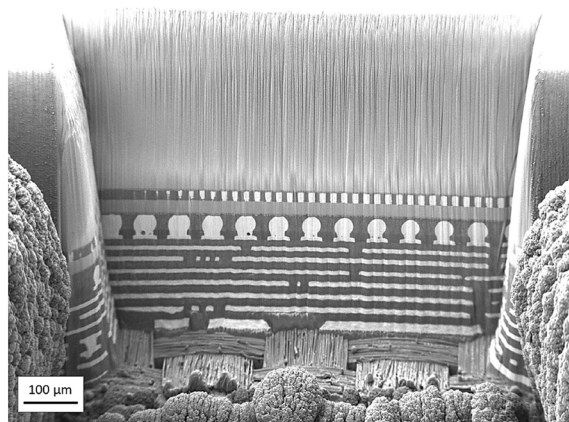


Figura I.4. Imagen de SEM en sección transversal de un chip 3D de silicio de 14 nm empaquetado mediante la tecnología *flip-chip* [Tordoff et al., 2020].

Aun así y debido a su reducido tamaño, estos dispositivos son más fáciles de integrar o embeber en los equipos. Esto permite un rápido despliegue y rápida adaptación de la electrónica en el entorno. Asimismo, se consigue disminuir el coste de fabricación dado el gran volumen en el que se pueden producir. En cuanto a prestaciones, o propiedades como precisión y sensibilidad, presentan una mejora al disminuir el tamaño de los sensores como consecuencia de un menor requerimiento en términos de alimentación eléctrica (con el consecuente incremento en la eficiencia energética del elemento o de la relación señal ruido) [Altawell, 2022; Kyeremateng et al., 2017].

Aunque la monitorización o captura de parámetros físicos se lleva estudiando desde la antigüedad, no es hasta la llegada del desarrollo tecnológico producido en el siglo XIX que se comienza a hablar de sensores: desde la invención del barómetro aneroide por Lucien Vidi en 1843 [Gieseler, 1889] hasta la creación de un termostato para regular la apertura de un sistema de calefacción por Warren S. Johnson en 1883 (Figura I.5) [Johnson, 1883].

En este marco científico-tecnológico, poco a poco, el interés por la sensorización y monitorización fue aumentando. Es en el siglo XX donde se incrementa el desarrollo de estos dispositivos, en parte gracias a vectores como el científico con el desarrollo de nuevas teorías que necesitaron ser validadas (relatividad especial, mecánica cuántica, etc.) y sectores como la automoción, la industria militar o la de defensa [Lau, 1979; Logothetis, 1975; Schlatter & Taylor, 1977].

(No Model.)

W. S. JOHNSON.  
ELECTRIC TELE-THERMOSCOPE.

No. 281,884.

Patented July 24, 1883.

*Fig. 1.*

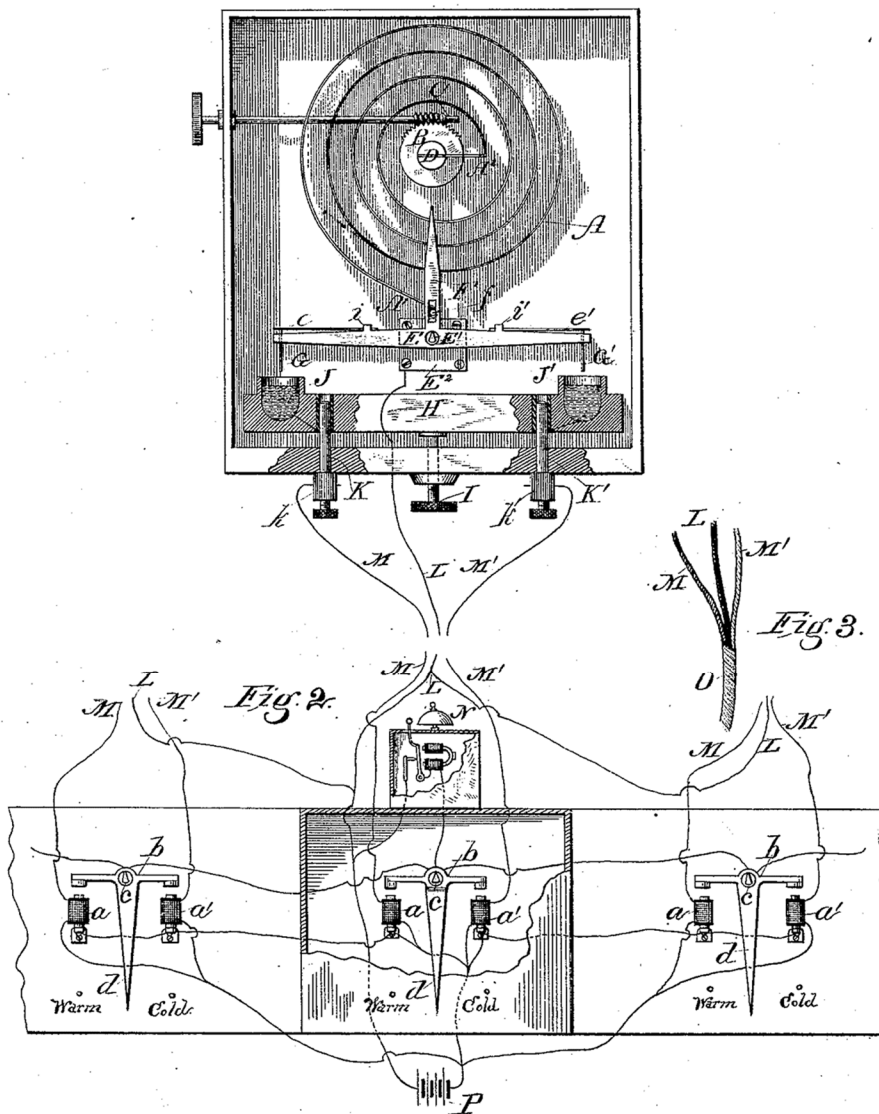


Figura I.5. Termostato patentado por Warren S. Johnson [Johnson, 1883].

Conceptos como la *smartización*, hacen que la utilización de sensores en el mundo industrial sea hoy en día una realidad en sectores tan diversos como el químico [Farhan Hussain et al., 2023], la generación de energía [Bhuiyan et al., 2021] o la alimentación [Javaid et al., 2022], donde los parámetros críticos tanto del proceso como de los equipos deben ser monitorizados durante gran parte del proceso productivo de manera exhaustiva.

En el caso de un componente industrial sensorizado, éste suele asociarse con dos elementos de naturaleza distinta (el componente y el sensor) conviviendo uno con el otro. La implementación de estos sensores suele entenderse como un añadido al componente y por norma general en una etapa posterior a la producción de ambos. Es decir, sensor y componentes son producidos por caminos específicos y convergen en el proceso de instalación. Sin embargo, existen aplicaciones en las que es interesante en términos de

- ahorro de etapas de producción,
- limitación de espacio,
- condiciones de contorno (fluidos críticos, temperaturas extremas, etc.), y
- mínima modificación geométrica del componente

el embebido de la sensórica en el propio producto. Es decir, la incorporación del sensor dentro del propio componente [Wang et al., 2022]. Las piezas de plástico o los composites son los candidatos preferidos a la hora de embeber electrónica, dado que esta se debe acometer mientras se da la fabricación del propio componente o pieza. Las bajas temperaturas de fabricación o las diferentes intercaras creadas durante la fabricación de este tipo de piezas facilitan la incorporación de elementos adicionales de monitorización.

Estudios como el de Ferreira et al., 2022, presentan diferentes métodos para monitorizar la salud estructural en ingeniería civil con sensores embebidos. En la misma línea, Li et al., 2022, muestran ensayos de presión mediante la incorporación de fibra óptica en un tubo de cemento, con un cilindro de acero en su interior y cables pretensores en su exterior (Figura I.6).

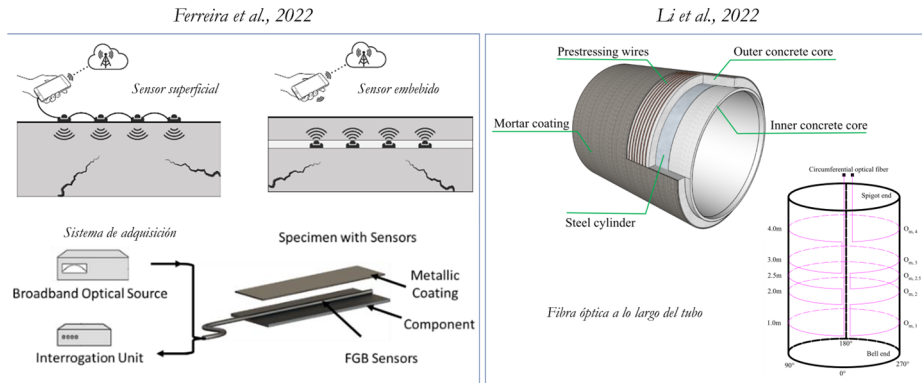


Figura I.6. Ejemplos de monitorización estructural mediante la incorporación de sensores [Ferreira et al., 2022; Li et al., 2022].

En el caso específico del uso de fibra óptica como elemento sensor, su incorporación en elementos o piezas de naturaleza heterogénea es muy interesante, dado que se trata de una tecnología suficientemente madura, que no requiere de alimentación eléctrica, es de alta durabilidad, tiene capacidad de distribución y es fácil de desplegar: basta con colocar la fibra a lo largo de la pieza a monitorizar y utilizar un interrogador en el exterior para adquirir la información.

Sin embargo, ha de tenerse en cuenta la necesidad tanto de láseres específicos como de la multiplexación de señales. Además, para componentes o piezas de carácter homogéneo sin ninguna intercara o discontinuidad en su interior, que además se fabriquen a altas temperaturas o presiones, el despliegue de fibra se complica. También hay que tener en cuenta que la fibra incorporada en la pieza puede dañarse y, en consecuencia, deteriorarse durante un proceso de fabricación con condiciones exigentes (afectando posiblemente a las características finales de la propia pieza).

Un ejemplo en el que el proceso de embebido de sensor es crítico, y en el que se ha centrado el trabajo de esta tesis, es el producto de alto valor añadido fabricado y distribuido por el grupo Tubacex: tubo de acero inoxidable sin soldadura. Este tipo de tubo es fabricado mediante un proceso multietapa en el cual están implicadas altas temperaturas y presiones, además de requerir tratamientos térmicos, así como tratamientos de acabado superficial (tanto mecánicos como químicos). Se trata de una pieza robusta, que dependiendo de la aplicación a la que va destinada, ha de cumplir con estrictos parámetros de resistencia mecánica, térmica y química. Por ello, cualquier tipo de alteración en su

estructura que pueda suponer una discontinuidad en sus propiedades, está limitada.

En este caso, la integración de fibra óptica como elemento sensor ha de producirse tras la fabricación del tubo, evitando cualquier tipo de modificación que merme sus propiedades. Por ejemplo, una opción podría ser la utilización de un sistema “doble tubo” en la cual uno de los tubos llevase incorporada la fibra en una ranura, como se puede observar en la Figura I.7.

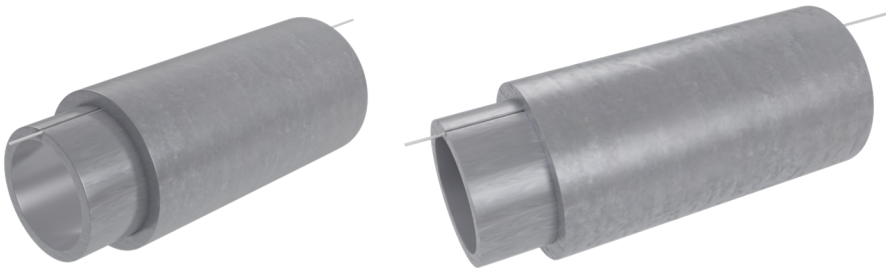


Figura I.7. Sistema de doble tubo para integrar la fibra óptica.

Otra opción sería la integración de la fibra mediante algún tipo de soporte sobre el tubo. Paralelamente al desarrollo de sensores que se presentan en esta tesis, se ha trabajado en un montaje o ensamblaje de fibra óptica mediante soportes sobre tubo de acero inoxidable, recogiendo la novedad en la solicitud de patente “*Assembly for monitoring the temperature and strain of a pipe*” [Herrero et al., 2021] (Montaje para monitoreo de temperatura y deformación de una tubería).

La Figura I.8 muestra algunas de las imágenes extraídas de la patente, en las que se ven dos configuraciones posibles: una muestra un soporte para la fibra con forma de medialuna en la que la fibra se aloja en una ranura o canal; la otra configuración vendría a ser una extrapolación de lo anterior al multiplicar ese concepto en toda la superficie interior, considerándose en este caso como una camisa o soporte interior. Además, se ha trabajado en el pegado de soportes hechos tanto de teflón como de material cerámico, y en el estudio de su influencia en la aparición de fenómenos de corrosión mediante ensayos de *crevice* o intersticial (ASTM G48 método B). Finalmente, se ha montado un prototipo con un interrogador.

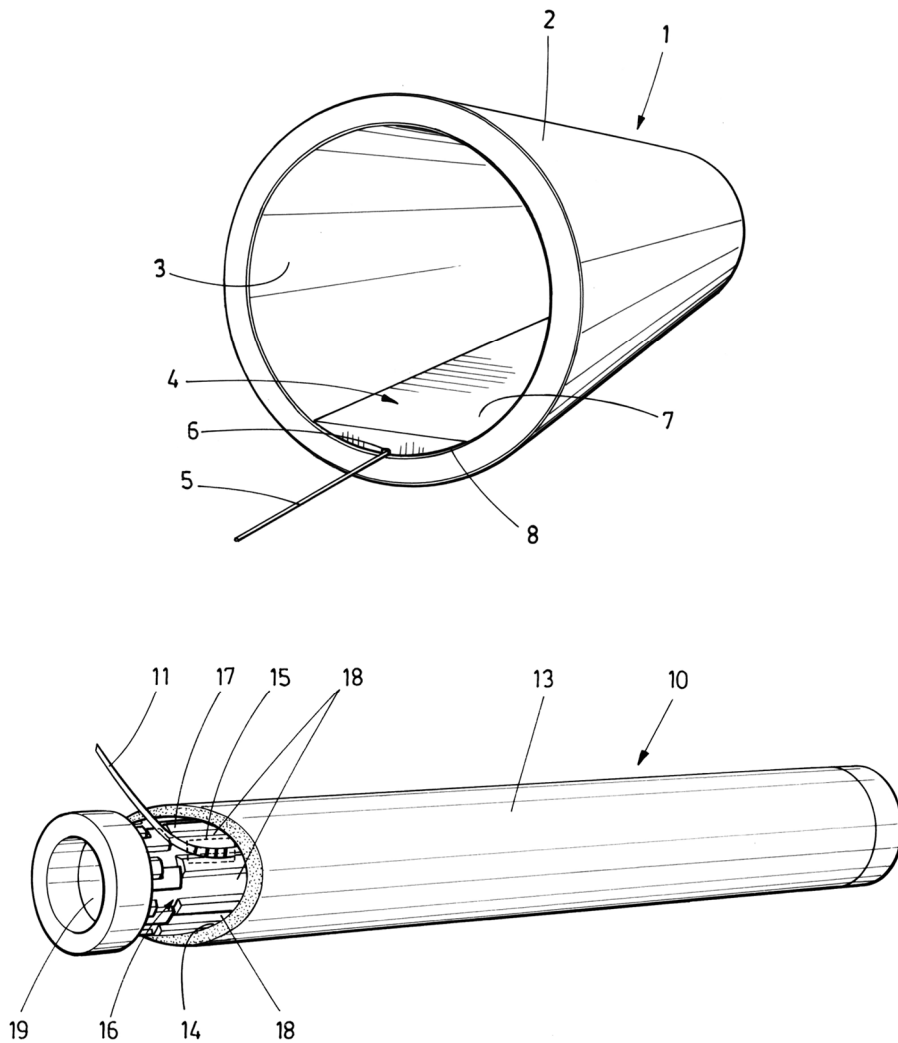


Figura I.8. Imágenes de la patente de Herrero et al., 2021, donde se muestra el ensamblaje de la fibra en el interior del tubo.

Además de soluciones exitosas basadas en fibra óptica, existen otras soluciones de monitoreo en el mercado. De las **soluciones invasivas** destacan los sensores introducidos mediante perforaciones en el tubo, como termopares o sensores de caudal. De forma complementaria, se han ido desarrollando técnicas de **monitorización no invasivas** como el uso de ultrasonidos [Adegboye et al., 2019; Dudić et al., 2012; Zimmermann et al., 2023], corrientes de Foucault [Kako et al., 2023; Poornapushpakala et al., 2014], termografía [Rheinfurth et al., 2011; Wu et al., 2023], etc.

Existe también una manera de acomodar las propiedades de ambas estrategias, utilizando sensores basados en la tecnología tradicional (por ejemplo, termopares) desde un punto de vista no invasivo, gracias al uso de recubrimientos delgados. Los recubrimientos delgados o de capa fina tienen la ventaja de poder aplicarse en áreas de difícil acceso, sin necesidad de ningún acanalado o mecanizado. Presentan además, una respuesta más rápida a los cambios en el sistema que los sensores tradicionales, con la ventaja adicional de que no llegan a interferir en el medio que monitorizan [Hwan Cho et al., 2022; H. Wang & Rajamani, 2019]. En el siguiente apartado se desarrollará más a fondo este tipo de sensores.

### I.3 Sensores de capa fina

Un recubrimiento delgado o de capa fina (*thin film* en inglés) se caracteriza por tener un espesor dentro del rango que va desde la escala nanométrica hasta varios micrómetros (Figura I.9).

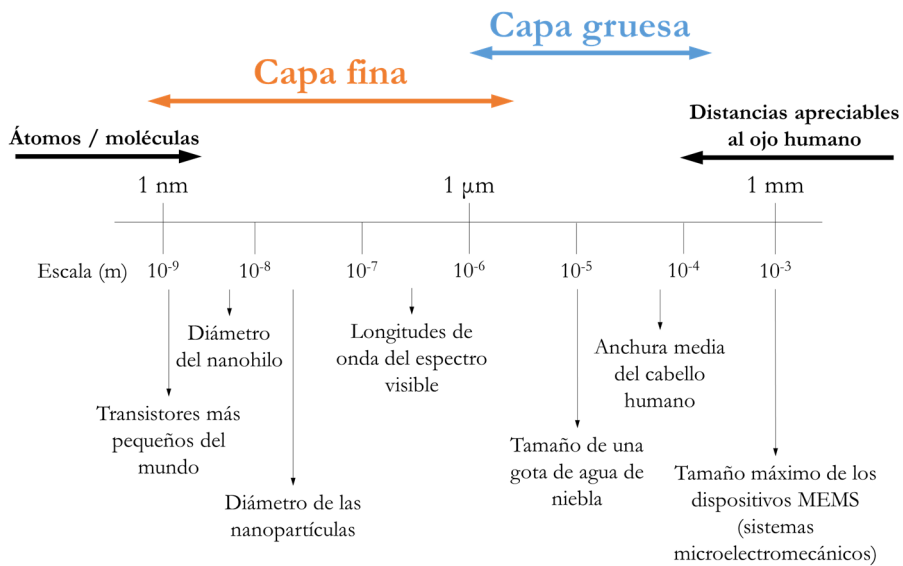


Figura I.9. Representación de los rangos de capa fina y gruesa con varios ejemplos.

El hecho de conferir propiedades mejoradas a una superficie, así como el ahorro en materia prima, tanto por la poca cantidad de material empleado en el recubrimiento (comparado con una pieza 100% de ese material), como por los



materiales empleados en el sustrato<sup>1</sup> (al ser posible el uso de materiales más económicos), hace que este tipo de recubrimientos sea interesante para diversos sectores (Figura I.10), como de máquina-herramienta (fabricación de utillaje con recubrimientos duros, etc., imágenes a y b) [Derakhshandeh et al., 2023; Thampi et al., 2016], medicina (recubrimientos para medicamentos, imagen c) [Iqbal et al., 2023], electrónica (miniaturización de componentes, fabricación de semiconductores, almacenamiento de energía, etc., imagen d) [Kim et al., 2023; Song & Son, 2022], óptica (fabricación de espejos, recubrimientos antirreflejantes, etc., imágenes e y f) [Akhtar & Ruan, 2022; Özhan et al., 2021], generación de energía (fabricación de células fotovoltaicas, imagen g) [Kar et al., 2023; Roa et al., 2021] o recubrimientos decorativos (acabados en oro o nitruros de titanio, imágenes h e i) [Abreu et al., 2015; Mathew et al., 2008].

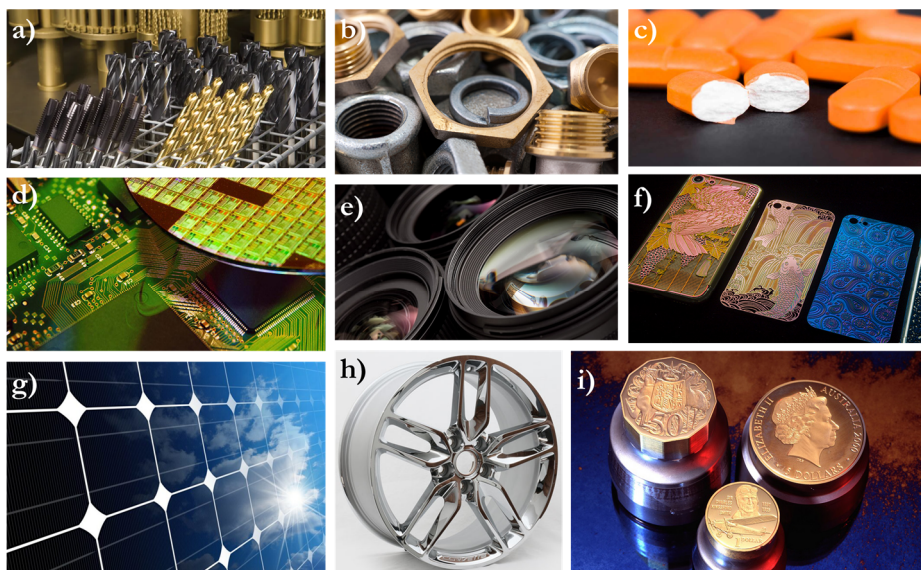


Figura I.10. Ejemplos de piezas, componentes y fármacos con recubrimientos de capa fina.

La tecnología de capa fina ha demostrado también tener su lugar en el mundo de la sensorización. El tamaño reducido, la simplicidad de su fabricación, la rápida respuesta o la alta sensibilidad [Lei et al., 2021; Ma et al., 2023] son algunos de los

<sup>1</sup> En el contexto de esta tesis, la denominación “sustrato” hace referencia de manera genérica a una muestra o pieza sobre la que se deposita un recubrimiento.

beneficios de este tipo de sensores. Adicionalmente al control preciso sobre el espesor del recubrimiento, los avances en las tecnologías de micro fabricación han posibilitado embeber electrónica, circuitos o sensores en la superficie de piezas que trabajan en entornos exigentes, como por ejemplo en insertos de torneado (Figura I.11) [J. Li et al., 2019].

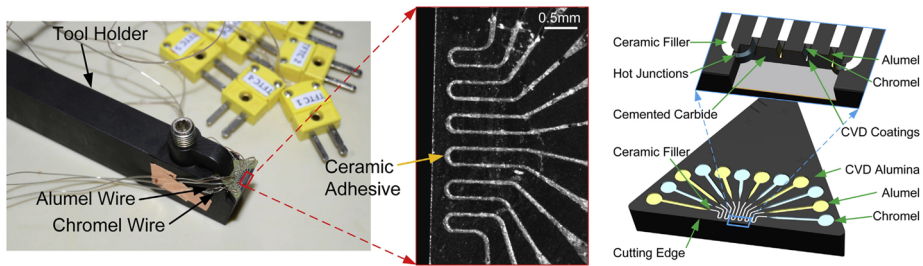


Figura I.11. Herramienta de torneado con termopares embebidos [J. Li et al., 2019].

Por otro lado, con el correcto diseño de proceso, son fácilmente industrializables, haciendo que su coste sea competitivo frente a otras configuraciones de sensores. La fabricación en serie de estos componentes ha proyectado el uso de sensores a aplicaciones tan dispares como la automoción, la medicina, la aeronáutica o las ciudades inteligentes [Botín-Sanabria et al., 2022].

En el caso de campos como la aeronáutica y el sector aeroespacial, donde existen ciertos componentes en los motores que se encuentran sometidos a condiciones de elevada exigencia, con temperaturas de trabajo de hasta  $1100^{\circ}\text{C}$  (inyectores y quemadores de combustible, turbinas, componentes de aislamiento, etc.), la estrategia de monitorización poco intrusiva se estudia desde hace ya tiempo, siendo ejemplos de ello los trabajos como el de Martin et al., 2001, del *Glenn Research Center* de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), en donde se muestran los resultados de un sensor de capa fina y multifuncional, capaz de medir temperatura, tensión y flujo de calor (Figura I.12).

En el caso de la medida del flujo de calor, Zribi et al., 2016, desarrollaron sensores RTD (*Resistive Temperature Detector*) de platino sobre sustrato plano de vidrio, observando la buena repetitividad de los resultados gracias al calentamiento de hasta  $100^{\circ}\text{C}$  en un banco de calibración. Previa a la deposición de los 200 nm del platino, se depositaron 20 nm de cromo para mejorar la adhesión del sensor sobre el sustrato.

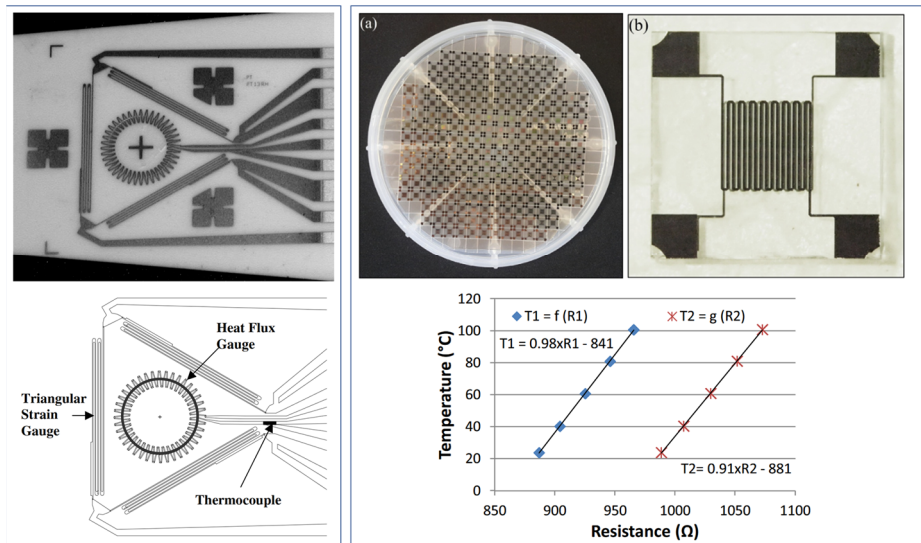
*Martin et al., 2001**Zribi et al., 2016*

Figura I.12. Sensores de capa fina para la monitorización de la temperatura, tensión y flujo de calor.

Otro sector industrial sometido a exigentes medidas de trabajo y seguridad es el de la producción de energía nuclear. D'Aleo et al., 2015 (Laboratorio de Sistemas Energéticos Nucleares de la Escuela Politécnica Federal de Zúrich, Suiza), desarrollaron matrices de sensores RTD destinados a la monitorización de las fluctuaciones temperatura en tubos destinados a este sector de cara a evitar el fenómeno conocido como fatiga térmica (Figura I.13). Los sensores de platino se depositaron sobre sustrato plano de aluminio y fueron testeados desde 0°C hasta los 180°C, resultando en un sistema robusto y fiable con una respuesta muy lineal de los sensores. La solución se utilizó para medir y caracterizar en términos de frecuencia y amplitud las mencionadas fluctuaciones de temperatura.

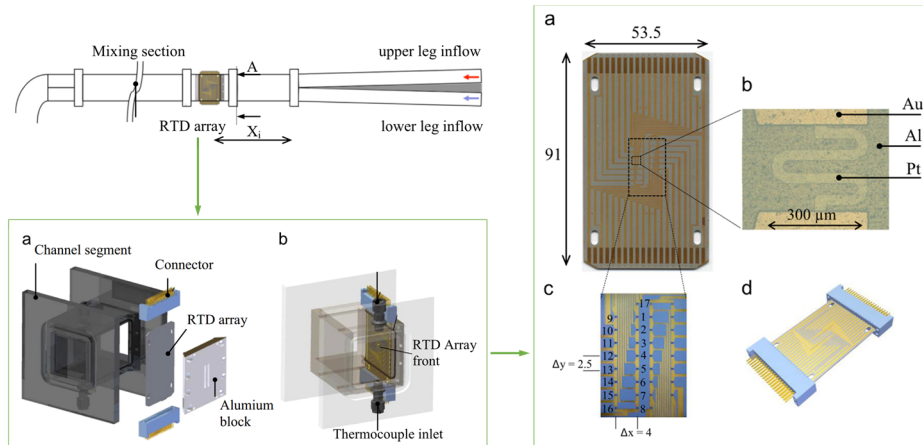


Figura I.13. Matrices de sensores de temperatura [D'Aleo et al., 2015].

Además de depositar los sensores sobre sustrato plano, suele ser habitual utilizar sustratos flexibles para su fabricación. Arman Kuzubasoglu y Kursun Bahadir, 2020, recogen diferentes técnicas de monitorización de temperatura, así como diferentes materiales sensores (base carbono, metales y materiales de base polimérica) y procesos de fabricación (impresión, aplicación de recubrimiento y técnicas de tejido o trenzado) sobre materiales flexibles poliméricos como la poliimida (PI), el polidimetilsiloxano (PDMS), el poliuretano (PU) o el polietileno tereftalato (PET), tanto en formato de lámina como tejido (Figura I.14).

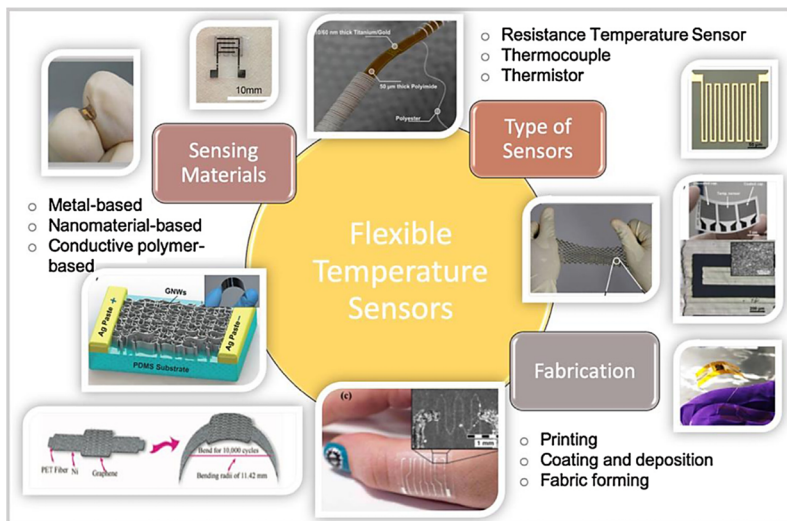


Figura I.14. Esquema de los tipos de sensores de temperatura y los métodos para depositar material sensor sobre diferentes sustratos [Arman Kuzubasoglu y Kursun Bahadir, 2020].

Otra alternativa para la preparación de sensores es el uso de técnicas de fabricación aditiva, las cuales también han sido probadas sobre sustrato flexible de cara a fabricar sensores de temperatura, humedad y deformación [Barmpakos & Kaltsas, 2021; Nuthalapati et al., 2022; L. Zhang et al., 2022; Z. Zhang et al., 2022]. Con el foco en aplicaciones médicas, en el sector textil se ha trabajado en la integración de sensórica en prendas utilizando el proceso de hilado [Lugoda et al., 2019]. Además, se sigue trabajando, y muestra de ello es la cantidad de artículos que hay al respecto, en la integración de sensores en sustratos poliméricos convencionales con el objetivo de monitorizar la salud del cuerpo humano mediante sensores colocados sobre la piel que detectan la temperatura corporal, contenido en glucosa o torceduras de alguna extremidad, entre otros [Gong et al., 2022; Park et al., 2017].

No obstante, los sensores también pueden ser depositados sobre sustrato flexible basado en otros materiales, como por ejemplo acero inoxidable. C.-Y. Lee et al., 2011, utilizaron microsensores de temperatura flexibles fabricados en este tipo de sustratos y colocados entre los canales de las placas bipolares (Figura I.15) para determinar la temperatura en una celda de combustible PEM (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* o PEMFC). Se utilizó nitruro de aluminio (AlN) como capa aislante, sobre la cual se depositó una primera capa de cromo para mejorar la adhesión, y una posterior capa de oro a modo de capa sensora, la cual fue finalmente protegida con un material fotoresistivo. Pevio a su uso como sensor en condiciones reales (50°C) se realizó una curva de calibración desde 30°C hasta 80°C. La comparativa de los resultados experimentales con las simulaciones numéricas llevadas a cabo reveló la eficacia y precisión de las medidas.

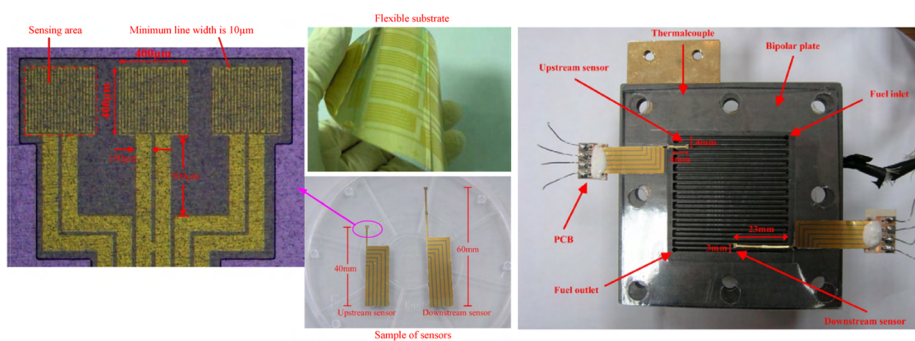


Figura I.15. Microsensores flexibles para medir la temperatura en el interior de un PEMFC [C.-Y. Lee et al., 2011].

De forma resumida, el uso de recubrimientos delgados permite desarrollar sensores y monitorizar multitud de variables. En un proceso industrial, la temperatura se presenta como uno de los parámetros más importantes a monitorizar dada la importancia que tiene en el comportamiento de los materiales, tanto desde el punto de vista de los componentes (por ejemplo, si se piensa en el comportamiento de un tubo sometido a temperaturas altas) como del proceso (como se ve afectado el producto que circula a través de él).

Esta medición de temperatura se puede realizar mediante sensores que se basan en tres principios diferentes (principalmente) y en los tres casos se dispone de una versión del sensor de capa fina:

- Termistores: de base cerámica (óxidos metálicos) y con el comportamiento eléctrico de un semiconductor, modifican su resistencia eléctrica frente a cambios de temperatura. Generalmente están encapsulados en vidrio o plástico (Figura I.16). Aunque tienen rápida respuesta (para el caso de los sensores de capa fina estando por debajo de 1s [Yang et al., 2020]), el rango de funcionamiento para la mayoría de ellos está limitado a temperaturas inferiores a 250°C. Esto se debe a que la mayoría de los óxidos utilizados pueden dañarse a partir de esa temperatura, además de sufrir cambios estructurales irreparables. Los termistores pueden ser de coeficiente de temperatura negativo (NTC) o positivo (PTC), dependiendo de cómo varíe su resistencia eléctrica.



Figura I.16. Ejemplo de termistores de capa fina fabricados por Tewa Temperature Sensors.

- Termopares: se basan en el efecto Seebeck por el cual los cambios de temperatura entre los bornes de dos materiales diferentes, conocidos como termoelementos, generan un diferencial de potencial en el otro extremo de estos [Janssens, 2022] (Figura I.17). Así, este diferencial de tensión o voltaje que se mide se correlaciona con un valor de temperatura, con rangos de medición que van desde  $-200^{\circ}\text{C}$  hasta los  $2000^{\circ}\text{C}$ . El hecho de ser conceptualmente simples en su producción, verse poco influidos por vibraciones mecánicas, y su bajo impacto económico en su implementación, hace que sean ampliamente utilizados en entornos industriales. Aun así, no son aptos para los casos en los que se requiera de una medición precisa, ya que son los menos sensibles y estables. El ruido eléctrico también puede afectar a la repetitividad de las mediciones.

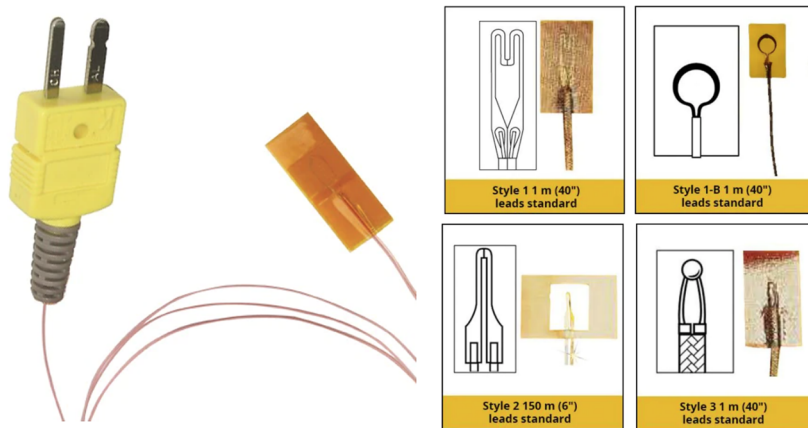


Figura I.17. Ejemplos de termopares de capa fina fabricados por Omega Engineering.

- RTD o detectores de temperatura resistivo: se trata de un dispositivo que cambia su resistencia eléctrica en función de la temperatura a la que se encuentra (Figura I.18). La diferencia principal con respecto a los termistores es que mientras estos últimos están compuestos de mezclas de óxidos metálicos, los RTD se fabrican con metales puros, como platino, níquel o cobre. Esto permite que sea la solución más precisa de entre los tres, con una incertidumbre de solo 1,2% a  $1000^{\circ}\text{C}$ , aunque lo más habitual es utilizarlo por debajo de  $650^{\circ}\text{C}$  [Morris & Langari, 2021]. Dada las buenas propiedades del platino frente a la corrosión y el deterioro, es habitual encontrarse sensores de este material. Sin embargo,

al tratarse el platino de un material caro, el níquel y el cobre se plantean como materiales alternativos para rangos de temperatura inferiores.

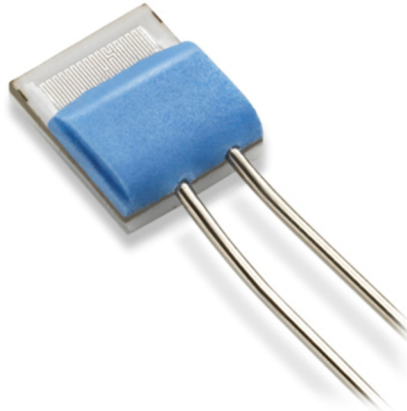


Figura I.18. Ejemplo de RTD de capa fina fabricado por Littelfuse.

Es evidente que existe un gran interés en este tipo de sensores, no solo apreciable por la gran cantidad de artículos científicos que se publican al respecto, sino también por la madurez de la tecnología, donde el sector hoy en día comercializa varias soluciones de este tipo. Éstas, son soluciones flexibles o de pequeño tamaño (de la escala milimétrica) fabricados en serie y en gran volumen.

Aunque estas soluciones comerciales presentadas son muy interesantes desde el punto de vista económico, presentan una serie de inconvenientes a la hora de integrarlos sobre la superficie de piezas reales. Entre esos inconvenientes se encuentra el hecho de que en las soluciones comerciales el concepto de “sensor de capa fina” se refiere solo a la capa sensora, y no al conjunto formado por el sustrato, capa sensora y protección. Por ello, la solución completa, aunque menos invasiva que otros tipos de sensores, no deja de ser un elemento con un espesor considerable. En consecuencia, en aplicaciones donde se dan fenómenos de erosión o abrasión, se da una degradación prematura del sensor.

Otro punto para tener en cuenta es la necesidad de incorporarlos a la superficie de la pieza mediante adhesivos, lo cual incrementa el espesor y los convierte en un elemento aún más intrusivo. Además, este adhesivo se convierte en un elemento más de la solución, por lo que pueden aparecer interacciones no deseadas con otros elementos del sensor y tener una influencia negativa sobre la medida. La



conexión eléctrica al sensor, (habitualmente realizada mediante cableado) también supone un reto debido al requerimiento de aislamiento eléctrico (tanto entre ellos como de la pieza sobre la que se encuentren).

La solución que combina el uso de capas finas con la necesidad de embeber el sensor sobre una pieza es la fabricación directa de todos los elementos que lo conforman sobre la superficie de dicha pieza. Esto incluye tanto las diferentes capas que necesita el sensor para funcionar, como las pistas que sustituyen a los cables. En este caso, la robustez de la solución final es mayor dado el grado de integridad obtenido para el sensor sobre la pieza. Varios ejemplos sobre sustratos planos y flexibles que respaldan esta solución ya han sido comentados en este capítulo [Arman Kuzubasoglu & Kursun Bahadir, 2020; C.-Y. Lee et al., 2011; J. Li et al., 2019; Martin et al., 2001].

Sin embargo, la literatura y la bibliografía no reportan demasiados estudios sobre la deposición directa de sensores de temperatura sobre un sustrato tridimensional o cilíndrico como un tubo, ni su posterior caracterización y validación. Se pueden encontrar algunos ejemplos como el de Fasching et al., 1995, donde explican cómo se realizaría la fabricación de termopares fabricados directamente sobre tubo, pero no se han encontrado realizaciones posteriores de los autores donde lo ejecutan. Por ello, existe un campo para explorar la fabricación directa de sensores sobre tubo mediante capa fina.

Habiendo descrito el marco general de interés sobre la importancia de la sensorización para la *smartización* industrial en la era de la Industria 4.0 y el futuro prometedor de sensores de tipo RTD como las mejores alternativas dentro de los sensores de capa fina, a continuación, se indicarán los objetivos tanto generales como parciales de esta tesis doctoral industrial.

## **I.4 Objetivos**

En esta tesis, el objetivo principal es realizar la monitorización de temperatura de tubos metálicos de alto valor añadido con sensores fabricados sobre los mismos (embebidos), valorando para ello el uso de diferentes técnicas de deposición (viables desde un punto de vista industrial) para depositar los materiales implicados y producir sensores de temperatura de capa fina basados en el principio de los RTD, con los siguientes objetivos parciales:

### Síntesis del sensor multicapa

Aunque de forma genérica se entiende que un sensor es todo objeto/mecanismo/dispositivo que ve variado una de sus propiedades frente a un estímulo o cambio en una magnitud del medio (pudiéndose medir o cuantificar esta magnitud por medio de la variación de dicha propiedad), suele ser habitual generalizar la palabra “sensor” incluyendo a aquellos elementos o componentes auxiliares que le dan carácter de objeto o producto, sobre todo a nivel industrial.

Cuando se habla de sensores RTD se hace referencia al dispositivo sensor completo como el de la Figura I.18. Sin embargo, el elemento sensor es realmente la capa metálica con forma de circuito que, para que no se deteriore, se encuentra encapsulada en resina o cerámica. Esta resina o cerámica (de elevada resistencia eléctrica), evita que la corriente que circula por el circuito se vea alterada, evitando fugas de corriente hacia el sustrato metálico (produciendo medidas espurias).

En este trabajo, como primera aproximación, se ha considerado como sensor la estructura multicapa formada por:

- un material aislante eléctrico
- un material conductor eléctrico
- un material protector.

Aun así, en este caso específico, es la **capa conductora eléctrica** (a partir de ahora capa sensora) la que actúa como sensor propiamente dicho, debido a que esta ve modificada su resistencia eléctrica (propiedad del material y del orden de las decenas o incluso cientos de ohmios) ante la variación de la temperatura del entorno (estímulo o magnitud del medio). La necesidad de una **capa aislante eléctrica** se deriva de la necesidad de aislar eléctricamente la capa sensora del tubo metálico y evitar fugas de corriente por el sustrato (tubo de acero inoxidable).

Por su parte, la **capa protectora** actúa como barrera entre el sensor y el medio, evitando el deterioro de este por fenómenos como la corrosión, la erosión y su degradación por contacto con elementos corrosivos o componentes adyacentes. En la siguiente figura (Figura I.19) se puede observar la estructura del sensor RTD multicapa con la que se ha trabajado en esta tesis.

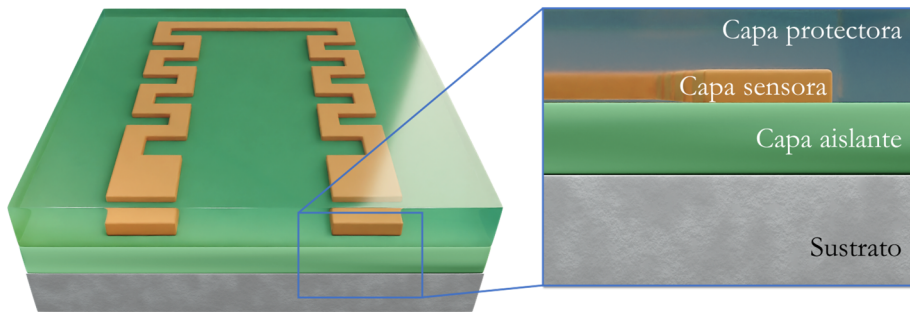


Figura I.19. Estructura multicapa del sensor RTD.

No obstante, esta estructura multicapa con la configuración anterior, no se puede considerar un sensor *per se*. De la definición de sensor descrita al inicio de esta sección se discierne que un sensor necesita la lectura o monitorización de aquella propiedad que se ve alterada por el estímulo externo. De poco sirve un sensor capaz de detectar variaciones de temperatura del orden de centésimas de grado, que además sea compacto y resistente al entorno, si no es posible medir dicha variación de manera correcta. Por ello, es necesario un correcto diseño y selección de materiales para que el sensor permita la extracción de esa información (en el caso de este trabajo mediante terminales y cableado eléctrico).

Todos los sensores comerciales han sido diseñados para trabajar en determinadas condiciones, sobre todo en lo que concierne al rango de temperatura. Algunos trabajan a temperaturas criogénicas, mientras otros funcionan a temperaturas elevadas ( $>500^{\circ}\text{C}$ ). Sin embargo, los procesos más comunes en la industria suelen darse en el rango que va desde temperatura ambiente hasta unos  $250^{\circ}\text{C}$ , siendo éste el rango de trabajo objetivo (en contacto directo con aire) para el que se han diseñado los sensores en esta tesis. Ello ha requerido del adecuado uso de los materiales, las uniones, y demás componentes auxiliares de la solución final.

### Caracterización de los materiales que forman el sensor

Los sensores se tratan de elementos en los que se combinan diferentes materiales en disposiciones o contactos concretos, donde cada material juega un papel crucial en el comportamiento adecuado del sensor. En el caso de un sensor multicapa, cada una de las capas del sensor está sintetizada de un material distinto, cuya

naturaleza determina que su comportamiento sea relevante no solo como parte independiente, sino también como parte del sensor en su conjunto (o como del sensor como un todo).

Por ello, propiedades mecánicas como la adhesión de cada una de las capas a la capa anterior, o su reactividad química a temperaturas elevadas, son propiedades de interés en el trabajo. Así, se ha realizado el análisis composicional químico de las capas depositadas mediante las técnicas que se expondrán más adelante, estudiando así su naturaleza y unión entre las capas. Dado que se ha trabajado con temperaturas inferiores a 300°C, los fenómenos como la dilatación y la expansión térmica de los materiales no han sido estudiados en este trabajo, aunque se tiene constancia de la importancia de este fenómeno para aplicaciones donde, por las temperaturas elevadas, se espere que ciertas propiedades de los materiales escogidos interfiriesen en las propiedades sensoras.

### Caracterización eléctrica del sensor

Aunque los fundamentos físicos de los sensores RTD se detallaran más adelante, en el subcapítulo anterior ya se ha explicado como estos sensores ven alterada su resistencia eléctrica a medida que cambia la temperatura. Es decir, es posible correlacionar ese cambio en la resistencia eléctrica con el valor de la temperatura a la que se encuentra. Por eso, un punto crítico en este desarrollo ha sido la generación de esa curva característica **resistencia eléctrica vs temperatura** ( $R$  [Ohm] Vs  $T$  [°C]). La búsqueda de la mejor estrategia para extraer esa curva ha sido clave en el desarrollo del trabajo.

### Definición de una estrategia de captura de datos

Desde una visión de producto final, el sensor multicapa generado necesita ser alimentado con electricidad para realizar la medición de la temperatura. Además, es igual de importante que esa señal o medida se procese y transmita de la manera más adecuada. Investigar los componentes necesarios para realizar estas tareas también ha sido un objetivo importante de esta tesis, de cara a generar un demostrador del concepto *Smart Pipe*.

## I.5 Metodología y estructura de la tesis

Como ya se ha comentado, cada una de las capas que conforman el sensor cumplen una determinada función para el correcto funcionamiento de la solución completa. Por eso, la síntesis de cada una de ellas, así como su caracterización han sido de especial interés durante el desarrollo de este trabajo. La correcta combinación de técnicas y materiales ha propiciado la obtención de tubos sensorizados funcionales para el término de esta tesis. En la Figura I.20 se resume la metodología utilizada a lo largo del desarrollo del proyecto de tesis.

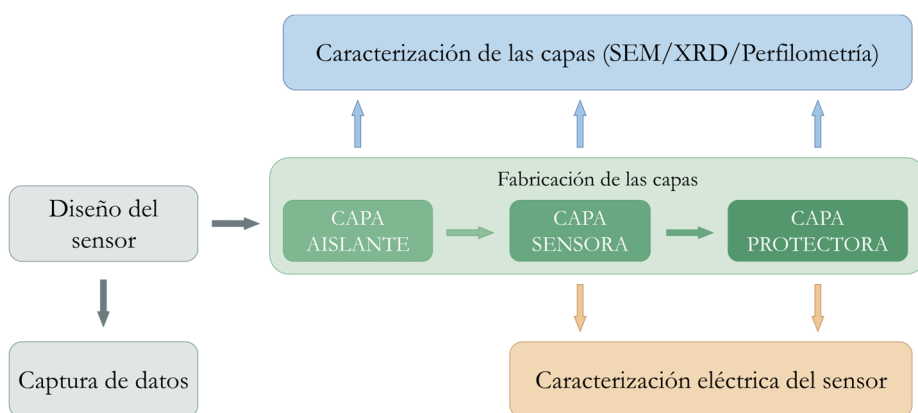


Figura I.20. Esquema de la estructura general de esta tesis.

Tras la introducción, se llevará a cabo una descripción de las técnicas experimentales presentes a lo largo de la tesis. Dichas técnicas se pueden organizar en tres grupos bien diferenciados:

- Técnicas de síntesis de materiales: en donde se describirán las técnicas utilizadas para obtener los recubrimientos que conformarán el sensor de temperatura.
- Técnicas de caracterización: en donde se describirán aquellas técnicas que permiten obtener información de las propiedades de los materiales (espesores de recubrimiento, fases cristalinas, composición química, etc.).

- Técnicas de caracterización del sensor: en donde se describirá la determinación de la respuesta eléctrica del mismo, así como la instrumentación necesaria para ello.

Tras ello, se mostrarán los resultados del desarrollo del sensor, dividiéndose en tres capítulos, uno por cada una de las capas o recubrimientos que conforman el sensor: aislamiento eléctrico, recubrimiento de capa sensora y protección frente a la oxidación. Estos capítulos incluyen el diseño del sensor, con la configuración geométrica, los materiales implicados, etc.

La estrategia de captura de datos (provenientes de la caracterización de la respuesta eléctrica) planteada para este sensor se desarrollará en el sexto capítulo, el cual estará dividido a su vez en las diferentes unidades que conforman el sistema formado por el sensor, el procesamiento de la señal, la extracción de esta, así como la alimentación eléctrica.

El trabajo finaliza exponiendo las conclusiones extraídas de cada uno de los aspectos que componen la solución sensora sobre tubo, así como líneas futuras a desarrollar como continuación de este trabajo.

## I.6 Bibliografía

### A

Abreu, C. S., Matos, J., Cavaleiro, A., Alves, E., Barradas, N. P., Vaz, F., Torrell, M., & Gomes, J. R. (2015). Tribological characterization of TiO<sub>2</sub>/Au decorative thin films obtained by PVD magnetron sputtering technology. *Wear*, *330–331*, 419–428.

<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.069>

Adegboye, M. A., Fung, W.-K., & Karnik, A. (2019). Recent Advances in Pipeline Monitoring and Oil Leakage Detection Technologies: Principles and Approaches. *Sensors*, *19*(11), 2548.

<https://doi.org/10.3390/s19112548>

Akhtar, A., & Ruan, H. (2022). Review on thin film coatings for precision glass molding. *Surfaces and Interfaces*, *30*, 101903. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101903>

Altawell, N. (2022). Nanoelectronic systems. In *Introduction to Machine Olfaction Devices* (pp. 115–138). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822420-5.00014-3>

Arman Kuzubasoglu, B., & Kursun Bahadır, S. (2020). Flexible temperature sensors: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, *315*, 112282.

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112282>

### B

Barmpakos, D., & Kaltsas, G. (2021). A Review on Humidity, Temperature and Strain Printed Sensors—Current Trends and Future Perspectives. *Sensors*, *21*(3), 739. <https://doi.org/10.3390/s21030739>

Bhuiyan, E. A., Hossain, Md. Z., Muyeen, S. M., Fahim, S. R., Sarker, S. K., & Das, S. K. (2021). Towards next generation virtual power plant: Technology review and frameworks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *150*, 111358. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111358>

Botín-Sanabria, D. M., Mihaita, A.-S., Peimbert-García, R. E., Ramírez-Moreno, M. A., Ramírez-Mendoza, R. A., & Lozoya-Santos, J. de J. (2022). Digital Twin Technology Challenges and Applications: A Comprehensive Review. *Remote Sensing*, *14*(6), 1335. <https://doi.org/10.3390/rs14061335>

### D

D'Aleo, F. P., Stalder, R., & Prasser, H.-M. (2015). Design and development of resistive temperature detector arrays on aluminium substrates. Measurements in mixing experiments. *Flow Measurement and Instrumentation*, *45*, 176–187.

<https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2015.06.011>

*Decorations & Watches | Applications | GEOMATEC.* (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <https://www.geomatec.com/applications/decorations-watches/>

Derakhshandeh, M. R., Eshraghi, M. J., & Razavi, M. (2023). Recent developments in the new generation of hard coatings applied on cemented carbide cutting tools. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *111*, 106077. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106077>

Dudić, S., Ignjatović, I., Šešlija, D., Blagojević, V., & Stojiljković, M. (2012). Leakage quantification of compressed air using ultrasound and infrared thermography. *Measurement*, *45*(7), 1689–1694. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2012.04.019>

## F

Farhan Hussain, R., Mokhtari, A., Ghalambor, A., & Amini Salehi, M. (2023). Smart downstream sector of O&G industry. In *IoT for Smart Operations in the Oil and Gas Industry* (pp. 105–131). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-32391151-1.00013-7>

Fasching, M., Prinz, F. B., & Weiss, Le. (1995). “Smart” coatings: A technical note.

*Journal of Thermal Spray Technology*, *4*(2), 133–136. <https://doi.org/10.1007/BF02646101>

Ferreira, P. M., Machado, M. A., Carvalho, M. S., & Vidal, C. (2022). Embedded Sensors for Structural Health Monitoring: Methodologies and Applications Review. *Sensors*, *22*(21), 8320. <https://doi.org/10.3390/s22218320>

## G

Gieseler, E. A. (1889). The aneroid barometer, its various forms, its theory and its use, with special reference to the determination of altitudes. *Journal of the Franklin Institute*, *128*(5), 321–338. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(89\)90127-0](https://doi.org/10.1016/0016-0032(89)90127-0)

Gong, X., Huang, K., Wu, Y.-H., & Zhang, X.-S. (2022). Recent progress on screen-printed flexible sensors for human health monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical*, *345*, 113821. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113821>

## H

Herrero, D., Brizuela, M., Dominguez, S., Jorcin, J. B., & Bikarregi, A. (2021). *Assembly for monitoring the temperature and strain of a pipe* (Patent WO2021130326A1).

Hull, J. (2021). *Electronics Industry*. <https://www.gtai.de/en/invest/industries/industrial-production/electronics-industry>



Hwan Cho, S., Min Suh, J., Jeong, B., Hyung Lee, T., Soon Choi, K., Hoon Eom, T., Kim, T., & Won Jang, H. (2022). Fast responding and highly reversible gasochromic H<sub>2</sub> sensor using Pd-decorated amorphous WO<sub>3</sub> thin films. *Chemical Engineering Journal*, *446*, 136862.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2022.136862>

## I

*Ilustración 3d De Un Panel Solar Con Reflejos De Las Nubes Del Cielo Y Los Rayos Del Sol Foto de stock y más banco de imágenes de Panel Solar—iStock.* (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from  
<https://www.istockphoto.com/es/foto/ilustraci%C3%B3n-3d-de-un-panel-solar-con-reflejos-de-las-nubes-del-cielo-y-los-rayos-del-gm1200065211-343598471>

Iqbal, A., Naqvi, S. A. R., Sherazi, T. A., Asif, M., & Shahzad, S. A. (2023). Thin films as an emerging platform for drug delivery. In *Novel Platforms for Drug Delivery Applications* (pp. 459–489). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91376-8.00006-9>

*IST AG | Innovative Sensor Technology.* (n.d.). Retrieved 15 March 2023, from  
<https://www.ist-ag.com/en>

## J

Janssens, M. L. (2022). Fundamental measurement techniques. In *Flammability Testing of Materials Used in Construction*,

*Transport and Mining* (pp. 23–61). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102801-8.00092-2>

Javaid, M., Haleem, A., Khan, I. H., & Suman, R. (2022). Understanding the potential applications of Artificial Intelligence in Agriculture Sector. *Advanced Agrochem*, S277323712200020X.  
<https://doi.org/10.1016/j.aac.2022.10.001>

Johnson, W. S. (1883). *Electric tele-thermoscope* (Patent 281884).

## K

Kako, M., Tomizawa, T., Ge, J., Ruan, X., Nozawa, T., & Yusa, N. (2023). The applicability of remote field eddy current testing to outer flaws on cooling tubes in the blanket of a fusion DEMO reactor. *Fusion Engineering and Design*, *194*, 113709.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2023.113709>

Kaloom, T., Ramzan, N., Ahmed, S., & Ur-Rehman, M. (2020). Advances in Sensor Technologies in the Era of Smart Factory and Industry 4.0. *Sensors*, *20*(23), 6783.  
<https://doi.org/10.3390/s20236783>

Kar, S., Banerjee, S., & Chanda, C. K. (2023). Performance study of Amorphous-Si thin-film solar cell for the recent application in photovoltaics. *Materials Today: Proceedings*, S2214785323001037.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.058>

*Kentucky Chrome Works – Custom Chrome Wheel Plating*. (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <https://www.kentuckychromeworks.com/>

Kim, C., Sul, J., & Moon, J. H. (2023). Semiconductor process fabrication of multiscale porous carbon thin films for energy storage devices. *Energy Storage Materials*, 57, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.02.026>

*Knowledge and insights from the various industry segments | Senmatic*. (n.d.). Retrieved 9 March 2023, from <https://www.senmatic.com/sensors/knowledge>

Kyeremateng, N. A., Brousse, T., & Pech, D. (2017). Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nature Nanotechnology*, 12(1), 7–15. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.196>

## L

Lau, W. W. (1979). A midcourse thinning decision model for an exoatmospheric missile defence system. *Applied Mathematical Modelling*, 3(4), 295–299. [https://doi.org/10.1016/S0307-904X\(79\)80062-1](https://doi.org/10.1016/S0307-904X(79)80062-1)

Lee, C.-Y., Weng, F.-B., Cheng, C.-H., Shiu, H.-R., Jung, S.-P., Chang, W.-C., Chan, P.-C., Chen, W.-T., & Lee, C.-J. (2011). Use of flexible micro-temperature sensor to

determine temperature in situ and to simulate a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(1), 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.051>

Lee, M., Yun, J., Pyka, A., Won, D., Kodama, F., Schiuma, G., Park, H., Jeon, J., Park, K., Jung, K., Yan, M.-R., Lee, S., & Zhao, X. (2018). How to Respond to the Fourth Industrial Revolution, or the Second Information Technology Revolution? Dynamic New Combinations between Technology, Market, and Society through Open Innovation. *Journal of Open Innovation: Technology, Market, and Complexity*, 4(3), 21. <https://doi.org/10.3390/joitmc4030021>

Lei, G., Lou, C., Liu, X., Xie, J., Li, Z., Zheng, W., & Zhang, J. (2021). Thin films of tungsten oxide materials for advanced gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 341, 129996. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129996>

Leng, J., Sha, W., Wang, B., Zheng, P., Zhuang, C., Liu, Q., Wuest, T., Mourtzis, D., & Wang, L. (2022). Industry 5.0: Prospect and retrospect. *Journal of Manufacturing Systems*, 65, 279–295. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2022.09.017>

Lenz, J., Lucke, D., & Wuest, T. (2023). Description Model of Smart Connected Devices in Smart Manufacturing Systems. *Procedia Computer Science*, 217, 1086–1094. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2022.12.307>

7

Li, J., Tao, B., Huang, S., & Yin, Z. (2019). Cutting tools embedded with thin film thermocouples vertically to the rake face for temperature measurement. *Sensors and Actuators A: Physical*, *296*, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.07.043>

Li, K., Li, Y., Dong, P., Wang, Z., Dou, T., Ning, J., Dong, X., & Si, Z. (2022). Pressure test of a prestressed concrete cylinder pipe using distributed fiber optic sensors: Instrumentation and results. *Engineering Structures*, *270*, 114835. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.114835>

Logothetis, E. M. (1975). Metal oxide oxygen sensors for automotive applications. *Journal of Solid State Chemistry*, *12*(3), 331. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90336-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90336-9)

Lugoda, P., Costa, J. C., Oliveira, C., Garcia-Garcia, L. A., Wickramasinghe, S. D., Pouryazdan, A., Roggen, D., Dias, T., & Münzenrieder, N. (2019). Flexible Temperature Sensor Integration into E-Textiles Using Different Industrial Yarn Fabrication Processes. *Sensors*, *20*(1), 73. <https://doi.org/10.3390/s20010073>

## M

Ma, Z., Fei, T., & Zhang, T. (2023). An overview: Sensors for low humidity detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *376*, 133039. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133039>

*Madeinweb, consultoría de tecnología y rendimiento empresarial.* (2022, October 11). <https://www.madeinweb.es/consultoria-de-tecnologia-y-rendimiento-empresarial/>

Martin, L. C., Wrbanek, J. D., & Fralick, G. C. (2001). *Thin Film Sensors for Surface Measurements*. 13.

Mathew, M. T., Ariza, E., Rocha, L. A., Fernandes, A. C., & Vaz, F. (2008). TiCxOy thin films for decorative applications: Tribocorrosion mechanisms and synergism. *Tribology International*, *41*(7), 603–615. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.011>

Morris, A. S., & Langari, R. (2021). Temperature measurement. In *Measurement and Instrumentation* (pp. 413–468). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817141-7.00014-1>

## N

Nuthalapati, S., Shirhatti, V., Kedambaimoole, V., Pandi N, V., Takao, H., Nayak, M. M., & Rajanna, K. (2022). Highly sensitive flexible strain and temperature sensors using solution processed graphene palladium nanocomposite. *Sensors and Actuators A: Physical*, *334*, 113314. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113314>

## O

Özhan, A. E. S., Hacıoğlu, T., & Kaftanoğlu, B. (2021). Development of hard,

anti-reflective coating for mid wave infrared region. *Infrared Physics & Technology*, 119, 103910.

<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2021.103910>

## P

Park, J.-S., Lee, D.-S., Nho, H. W., Kim, D.-S., Hwang, T.-H., & Lee, N.-K. (2017). Flexible platinum temperature sensor embedded in polyimide (PI) films for curved surface temperature monitoring applications: Skin temperature of human body. *Sensors and Materials*, 1275.

<https://doi.org/10.18494/SAM.2017.1583>

Poornapushpakala, S., Gomathy, C., Sylvia, J. I., & Babu, B. (2014). Design, development and performance testing of fast response electronics for eddy current flowmeter in monitoring sodium flow. *Flow Measurement and Instrumentation*, 38, 98–107.

<https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2014.05.004>

## R

Rheinfurth, M., Schmidt, F., Döring, D., Solodov, I., Busse, G., & Horst, P. (2011). Air-coupled guided waves combined with thermography for monitoring fatigue in biaxially loaded composite tubes. *Composites Science and Technology*, 71(5), 600–608.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.12.012>

Roa, S., Sandoval, M., Burgos, M. J. C., Manidurai, P., & Suárez, S. (2021). Potential photovoltaic properties of thin film solar cells based on chemically deposited ZnO/PbSe junctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 871, 159559.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159559>

## S

Schlatter, J. C., & Taylor, K. C. (1977). Platinum and palladium addition to supported rhodium catalysts for automotive emission control. *Journal of Catalysis*, 49(1), 42–50.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90238-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90238-X)

Schwab, K. (2015, December 12). *The Fourth Industrial Revolution*. <https://www.foreignaffairs.com/world/fourth-industrial-revolution>

*Semiconductor Technology and Applications, MSc—Swansea University*. (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <https://www.swansea.ac.uk/postgraduate/taught/engineering-applied-sciences/chemistry/msc-semiconductor-technology-and-applications/>

*Sentry Air Systems: El control de humos peligrosos durante el Proceso de Galvanoplastia*. (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <http://sentryairsystemsmexico.blogspot.com/2015/08/el-control-de-humos-peligrosos-durante.html>

Song, H., & Son, J. Y. (2022). Examining imprinted ferroelectric hysteresis loops and improved energy storage properties of Mn-doped epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films using heat treatment. *Materials Science and Engineering: B*, 285, 115925. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115925>

## T

Thampi, V. V. A., Bendavid, A., & Subramanian, B. (2016). Nanostructured TiCrN thin films by Pulsed Magnetron Sputtering for cutting tool applications. *Ceramics International*, 42(8), 9940–9948. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.095>

*Thin film coating technologies—CSIRO*. (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <https://www.csiro.au/en/research/product-ion/materials/thin-film-coating-technologies>

Tordoff, B., Hartfield, C., Holwell, A. J., Hiller, S., Kaestner, M., Kelly, S., Lee, J., Müller, S., Perez-Willard, F., Volkenandt, T., White, R., & Rodgers, T. (2020). The LaserFIB: New application opportunities combining a high-performance FIB-SEM with femtosecond laser processing in an integrated second chamber. *Applied Microscopy*, 50(1), 24. <https://doi.org/10.1186/s42649-020-00044-5>

*Types of Tablet Coating Machines: A Complete Guide—IPharmachine*. (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <https://www.ipharmachine.com/types-of-tablet-coating-machines>

## V

*Vacuum & Leak Detection in Thin Film Deposition & Optical Coating | Agilent*. (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <https://www.agilent.com/en/solutions/materials-testing-research/thin-films-optics-glass-analysis/vacuum-leak-detection-thin-film-deposition-optical-coating>

## W

Wang, H., & Rajamani, R. (2019). A remote position sensing method based on passive high magnetic permeability thin films. *Sensors and Actuators A: Physical*, 295, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.033>

Wang, X., Lin, L., Lu, S., Zhang, L., Li, B., Zhang, D., & Luo, Y. (2022). Evaluation of embedded buckypaper sensors in composite overwrapped pressure vessels for progressive damage monitoring. *Composite Structures*, 284, 115223. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115223>

*Wear Resistant Coating—Haobai Metal Materials Co.,Ltd*. (n.d.). Retrieved 11 September 2023, from <http://www.pvdtarget.com/wear-resistant-coating>

Wu, Z., Qin, S., Zhang, P., Pan, Z., Hu, X., & Shi, L. (2023). Damage evolution in braided composite tubes under axial compression studied by combining infrared thermography and X-ray computed tomography. *Composite Structures*, 307, 116634.  
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116634>

## Y

Yang, B., He, M., Wen, K., Xiong, D., Feng, Y., Ta, S., & Yang, Z. (2020). Comparison of morphology, electrical properties and sensitivity between bulk and thin-film Mn1.5Co1Ni0.5O4 thermistors. *Ceramics International*, 46.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.192>

## Z

Zhang, L., Qu, X., Lu, S., Wang, X., Lin, L., Zhao, Z., Lu, Y., & Ma, C. (2022). Temperature and strain monitor of COPV by buckypaper and MXene sensor combined flexible printed circuit. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(6), 4211–4221.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.242>

Zhang, Z., Chen, M., Alem, S., Tao, Y., Chu, T.-Y., Xiao, G., Ramful, C., & Griffin, R. (2022). Printed flexible capacitive humidity sensors for field application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 359, 131620.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131620>

Zimmermann, R., Mohseni, E., Foster, E. A., Vasilev, M., Loukas, C., Vithanage, R. K. W., Macleod, C. N., Lines, D., Silva, M. P. E. E., Fitzpatrick, S., Halavage, S., McKegney, S., Rizwan, M. K., Pierce, S. G., Williams, S., & Ding, J. (2023). In-process non-destructive evaluation of metal additive manufactured components at build using ultrasound and eddy-current approaches. *Journal of Manufacturing Processes*, 107, 549–558.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.10.063>

Zribi, A., Barthès, M., Bégot, S., Lanzetta, F., Rauch, J. Y., & Moutarlier, V. (2016). Design, fabrication and characterization of thin film resistances for heat flux sensing application. *Sensors and Actuators A: Physical*, 245, 26–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.04.040>

## II. Técnicas experimentales

---

---

En este capítulo se describirán las técnicas de síntesis de los recubrimientos implicados en la fabricación del sensor RTD de capa fina, así como las técnicas de caracterización empleadas para determinar propiedades fisicoquímicas y microestructurales de los materiales desarrollados. Por último, se presentará y expondrá el funcionamiento del banco de ensayos construido para caracterizar la respuesta del sensor en función de la temperatura.

### II.1 Técnicas de síntesis de recubrimientos delgados

La síntesis de recubrimientos se basa en la deposición o aplicación de un material sobre una muestra, pieza o componente (también llamado sustrato) de cara a mejorar alguna de sus propiedades o agregarle una cualidad extra. En el caso de los recubrimientos delgados el espesor de estos está comprendido entre los nanómetros y las decenas de micras (Figura I.9).

Existen muchos tipos de recubrimientos en este rango de espesores, los cuales se pueden clasificar siguiendo diferentes criterios, como la función que llevarán a cabo sobre el sustrato, o técnica con la que se aplican. Por ejemplo, en este trabajo cada una de las tres capas que forman el sensor tiene asociada una función, distinguiéndose claramente la capa aislante de la capa sensora, y por supuesto, de la capa protectora. Sin embargo, aunque la finalidad o función de la capa sea distinta puede que coincidan las técnicas con las que se depositen.

Teniendo en cuenta el estado en el que se encuentra el material a depositar a la hora de aplicarlo sobre el sustrato, las técnicas de síntesis de recubrimientos delgados pueden clasificarse en diferentes familias, como la fase vapor, la disolución y el estado fundido o semi fundido. A continuación, se desglosan algunas de estas técnicas (Figura II.1).

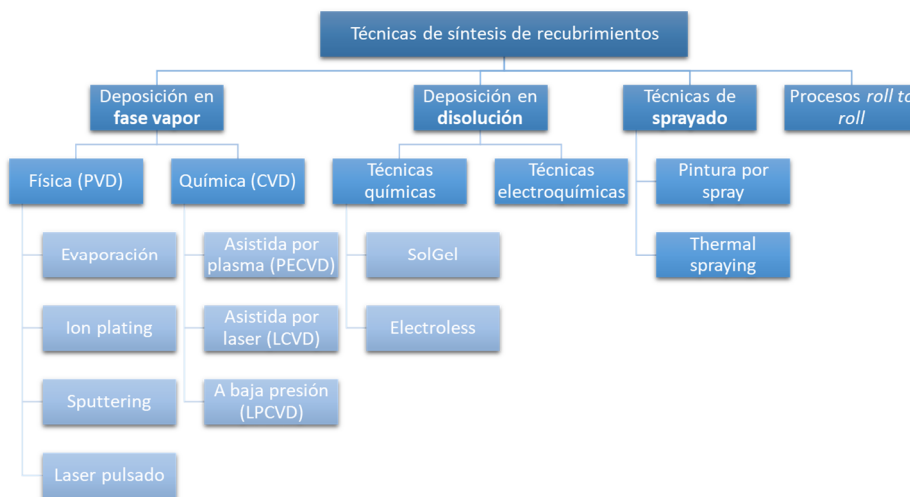


Figura II.1. Clasificación de algunas de las técnicas de síntesis de recubrimientos.

No obstante, previo a la descripción de las técnicas de síntesis con las que se ha trabajado en la presente tesis, cabe entender los rangos de espesores de recubrimiento que se pueden obtener con cada una de ellas, así como las temperaturas típicas a las que está sometido el sustrato durante la deposición del recubrimiento (Figura II.2). Ello ha de tenerse en cuenta a la hora de la selección del material sobre el que depositar para evitar una posible degradación de sus propiedades (efectos de templado, revenido, etc.).



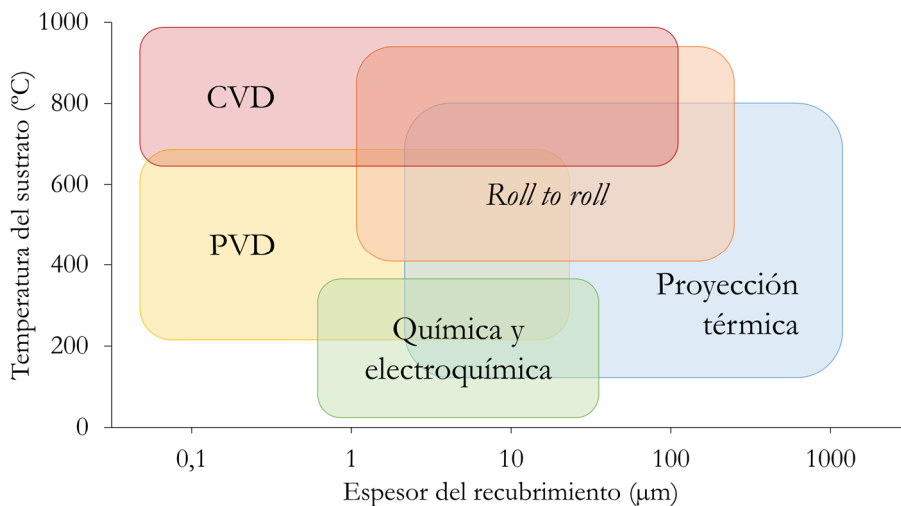


Figura II.2. Rango de espesores y requerimiento de la temperatura del sustrato para algunas de las técnicas de síntesis de recubrimientos.

En esta tesis se va a trabajar mayoritariamente con sustratos metálicos (acero inoxidable) y cerámicos, por lo que, aunque son materiales muy resistentes e inalterables en un rango amplio de temperatura, es necesario ser consciente de la existencia de una temperatura umbral para cada material o sustrato.

### II.1.1 Deposición en fase vapor

Este grupo de técnicas puede subdividirse en dos grandes familias:

- Deposición química en fase vapor, o también conocidas por sus siglas en inglés CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Éstas se basan en la utilización de precursores que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para lograr un producto depositado en forma de capa.
- Deposición física en fase vapor, o PVD (*Physical Vapor Deposition*) donde el material a depositar, en un estado inicial sólido es llevado a fase vapor, para después condensar sobre el sustrato y formar el recubrimiento.

En el contexto de esta tesis se ha trabajado con la técnica de PVD. De los métodos existentes para la evaporación de un material (calentamiento, laser, etc.), la técnica

conocida como pulverización catódica o *sputtering* es una de las más utilizadas para obtener recubrimientos.

### II.1.1.1 Proceso de pulverización

En el proceso de *sputtering* o pulverización, el material a depositar se encuentra en forma de bloque sólido, y la superficie de este es bombardeada con un gas inerte ionizado (plasma), razón por la cual también se conoce como “blanco” el material a depositar (haciendo referencia a que se trata del “objetivo” del bombardeo iónico). En dicho bombardeo, se produce una transferencia de energía desde los iones del gas inerte a los átomos del blanco (Figura II.3) y como consecuencia de ello, y tras varias colisiones en cascada, átomos o agregados de átomos de la superficie del blanco son expulsados de éste, pasando a la fase vapor y condensando sobre el sustrato.

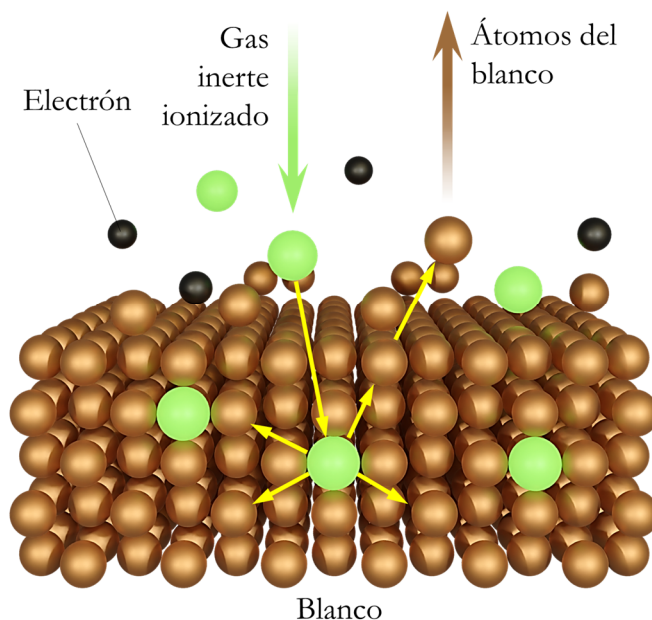


Figura II.3. Proceso de pulverización catódica.

De forma simplificada, el proceso de pulverización en la configuración clásica o diodo (ánodo y cátodo planos y enfrentados) conlleva las siguientes etapas:

### 1. Obtención de condiciones de vacío

Tras preparar la muestra sobre la cual se realizará la deposición, esta se introduce y se coloca en la cámara de vacío, junto con el material blanco (*target* en inglés), tal y como se muestra en la Figura II.4. La cámara se sella, y se lleva a cabo una etapa de vacío, extrayendo la atmósfera de su interior.

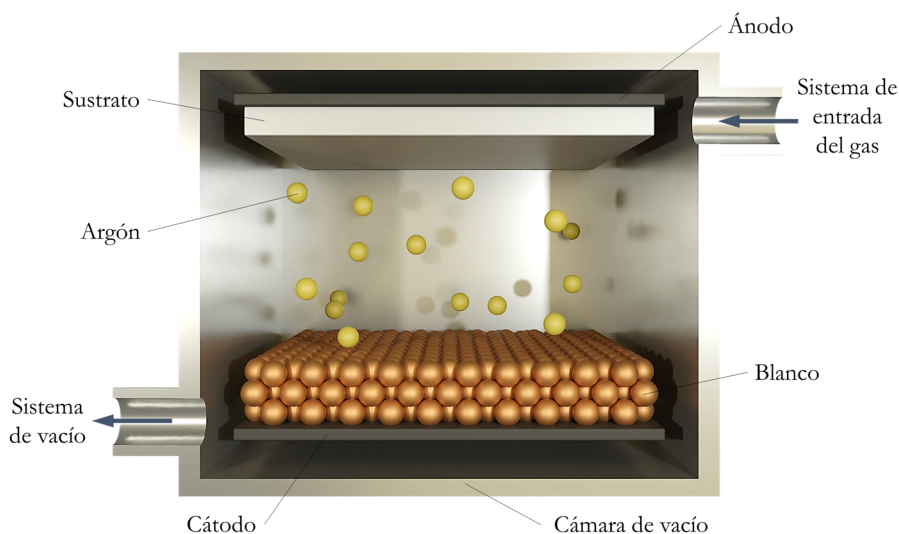


Figura II.4. Cámara de vacío con los principales elementos previa la deposición.

Durante este proceso, también se da la desorción de las sustancias que pudiera haber en la superficie de la muestra, optimizando la calidad superficial. Posteriormente, y después de alcanzar el nivel vacío óptimo, el gas de trabajo se introduce en la cámara (habitualmente un gas noble como el argón, Ar, con el objetivo de que no interactúe químicamente con el material del blanco).

En esta etapa también es posible precalentar la cámara y el sustrato mediante resistencias eléctricas ubicadas dentro de las cámaras. Con esto se favorece la adhesión del recubrimiento sobre el sustrato, además de ayudar en el proceso de desorción ya mencionado.

## 2. Ionización del gas de trabajo

Mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el blanco y el sustrato (cátodo y ánodo, respectivamente) se consigue generar un plasma con los átomos ionizados del gas inerte. Además, debido al proceso de ionización, en el proceso se generan electrones procedentes del gas de trabajo (Figura II.5).

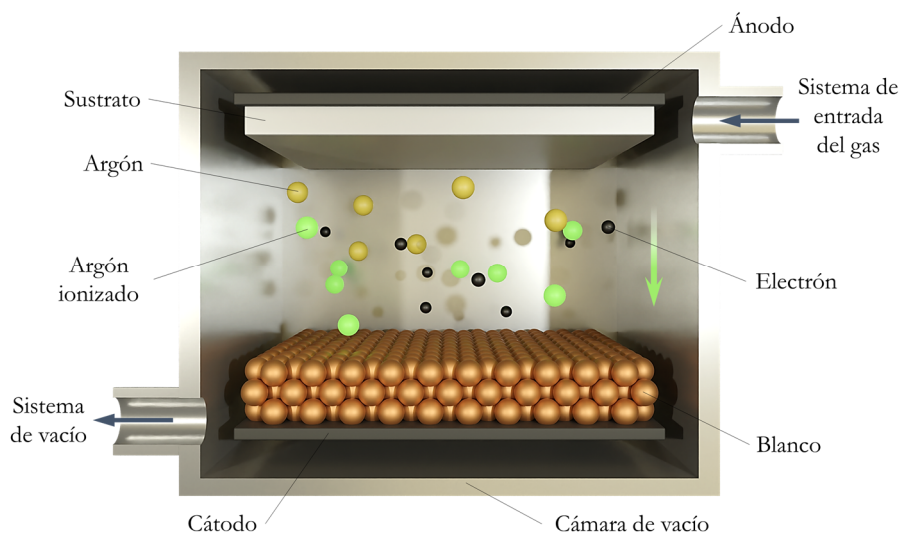


Figura II.5. Ionización del gas de trabajo.

Debido a la carga positiva que poseen los iones del gas de trabajo, estos son acelerados hacia el cátodo (el blanco). Esta aceleración produce un bombardeo de los iones sobre el blanco, transfiriendo el momento lineal de los primeros hacia el segundo.

## 3. Deposición del recubrimiento

Con la llegada de los iones del gas inerte ( $\text{Ar}^+$ ) a la superficie del blanco se dan colisiones en cascada en las capas más superficiales de este (Figura II.3), y si la energía transferida es mayor que la energía de unión de los átomos o partículas del blanco, estos se desprenden de la superficie en un proceso denominado pulverización (Figura II.6. a). Una vez que los átomos del blanco se encuentran en la fase vapor, estos viajan a través de la cámara de vacío (Figura II.6. b) y alcanzan el sustrato (Figura II.6. c). Así, capa a capa el recubrimiento va creciendo sobre el sustrato (Figura II.6. d).

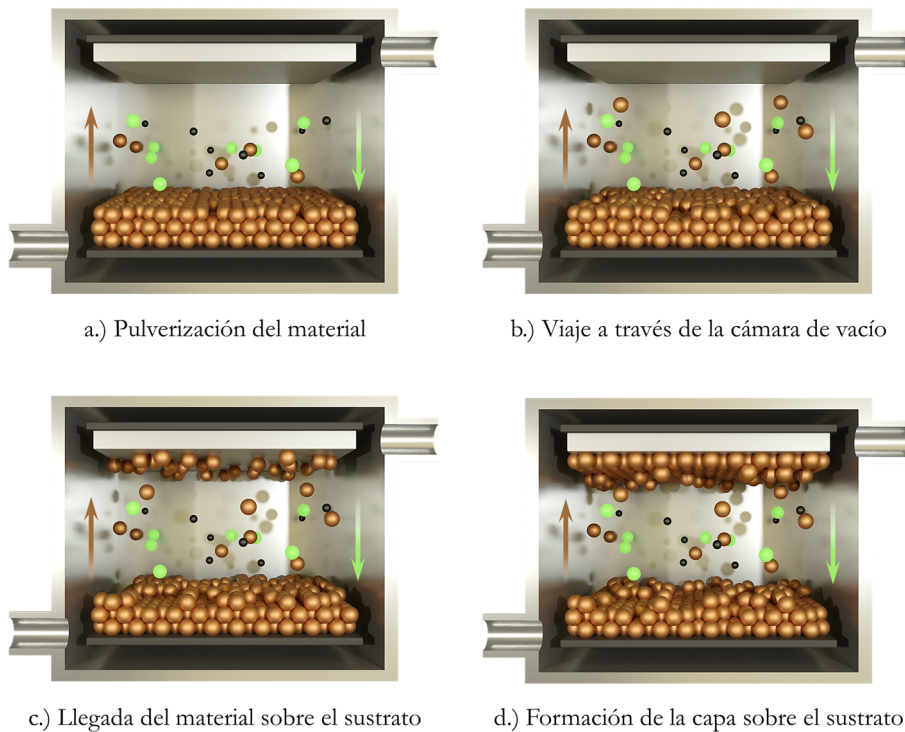


Figura II.6. Secuencia esquemática del proceso de deposición por *sputtering*.

Gracias a la alta energía con la que el material llega al sustrato, es posible que durante la etapa de crecimiento del recubrimiento se den fenómenos de difusión. Esta difusión permite el desplazamiento de los átomos sobre la superficie del sustrato antes de que queden anclados, otorgando así al recubrimiento una buena adherencia con el sustrato.

Al ser el mecanismo de evaporación consecuencia de un bombardeo iónico, las temperaturas alcanzadas suelen ser bajas comparadas con el punto de fusión del material del blanco. Ello permite depositar materiales de elevadísimos puntos de fusión (carburos, nitruros, etc.) a temperaturas relativamente bajas sin perjuicios o merma en las propiedades de los sustratos. Incluso, es posible depositar recubrimientos de materiales con altas temperaturas de fusión sobre materiales poliméricos, que de otra manera sería muy difícil conseguir.

En la configuración clásica (*glow discharge*), además de generar un flujo de átomos provenientes del blanco, la pulverización también promueve la emisión de electrones (también llamados electrones secundarios) desde la superficie de este

que, a su vez, una vez adquieran la energía cinética suficiente pueden ionizar nuevos átomos del gas de trabajo, manteniendo así el plasma encendido.

No obstante, para mantener el plasma activo bajo esta configuración (o lo que es lo mismo, el gas ionizado) es necesaria la aplicación de altos voltajes entre ánodo y cátodo, lo cual lo hace poco eficiente a la vez que se dispone de una ventana de presión del gas de trabajo y potencial aplicado muy reducida. Algunas alternativas para reducir el voltaje y mantener el plasma son la inyección de electrones en la cámara de vacío mediante un filamento, o la utilización de imanes (magnetrones) para confinar los electrones secundarios cerca de la superficie del blanco [Wang & Wu, 2023].

### II.1.1.2 Magnetron sputtering

Se trata de una mejora o variante de la configuración clásica de pulverización, donde un imán o magnetrón ubicado detrás del blanco, tal y como muestra la Figura II.7, confina el plasma en la superficie bombardeada del blanco. Los imanes permanentes, configurados en combinaciones de S-N-S y N-S-N, generan un dipolo o campo magnético en forma de anillos desde el centro del blanco hasta el exterior de este.

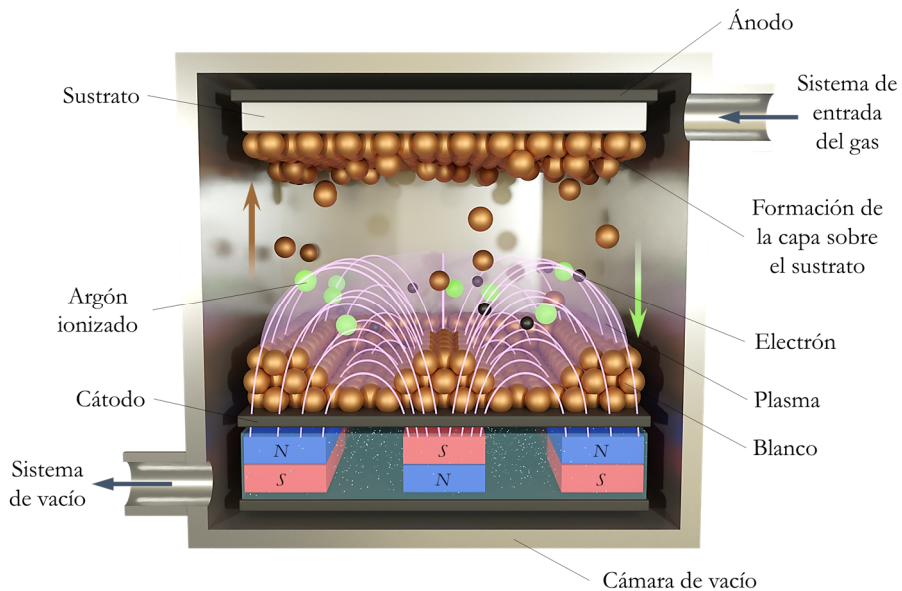


Figura II.7. Obtención de un recubrimiento metálico mediante el proceso PVD – *Magnetron Sputtering*.

Con el confinamiento del plasma alrededor del blanco se consiguen varias ventajas. Por un lado, se reduce el voltaje necesario para mantener el gas ionizado, dado que el plasma confina los electrones emitidos por el blanco cerca de este, consiguiendo la ionización de nuevos átomos de argón. Por otro lado, este aumento de especies ionizadas conlleva un incremento de átomos pulverizados del blanco, ampliando la ventana de presión-voltaje disponible para la deposición, y en general, derivando en un incremento en la tasa de deposición sobre el sustrato.

Los imanes son colocados de manera que por lo menos exista una línea de campo cerrada sobre la superficie del blanco. A partir de ahí, dependiendo de cómo estén el resto de las líneas de campo existen varias opciones. Cuando todos los campos están cerrados sobre la superficie del blanco se habla de un sistema **balanceado** (Figura II.8). Para ello, todos los imanes deben tener la misma fuerza, confinando así tanto el plasma (los iones de argón) como los electrones cerca de la superficie bombardeada. La superficie del sustrato se encuentra alejada del plasma, por lo que a este apenas llegan las especies ionizadas, consiguiéndolo solo los átomos pulverizados del blanco.

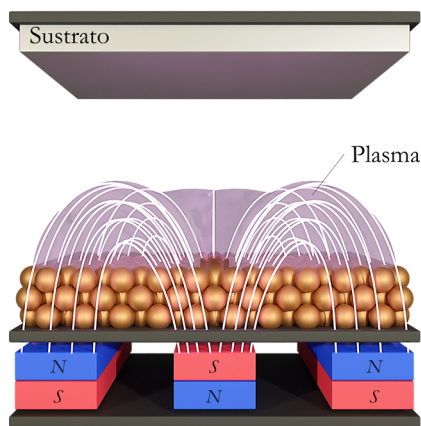


Figura II.8. Configuración balanceada de los imanes del magnetrón.

En una configuración **desbalanceada** los imanes tienen distintos tamaños, por lo que los campos magnéticos no están compensados. Si los imanes exteriores tienen más fuerza que el del centro (Figura II.9, derecha), es posible acercar los campos magnéticos, y por tanto el plasma, al sustrato, ionizando el argón de la zona y comunicando mayor energía a los átomos pulverizados. Esto mejora las propiedades del recubrimiento depositado, además de ayudar en la difusividad de

los átomos en el sustrato. Sin embargo, si el tamaño del imán central es mayor con respecto al exterior (Figura II.9, izquierda) los campos magnéticos apuntan hacia las paredes de la cámara, y la densidad del plasma cerca de la superficie del sustrato sigue siendo baja, razón por la cual esta configuración es poco utilizada.

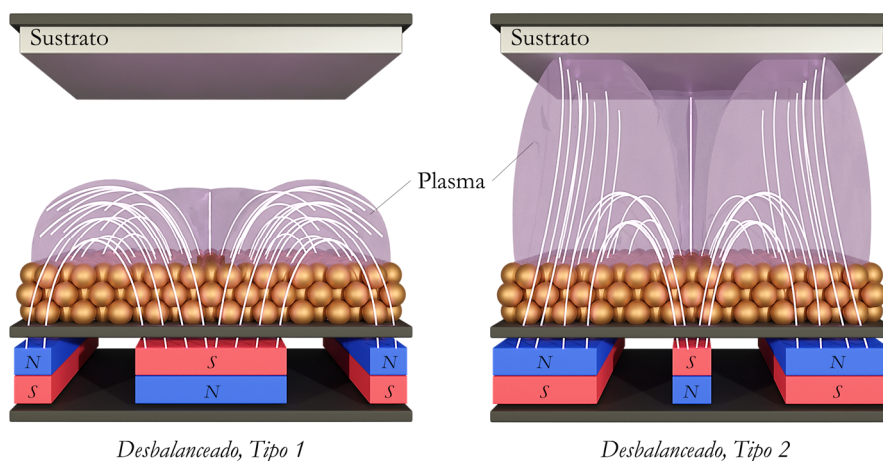


Figura II.9. Configuración desbalanceada de los imanes del magnetrón.

### Polarización de los sustratos.

De forma resumida, la energía de las especies que llegan al sustrato determina el tipo de crecimiento y otro tipo de propiedades como la adhesión o la microestructura. Una vía para ello es el uso de una fuente de alimentación externa conectada al portamuestras y someter a éste, y por ende a los sustratos, a un voltaje negativo (entre el mismo y las paredes de la cámara). La consecuencia de ello es la formación de un plasma entorno al portamuestras y el bombardeo de éste por los átomos ionizados del gas de trabajo (o lo que es lo mismo, transferencia de energía). Esta polarización negativa de los sustratos (o bias en inglés) permite añadir una variable para el diseño de las propiedades del recubrimiento mediante el control de la tensión de polarización [Fager, 2014].

Al aumentar la energía con la que los átomos pulverizados llegan al sustrato, se incrementa la movilidad y difusividad de los primeros sobre el segundo. Además de conseguir mejoras en la adherencia con el sustrato y mayor control sobre la composición química del recubrimiento, también se pueden modificar propiedades como la densidad, el tamaño de grano, orientación cristalográfica o estrés residual del mismo, entre otros.



### II.1.1.3 *Reactive Magnetron Sputtering*

El proceso descrito hasta ahora se utiliza para depositar materiales puros, metales o conductores eléctricos (como compuestos  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{WC}$  o  $\text{CrN}$ ), dado que el gas inerte no reacciona con el material del blanco. Sin embargo, también existe la posibilidad de desarrollar materiales compuestos mediante la incorporación de gases reactivos en la cámara de vacío, denominándose el proceso en este caso *reactive magnetron sputtering*.

Bajo estas condiciones, el gas inerte va acompañado de pequeñas cantidades de un gas reactivo, como pueden ser oxígeno, nitrógeno, el metano o el acetileno, que son introducidos en la cámara de vacío durante la síntesis para obtener así óxidos, nitruros o carburos a partir del material del blanco (Figura II.10). El gas reactivo, o en su caso el carbono, reacciona con la superficie del blanco, y con los átomos de este que se encuentran en el plasma ya pulverizados, de manera que sobre el sustrato se deposita el compuesto resultante.

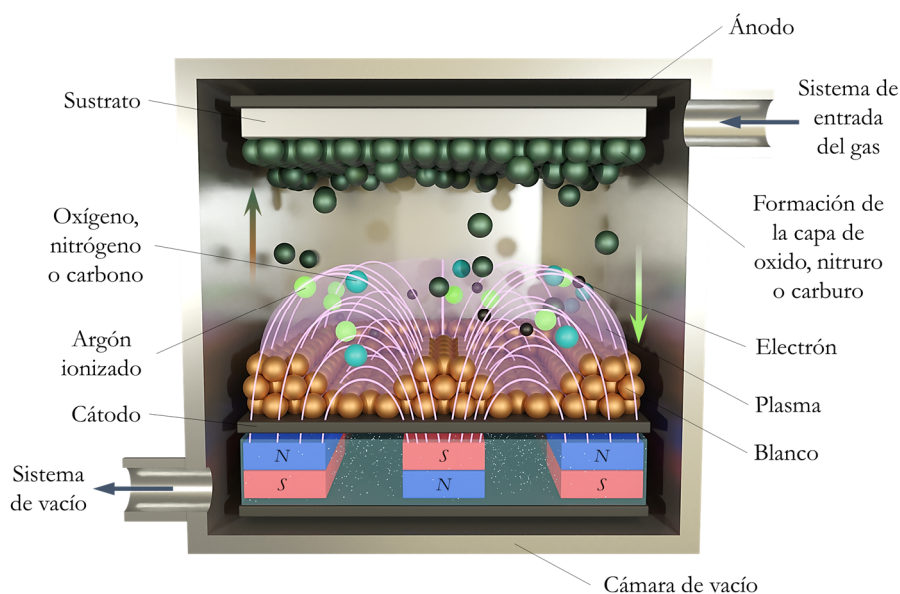


Figura II.10. Obtención de un recubrimiento del tipo óxido, nitruro o carburo, mediante el proceso PVD - *Reactive Magnetron Sputtering*.

Al comienzo del proceso, tras obtener las condiciones de vacío idóneas, se introduce el gas inerte (habitualmente  $\text{Ar}$ ). En este estadio inicial, al encender el plasma la superficie del blanco sigue siendo metálica. Sin embargo, a medida que el gas reactivo es introducido en la cámara, este se combina con el material del

blanco y forma una capa de compuesto sobre la superficie (a este proceso se le suele llamar envenenamiento o *poisoning*). De forma genérica, esta transición entre estados metálico y envenenado suele ser muy abrupta, así como presentar histéresis. Por ello, se hace necesario el uso de sistemas de control en lazo cerrado de la cantidad de gas introducido. En dichos sistemas, están presentes los siguientes elementos:

- Uno o varios sensores que monitorizan una o varias propiedades del proceso:
  - Presión parcial del gas reactivo.
  - Voltaje del blanco.
  - Líneas espectrales presentes en el plasma.
- Un actuador que controla la cantidad de gas introducida.
- Una unidad de procesado que, en función de la señal recibida por los sensores, calcula la desviación respecto a la consigna de envenenamiento deseada del sistema y aplica las correcciones necesarias para, mediante el aumento o disminución del gas reactivo, llevar al sistema a dicha consigna.

Algunos de los materiales sintetizados mediante esta técnica incluyen

- óxidos, como alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ) o zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ),
- nitruros, como nitruros de titanio (TiN), nitruros de cromo (CrN) o nitruros de aluminio (AlN)
- nitruros mixtos (CrAlN, TiAlN) u oxinitruros, y
- carburos, como carburos de tungsteno (WC).

#### II.1.1.4 Fuentes de alimentación

Como se ha comentado anteriormente, la manera de generar y mantener el plasma para el proceso de pulverización es mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el blanco y las paredes de la cámara, que se consigue con fuentes de alimentación. Existen dos tipos principales de fuentes dependiendo de su señal: fuentes de señal continua y fuentes de señal variable.

Las fuentes de **señal continua** o **DC** (*Direct Current*, por sus siglas en inglés) fueron las primeras en ser utilizadas en el proceso de sputtering, debido a la simplicidad que presentan. En ellas, la aplicación de voltaje es constante en el tiempo.

Sin embargo, al introducir un gas reactivo en la cámara, pueden cambiar las propiedades eléctricas de la superficie del blanco durante el proceso de envenenamiento y la formación de un nuevo compuesto en dicha superficie. En

caso de que este compuesto presente una baja conductividad eléctrica, se produce una acumulación de carga eléctrica sobre la superficie del blanco. La forma de liberar dicha carga o energía es en forma de arco eléctrico, con una emisión masiva, abrupta y no controlada de partículas provenientes del blanco. Además de dañar las fuentes de alimentación, se pierde el control sobre las propiedades del recubrimiento debido a la generación de clústeres, huecos, así como elevadas tensiones residuales.

Una posible estrategia para mitigar esta fenomenología es el uso fuentes de alimentación de **señal variable** en el tiempo (Figura II.11), las cuales son capaces de anular la carga generada sobre la superficie del blanco tras cada ciclo de señal, invirtiendo para ello el ánodo y el cátodo. Así, después de un tiempo de pulverización del blanco durante el cual su superficie ha ido adquiriendo carga positiva, se cambia la polaridad de la señal, y se consigue inyectar electrones en la superficie del blanco, minimizándose la generación de arcos. Asimismo, este tipo de señales pulsadas permiten incrementar la ionización de las especies provenientes del blanco (a potencias de valor eficaz o *root mean square*, RMS, equivalentes) respecto a las señales de corriente continua con lo que se consigue un mayor control sobre las propiedades del recubrimiento.

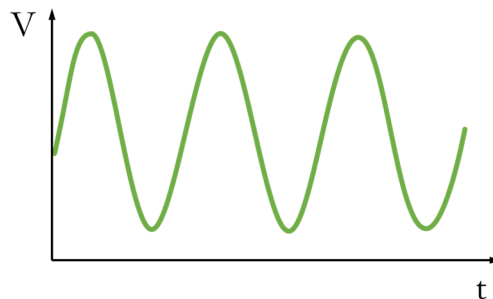


Figura II.11. Señal alterna de voltaje.

Existen varios tipos de fuentes de señal variables, entre las cuales destacan las de radiofrecuencia, las DC pulsadas y las HiPIMS. La señal de **radiofrecuencia (RF)** es sinusoidal, similar a la de la Figura II.11, pero desplazada hacia voltajes negativos ya que la movilidad de los iones es mucho menor que la de los electrones (Figura II.12). Según el estándar de bandas de radio industriales, científicas y médicas (ISM) estas fuentes operan a 13,56 MHz, con un ancho de bandas de 14 kHz, para no interferir en los sistemas de telecomunicación. Para voltajes negativos ( $V < 0$ ) se da el proceso de *sputtering*. Así, los iones del gas cargados positivamente son acelerados hacia el blanco. Mientras, para voltajes positivos

( $V > 0$ ) el proceso se invierte y ahora son los electrones los que son acelerados hacia el blanco, anulando la carga positiva generada en la etapa anterior.

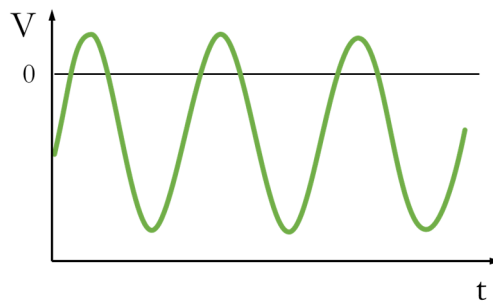


Figura II.12. Señal de radiofrecuencia.

Una variante de la señal DC que además permite contrarrestar la carga generada en el blanco es la **DC pulsada**. El funcionamiento es similar que en la fuente de RF: durante el tiempo de  $V < 0$  se da el proceso de *sputtering*, y en la siguiente etapa, para contrarrestar la carga de la superficie del blanco se genera un pulso, que durante el tiempo que esté a  $V > 0$ , anulará dicha carga. La señal resultante se conoce como onda rectangular (Figura II.13), muy utilizada en electrónica digital. La duración de cada proceso es totalmente parametrizable mediante el ciclo de trabajo (*duty cycle* en inglés), el cual se define como la relación entre el tiempo cuando la función está en su valor más alto y el periodo de la función. En este tipo de fuentes se trabaja a frecuencias de hasta 250 kHz.

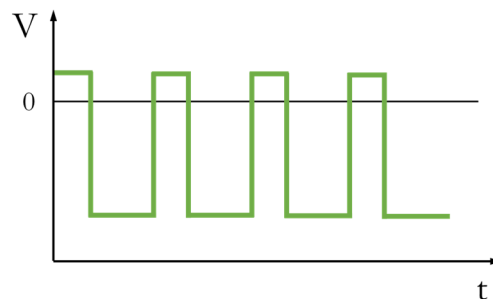


Figura II.13. Señal DC pulsada.

Por otro lado, existen fuentes de alimentación (**media frecuencia** o **MF**) capaces de alimentar dos magnetrones a la vez de forma dual, alternando cátodo y ánodo en cada ciclo (con frecuencias en torno a los 50 kHz) de pulso, permitiendo la ejecución de procesos reactivos en los que cambia la naturaleza eléctrica del blanco.

Una variante de este tipo de señales es la alimentación **HiPIMS** (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*), en donde la fuente de alimentación suministra al blanco pulsos de alta potencia. Es un tipo de señal DC pulsada, basada en ionizar el gas de trabajo mediante la aplicación pulsos cortos con densidades de potencia altas a baja frecuencia ( $<1$  kHz) con ciclos de trabajo inferiores al 10% (Figura II.14).

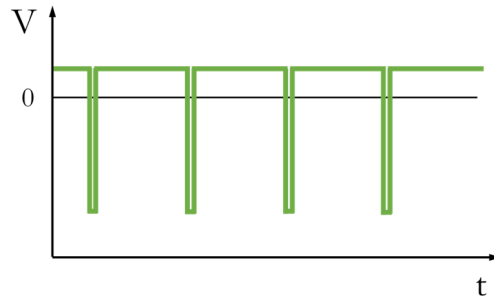


Figura II.14. Señal HiPIMS.

Con la técnica HiPIMS se consigue acumular y transferir una gran cantidad de energía al blanco en intervalos de tiempo muy cortos, es decir, con menor tiempo efectivo que en comparación de los pulsos de media frecuencia (Figura II.15). En consecuencia, se incrementa considerablemente el grado de ionización de las especies provenientes del blanco. Ello permite, mediante una correcta selección de parámetros de síntesis (potencias, presión de trabajo, polarización de los sustratos, etc.), mejorar propiedades como la densidad, la microestructura o la adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato.

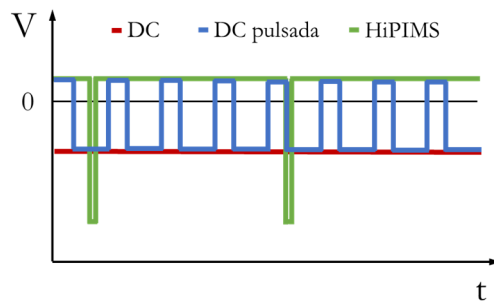


Figura II.15. Comparativa entre señales de DC, DC pulsada y HiPIMS.

### II.1.1.5 Mecanismo de crecimiento del recubrimiento

Las propiedades del recubrimiento se ven altamente influenciadas por su mecanismo de crecimiento, es decir, la manera en la que los átomos van

conformando el recubrimiento a medida que llegan a la superficie del sustrato. La energía con la que estos llegan o la temperatura a la que se encuentra el sustrato son parámetros que modifican las propiedades del recubrimiento obtenido.

Como se ha comentado anteriormente, con la polarización del sustrato o el incremento de la temperatura de la cámara se consigue conferir mayor energía a los átomos a la llegada a la superficie, por lo que se favorecen fenómenos de difusión y densificación de la capa depositada, además de obtener recubrimientos más cristalinos. Sin embargo, si se excede cierto valor en estos parámetros se corre el riesgo de generar tensiones residuales en el recubrimiento, así como fenómenos de pulverización (o re-sputtering) sobre el sustrato (en el caso de un bias excesivo), provocando defectos que ponen en peligro la integridad del recubrimiento.

Tras la pulverización de los átomos del blanco y su transporte a través de la cámara, estos llegan a la superficie del sustrato y condensan sobre él, primero nucleando y luego creciendo estos puntos de nucleación o agregados de átomos para formar una capa continua de recubrimiento.

### Nucleación

La Figura II.16 muestra el proceso simplificado de la nucleación de los átomos para formar el recubrimiento sobre el sustrato. Los primeros átomos en llegar a la superficie del sustrato se mueven a lo largo de esta, dado que no están en equilibrio termodinámico con la superficie. A medida que se mueven, chocan los unos con los otros y forman clústeres, aunque estos resultan ser poco estables y son adsorbidos por la superficie. Con la llegada de nuevos átomos y la formación de más clústeres, estos comienzan a colisionar entre ellos, incrementando así su tamaño. Tras alcanzar un determinado tamaño se incrementa su estabilidad en términos termodinámicos. Como consecuencia de ello, el crecimiento continúa creciendo tanto en tamaño como en número, formando así islas de nucleación.

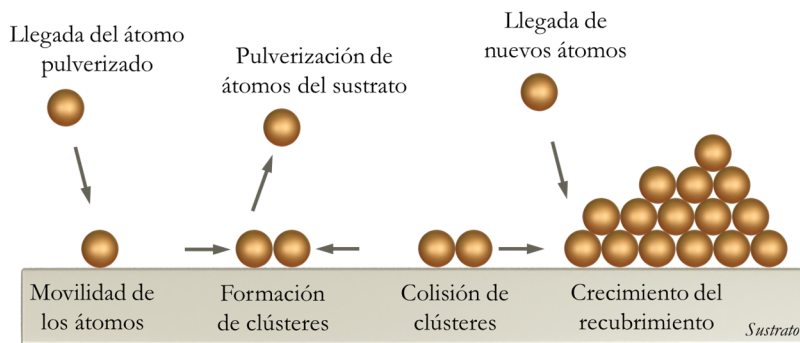


Figura II.16. Proceso de nucleación de los átomos sobre el sustrato.

### Coalescencia y crecimiento

Estas islas siguen creciendo y poco a poco se van uniendo entre sí para formar una capa continua. No obstante, durante la etapa inicial de crecimiento se puede diferenciar entre tres modelos diferentes [Aissani et al., 2022]:

- Modelo de crecimiento en isla o de Volmer-Weber (Figura II.17):

También conocido como crecimiento en tres dimensiones (3D). Se da cuando los átomos están más fuertemente unidos unos a otros, en comparación a lo que están con el sustrato. Esto puede deberse a la carencia de afinidad química entre el material depositado y el sustrato, o por tener estructuras cristalinas diferentes. A medida que los átomos llegan al sustrato, interaccionan unos con los otros y forman pequeños núcleos que van creciendo en dirección normal a la superficie en forma de islas, resultando en un recubrimiento con mayores tensiones residuales.

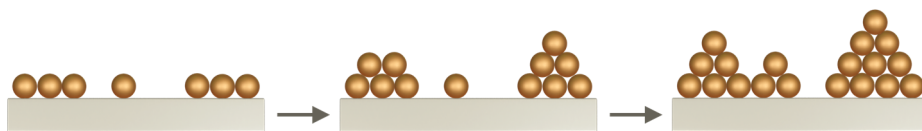


Figura II.17. Modelo de Volmer-Weber (isla).

- Modelo de crecimiento en capa o de Frank-van der Merwe (Figura II.18):

Cuando la energía de interacción con el sustrato es más fuerte que la energía de enlace entre los átomos, o la estructura cristalina de ambos es similar, se da un crecimiento de tipo epitaxial o en dos dimensiones (2D). Los átomos una vez llegan a la superficie comienzan a depositarse formando una monocapa, llenando la capa al completo antes de pasar a la siguiente capa.

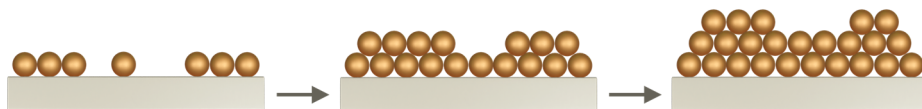


Figura II.18. Modelo de Frank-van der Merwe (capa).

- Modelo de Stranski-Krastanov (Figura II.19):

Es la combinación de los dos tipos de crecimiento anteriores, en la que se da un crecimiento monocapa a monocapa en los estadios iniciales, para después seguir creciendo en forma de isla.

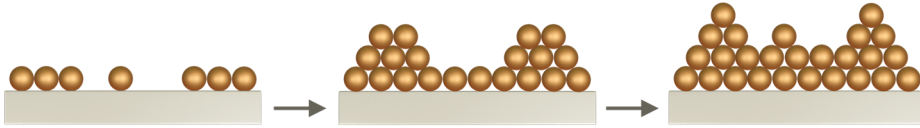


Figura II.19. Modelo de Stranski-Krastanov.

Es sabido que son varios los parámetros que pueden afectar al crecimiento del recubrimiento, como son la temperatura, la presión de trabajo, la potencia aplicada al blanco, la polarización del sustrato, la velocidad de rotación de las muestras, etc. También son varios los modelos que se han descrito para relacionar estos parámetros con las propiedades del recubrimiento, siendo el modelo de Movchan-Demchishin-Thornton uno de los más completos, dado que considera tanto el efecto de la presión de trabajo como el de la temperatura durante el crecimiento de la capa. Así, se pueden definir un total de cuatro zonas que van desde estructura amorfa a granular, pasando por cristalina, dependiendo del valor de la ratio entre la temperatura del sustrato ( $T_{sus}$ ) y la temperatura de fusión ( $T_{fus}$ ) del material depositado [Barna & Adamik, 1998]:

- Zona 1,  $\left( T_{sus}/T_{fus} < 0,2 \right)$ :

El crecimiento a baja temperatura se caracteriza por estructuras columnares alargadas y amorfas, rodeadas de defectos o huecos debido a efectos de auto-sombreado. Dada la poca movilidad de los átomos cuando llegan a la superficie del sustrato, estos se quedan cerca de la zona de llegada, siendo los efectos de difusión muy poco apreciables en este caso.

- Zona T,  $\left( 0,2 < T_{sus}/T_{fus} < 0,3 \right)$ :

En esta zona de transición existe mayor difusión superficial, aunque la difusión entre fronteras de grano está más limitada, derivando así en un crecimiento de grano más competitivo y heterogéneo, con estructuras que crecen con forma de "V". A medida que el recubrimiento crece la estructura va haciéndose más columnar, dado que se permite la difusión de los átomos con mayor facilidad.



- Zona 2,  $\left( 0,3 < T_{\text{sus}}/T_{\text{fus}} < 0,5 \right)$ :

Al ir aumentando la temperatura se forman estructuras columnares cristalinas con tamaños de grano que pueden superar el espesor de la capa depositada. La estructura obtenida es más homogénea dado que la difusión de los átomos a través de los bordes de grano es mayor. Estos bordes de grano están casi perpendiculares a la superficie del sustrato.

- Zona 3,  $\left( T_{\text{sus}}/T_{\text{fus}} > 0,5 \right)$ :

Se caracteriza por la formación de granos equiaxiales o en tres dimensiones, segregando las impurezas hacia lo que será el borde de grano, y dando comienzo a la formación de nuevos granos a medida que el recubrimiento va aumentando de espesor.

#### II.1.1.6 Equipos de deposición de PVD

Para la deposición de las capas de este trabajo, se han utilizado dos equipos semiindustriales de la compañía Cemecon. Por un lado, se ha utilizado una unidad CC800/8Plus con 4 magnetrones (200 x 28 mm<sup>2</sup> de superficie de blanco) y dos fuentes duales trabajando a 50kHz (Figura II.20).



Figura II.20. Unidad de PVD CC800/8Plus.

Por otro lado, para los recubrimientos depositados por tecnología HiPIMS se ha dispuesto de una unidad CC800HiPIMS dotada de 6 magnetrones (500 x 28 mm<sup>2</sup> de superficie de blanco), cuatro de ellos con capacidad HiPIMS (Figura II.21).



Figura II.21. Unidad de PVD CC800HiPIMS.

En ambas unidades se dispone de mesas rotatorias con sistemas planetarios, lo que conlleva a un incremento de la homogeneidad de los recubrimientos obtenidos para geometrías complejas de sustrato, dado que la superficie de este se ve expuesta al plasma desde diversos ángulos. Además, estos equipos destacan por la robustez durante los procesos de síntesis reactivos, dado que disponen de controles de lazo cerrado, de manera que los recubrimientos obtenidos son de gran calidad.

## II.1.2 Deposición mediante disolución

Dentro de las técnicas de síntesis de recubrimientos mediante disolución podemos diferenciar entre las técnicas químicas y las técnicas electroquímicas. Mientras que las primeras presentan la ventaja de basarse en procesos puramente químicos y no necesitar de energía eléctrica para llevar a cabo las reacciones químicas de la disolución, las segundas sí que hacen uso de la electricidad para promover el proceso de síntesis. Gracias a la aplicación de corriente se consigue que la tasa de deposición sea mayor en comparación con las técnicas químicas, además de tratarse de baños más estables y económicos.

De las técnicas electroquímicas destaca la **electrodeposición**, que consiste en la deposición, sobre un sustrato, de cationes metálicos disueltos en un electrolito gracias a la corriente eléctrica aplicada al mismo. Como se esquematiza en la Figura II.22, con el proceso adaptado al caso particular de la deposición de cobre puro, el cátodo o sustrato a recubrir se conecta al borne negativo de la fuente de alimentación, mientras que el ánodo está conectado al polo positivo. Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en un electrolito que contiene las sales disueltas del metal que se quiera depositar. En el caso del cobre, la sal comúnmente utilizada suele ser el sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), que se disocia aportando los iones de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a la disolución.

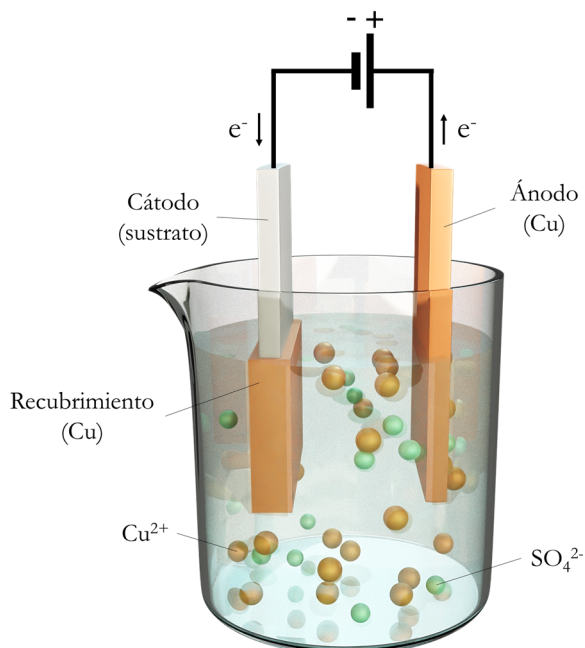
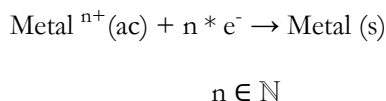
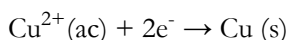


Figura II.22. Proceso de electrodeposición de cobre puro.

Estos iones se depositan sobre la muestra en su forma atómica gracias a los electrones aportados por la corriente eléctrica, según la siguiente reacción:



Donde para el caso particular del cobre se cumple:



A medida que el proceso avanza, los iones disueltos del metal se van reduciendo en el cátodo, y, por tanto, se van consumiendo del electrolito. Para reponer dichos iones y que el proceso continúe, normalmente el ánodo suele ser del mismo metal a depositar, para que así este se oxide y aporte los iones del metal. También se puede hacer esta reposición añadiendo los iones a la disolución directamente. Es de relevada importancia que el sustrato sea conductor eléctrico para que pueda así cerrarse el circuito: al cerrar el circuito hay corriente eléctrica y por tanto movimiento de iones. La consecuencia final es que se deposita el recubrimiento. El fin de la corriente eléctrica es aportar los electrones necesarios para que las reacciones químicas tengan lugar.

Cuando estos electrones son aportados por la oxidación de compuestos o reactivos que están disueltos en la propia disolución hablamos de recubrimientos químicos o **autocatalíticos**. El término inglés con el que se denomina a esta técnica, *Electroless Plating*, hace referencia a esa característica de no requerir de corriente eléctrica. Por tanto, no es necesario que el sustrato sea conductor eléctrico, lo cual abre la puerta a sustratos de diferente naturaleza.

Los mecanismos de hidrólisis y condensación, por medio de precursores químicos, también hacen posible la formación de materiales sólidos que pueden ser aplicados como recubrimientos. A esta técnica se le conoce como **sol-gel**, y suele utilizarse para producir óxidos metálicos.

En este trabajo los recubrimientos han sido depositados mediante las ya mencionadas técnicas químicas de *electroless* y sol-gel.

### II.1.2.1 *Electroless Plating – Recubrimiento autocatalítico*

Como ya se ha dicho anteriormente, la diferencia principal de esta técnica frente a la electrodeposición es que la cesión de electrones se da como consecuencia de la oxidación de un agente reductor, y no mediante la aplicación de electricidad. Es interesante destacar que es preferible que la mencionada transferencia de electrones entre el agente reductor y los iones metálicos se de lo más cerca posible de la superficie del sustrato. De lo contrario, simplemente se generan precipitados del metal en cuestión, y no un recubrimiento sólido y continuo sobre el sustrato. La Figura II.23 muestra el proceso particular para el caso del recubrimiento de cobre puro, donde la disolución se prepara con una sal de  $\text{CuSO}_4$  y un agente reductor (por ejemplo, formaldehído, hipofosfito o hidracina, entre otros).

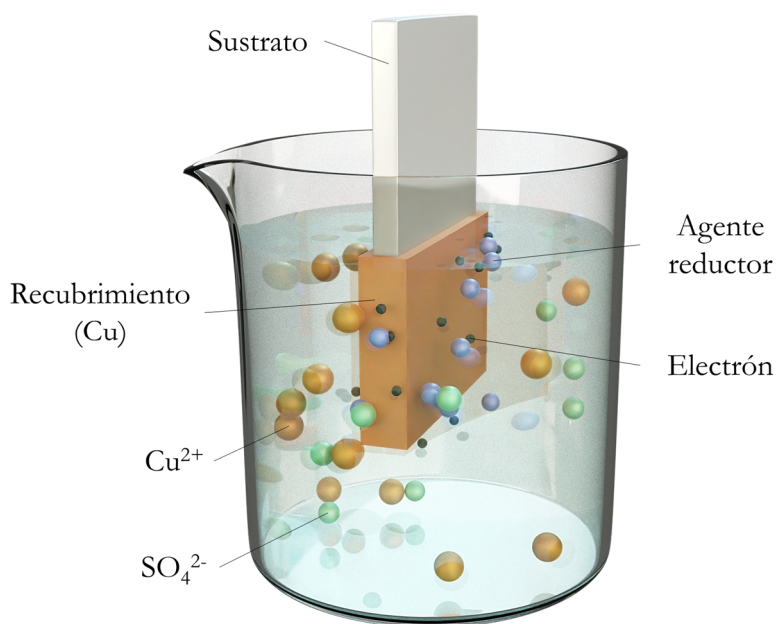


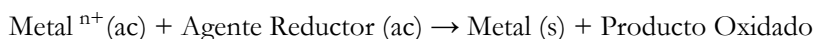
Figura II.23. Proceso de revestimiento autocatalítico de cobre puro.

Para ayudar a controlar la cinética de las disoluciones y evitar su descomposición, en muchos casos, estas disoluciones también contienen estabilizadores del baño y correctores de pH, entre otros reactivos.

Las dos reacciones principales que tienen lugar durante la deposición del metal son, en primer lugar, la oxidación del agente reductor (reacción anódica), y la posterior reducción de los iones metálicos (reacción catódica):

- Reacción anódica: Agente Reductor (ac)  $\rightarrow$  Producto Oxidado +  $m * e^-$   
 $m \in \mathbb{N}$
- Reacción catódica: Metal  $n^+$ (ac) +  $n * e^- \rightarrow$  Metal (s)

Como consecuencia, la reacción resultante simplificada (no equilibrada electrostáticamente) es la siguiente:



Al igual que en la electrodeposición, en este caso también se van consumiendo los iones metálicos a medida que se van depositando sobre el sustrato, así como con el resto de los reactivos presentes en la disolución. En procesos industriales, donde se trabaja en el recubrimiento de piezas de manera continua, se suelen utilizar técnicas como la recirculación de la disolución para reponer los reactivos, de manera que la composición del baño principal se mantenga constante y no se detenga el proceso de recubrimiento. Además, así se ayuda a mantener una mezcla homogénea en el baño, evitando que los reactivos precipiten.

Los recubrimientos autocatalíticos se pueden dividir en tres grandes grupos, dependiendo de la naturaleza de la capa obtenida:

- Recubrimientos **metálicos puros**: se trata de recubrimientos con muy pocas impurezas en su composición, resultado de una adecuada selección de reactivos y de las condiciones del baño químico. Algunos de los materiales metálicos que se pueden depositar en su forma más pura son el cobre [Deckert, 1995; Ghosh, 2019], el aluminio [Koura et al., 2008; Martin et al., 2017; Shitanda et al., 2009], el cobalto [Cheng et al., 2013] o el níquel [Ito et al., 2005; Nakao et al., 2003; Yae et al., 2005], entre otros.
- Recubrimientos en forma de **aleaciones**: con el objetivo de conseguir mejores prestaciones, nuevas funcionalidades o reducción de costes, se suelen diseñar recubrimientos multimetálicos, como aleaciones binarias o ternarias. Una de las familias de mayor trascendencia es la de las aleaciones de níquel-fósforo (Ni-P) y níquel-boro (Ni-B), dada sus buenas características en entornos corrosivos, o para evitar el desgaste y mejorar la lubricación de componentes con geometrías complicadas mejorando las propiedades frente al gripado [Loto, 2016]. Además, algunas de estas

propiedades como la resistencia a la corrosión, la estabilidad térmica o la resistencia eléctrica han sido mejoradas mediante la codeposición de otros elementos en baños de Ni-P. Algunos de estos ejemplos de aleaciones ternarias y cuaternarias son Ni-Cu-P, Ni-W-P, Ni-Sn-P o Ni-W-Cu-P [Balaraju & Rajam, 2005; C.-H. Chen et al., 2006; Georgieva & Armyanov, 2007; Liu & Zhao, 2004].

- Recubrimientos de **composites**: es el proceso de codeposición de materiales composite junto con las aleaciones descritas en el apartado anterior. El proceso consiste en agregar al baño químico partículas sólidas del material a combinar. Algunos ejemplos de materiales que se añaden son el carburo de silicio (SiC), la zirconia ( $ZrO_2$ ) o la alúmina ( $Al_2O_3$ ). Algunos estudios como los de Faraji et al., 2013, o C. Ma et al., 2014 ya han demostrado la mejora en las propiedades frente a la corrosión de las aleaciones de Cu-P-SiC y Ni-P-SiC, respectivamente, si se comparan con los resultados obtenidos para aleaciones binarias de Cu-P y Ni-P.

De manera general, se puede decir que la tasa de deposición por el método autocatalítico es menor que por electrodeposición. Sin embargo, los recubrimientos obtenidos mediante *electroless* son más uniformes. Esto se debe a que, durante el proceso de electrodeposición, la corriente eléctrica externa crea en la superficie de la pieza zonas con diferentes densidades de corriente (sobre todo en piezas de geometría compleja), lo que conlleva a un sobrecrecimiento localizado del recubrimiento en algunas áreas, en detrimento de otras. Este efecto se esquematiza en la Figura II.24.

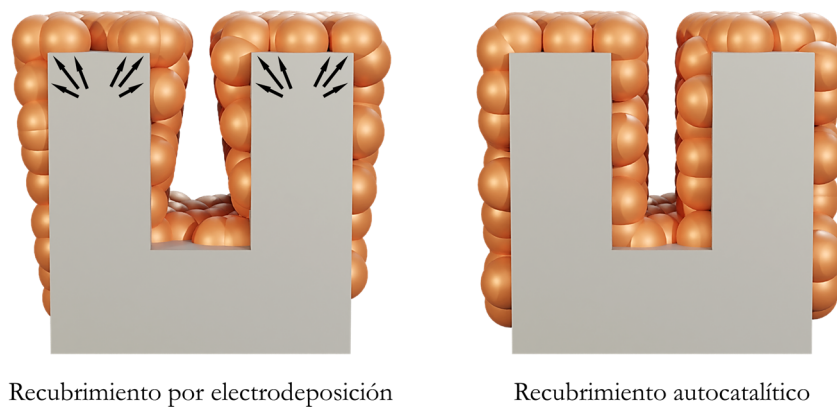


Figura II.24. Diferencias en la uniformidad del recubrimiento obtenido.

Además, presenta la ventaja de no requerir de sustratos que sean conductores eléctricos, ya que no es necesario que estos cierren el circuito eléctrico para que se genere el recubrimiento. En este caso, si se trata de sustratos con una superficie de carácter aislante, esta requiere de un tratamiento previo de cara a generar sobre ella zonas catalíticas para que se dé la deposición del metal sobre la superficie, y no en forma de precipitados. No obstante, este problema desaparece si el sustrato es de carácter conductor, dada la afinidad con los iones metálicos.

En este trabajo se ha utilizado la técnica autocatalítica para la síntesis de la capa sensora, por lo que, aunque el sustrato se trata de un tubo metálico, la deposición metálica se ha realizado sobre una capa aislante que recubre el tubo. Por ello, ha sido necesario catalizar la superficie de esta capa aislante (previa funcionalización), y así realizar un proceso autocatalítico para conseguir un recubrimiento metálico con buenas prestaciones. Cada una de estas tres etapas se describen a continuación.

### 1. Funcionalización

Se entiende la funcionalización como aquel proceso de modificación de la superficie de un material que permite introducir o unir a esta, grupos funcionales químicos, con el objetivo de dotar al material de ciertas características superficiales. Una estrategia para ello es la creación de una monocapa autoensamblada sobre la superficie de moléculas orgánicas, conocida con el acrónimo SAM por sus siglas en inglés (*Self-Assembled Monolayer*).

El proceso consiste en:

- sumergir el sustrato en una disolución con un determinado precursor, y
- esperar un determinado tiempo a que se forme la película SAM espontáneamente sobre la superficie de este.

Esta película se forma sobre la superficie al darse un tipo de adsorción conocida como quimisorción. Es decir, los agregados moleculares se unen a la superficie (adsorbente) tras una reacción química y dando lugar a nuevos enlaces químicos. Un punto importante para tener en cuenta es que la correcta elección del precursor, en base al tipo de sustrato, da lugar a un enlace más intenso entre muestra y agregados moleculares.

En este trabajo, el sustrato sobre el que se ha aplicado esta técnica ha sido Tubacoat, el cual se trata de un tubo con un recubrimiento cerámico basado en borosilicatos de la compañía Tubacex, y sobre el que se aportará más información en futuros apartados.



La funcionalización de este tipo de sustratos basados en silicio o borosilicatos consiste en el uso de moléculas organofuncionales de tipo silano (Figura II.25), y se realiza mediante un proceso llamado silanización.

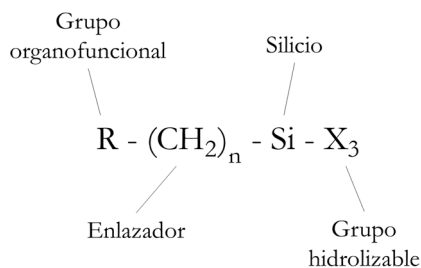


Figura II.25. Estructura general de un silano.

Para entender el proceso de silanización, primero es necesario conocer que estos silanos contienen tres principales grupos funcionales, tal y como se muestran en la figura anterior:

- El grupo organofuncional (R), que será el que dote a la superficie de la propiedad extra.
- El grupo enlazador  $(\text{CH}_2)_n$ , el cual trabaja a modo de unión entre el grupo funcional y el alcoxi.
- El grupo alcoxi, con un átomo de silicio (Si) y un grupo hidrolizable ( $\text{X}_3$ ). Este grupo hidrolizable, tras su hidrólisis, es desplazado por los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie de materiales como vidrio u óxidos metálicos. Gracias a esto se forma una unión covalente del tipo -Si-O-Si- entre la superficie de la muestra y las moléculas organofuncionales, donde cada átomo de silicio del silano queda unido a un átomo de silicio presente en la superficie de la cerámica, mediante un átomo de oxígeno.

Por tanto, en este estudio tenemos dos grandes protagonistas cuyo papel es imprescindible para que se dé la funcionalización de una superficie. Por un lado, está la propia superficie (en este caso el tubo Tubacoat), que necesita tener presentes en ella grupos hidroxilo, o, dicho de otra manera, se requiere que la superficie esté activa. Esta activación se puede realizar mediante técnicas químicas con el uso de bases o ácidos fuertes (hidróxido de sodio, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc.) o técnicas mecánicas como el granallado. El fin es que la superficie de la cerámica pase de ser inerte a ser reactiva al exponer estos grupos hidroxilo, tal y como se esquematiza en la Figura II.26.

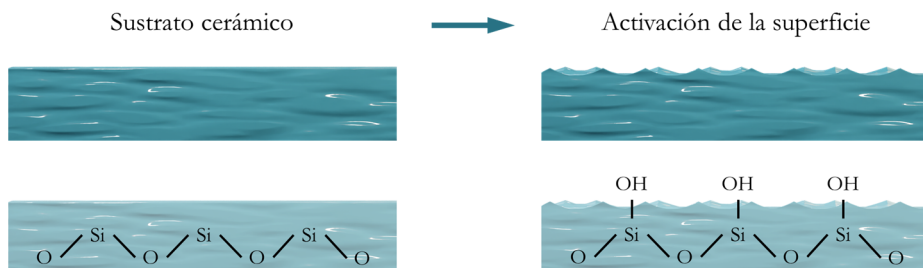


Figura II.26. Activación de la superficie de la cerámica.

Por otro lado, están las moléculas organofuncionales, como los silanos en este caso, que generarán una monocapa funcional sobre el sustrato. Existen diferentes métodos para aplicar el silano sobre la superficie y crear la unión con el sustrato, como los métodos de inmersión, de deposición en fase vapor, o aplicación por procesos de rotación (*spin coating*) o rociado (*spray*). Dentro de los métodos de inmersión los hay que trabajan con disoluciones acuosas, otras que pueden aplicarse con líquidos anhidros, u otros que se realizan mediante disoluciones alcohólicas acuosas. En el contexto de este trabajo se ha preparado una disolución alcohólica acuosa, compuesta por un 95% de etanol y un 5% de agua. A esta disolución se le han añadido  $5 \times 10^{-3}$  M del silano utilizado que, como se muestra en la Figura II.27, se ha tratado de (3-aminopropil) trimetoxisilano (APTS, con la fórmula química  $C_6H_{17}NO_3Si$ ).

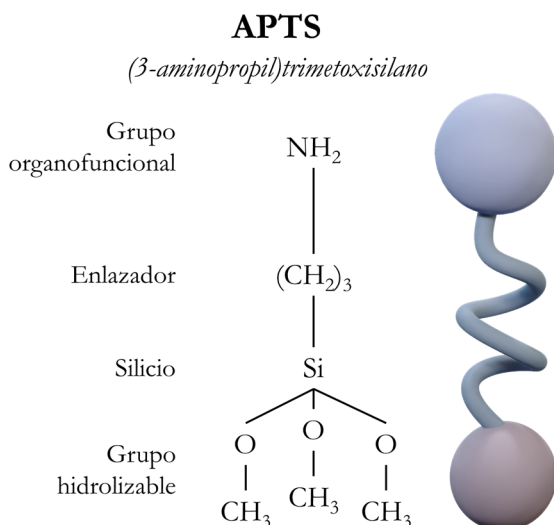


Figura II.27. Grupos funcionales del silano utilizado en este trabajo.

El proceso de silanización consta de varios pasos que a continuación se describirán, mostrando además figuras de carácter esquemático de los diferentes estadios del proceso. Primero, y tras preparar la disolución con el silano, se debe esperar varios minutos, dado que en este momento el grupo hidrolizable del silano se hidroliza mediante una reacción, y forma así el grupo hidroxilo. Este nuevo grupo en unión con el átomo de silicio forma el silanol (conexión Si-O-H), como se muestra en la Figura II.28.

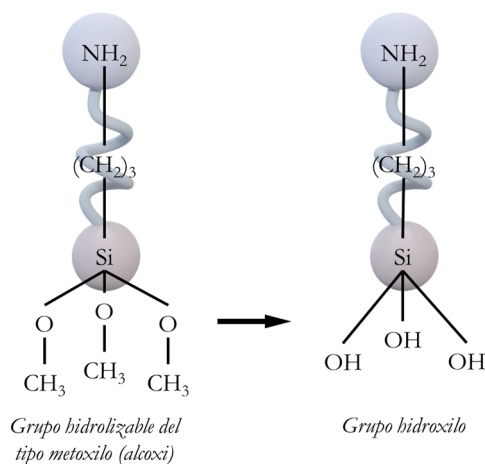


Figura II.28. Hidrólisis del grupo hidrolizables de la molécula APTS.

Tras este proceso, las moléculas comienzan a condensarse a oligómeros. Una vez que se procede a la inmersión del sustrato en la disolución, los nuevos grupos hidroxilo de estos oligómeros serán los que formen uniones de hidrógeno con los grupos hidroxilo existentes en la superficie del sustrato (Figura II.29).

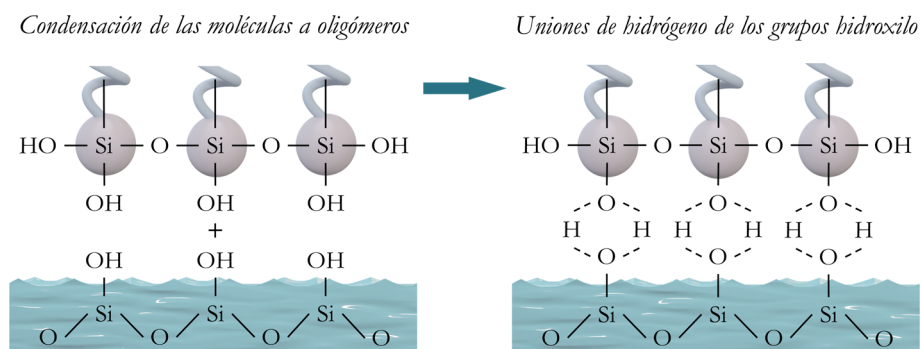


Figura II.29. Proceso de condensación del silano y su unión con la superficie del sustrato.

Después de un tiempo de espera (del orden de varios segundos), se extrae la muestra de la disolución y se procede al secado o curado. Este curado permitirá desarrollar uniones covalentes entre la monocapa de oligómeros y la superficie del sustrato (Figura II.30). Dependiendo del silano, se puede realizar un curado por luz ultravioleta (UV) o mediante aplicación de temperatura. En este trabajo en particular, tras una inmersión rápida de la muestra en la disolución con el silano, se ha procedido a curarlo en una estufa precalentada a 120 °C durante 10 minutos.

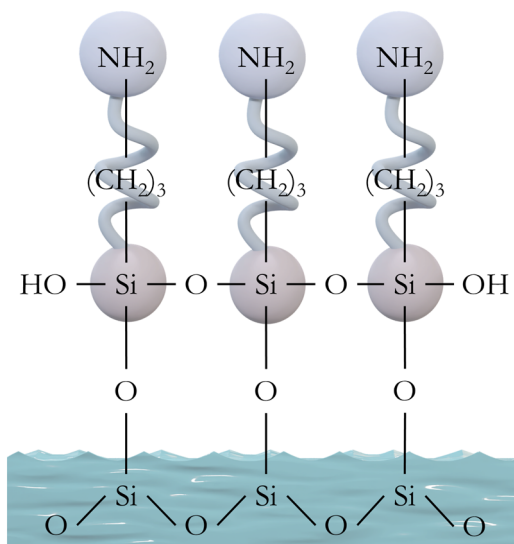


Figura II.30. Unión covalente entre la superficie del sustrato y el silano.

## 2. Catálisis

Durante el proceso autocatalítico de la deposición del metal se corre el riesgo de que este metal se deposite en forma de precipitados aislados, en vez de formarse una capa uniforme sobre la superficie del sustrato. O, dicho de otra manera, si la superficie del sustrato a recubrir no es lo suficientemente “atractiva” y no hay afinidad iónica, el metal no se depositará sobre ella. Por tanto, es necesario promover la reacción química causante de la reducción del metal hacia la zona deseada para que se dé la deposición sobre la superficie de interés. Esta superficie requiere por ello ser un catalizador de la reacción, razón por la cual es necesario catalizarla tras haberla funcionalizado.

Existen diferentes estrategias para catalizar la superficie, ya sea en un paso o en dos (estos procesos son conocidos como sensitización y activación). Para ello se

utilizan disoluciones de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ , etapa de sensitización) y cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ , etapa de activación) [Cui et al., 2012; Gan et al., 2012], u otras estrategias que implican nanopartículas de níquel, plata, oro y/o paladio [Chen et al., 2018; Kaewvilai et al., 2017; Ma et al., 2011; Y. Wang et al., 2019]. El proceso consiste en la inmersión de la superficie funcional, tras llevar a cabo el paso anterior, en un baño con la suspensión catalizadora durante el tiempo requerido en cada caso (del orden de la decena de minutos), para que se dé la deposición de esta capa catalizadora sobre la superficie del sustrato.

En este trabajo, se ha optado por la estrategia de hacerlo en un único paso, como se ilustra en la Figura II.31, mediante una disolución coloidal de estaño y paladio. Se ha preparado para ello una disolución acuosa de 0,08 M de  $\text{SnCl}_2$ , 0,0015 M de  $\text{PdCl}_2$ , y 6 M de ácido clorhídrico (HCl, al 37%), y tras precalentarlo a 40 °C, se han sumergido los sustratos.

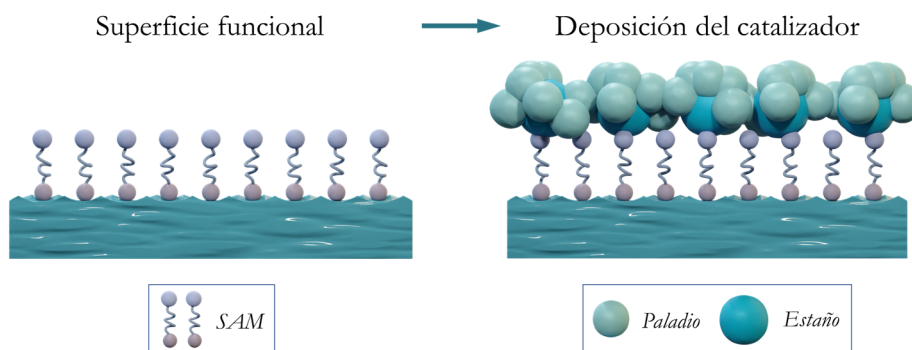


Figura II.31. Proceso de deposición del catalizador sobre la superficie funcional.

### 3. Deposición del metal

En esta última etapa se da realmente el recubrimiento autocatalítico del metal: los iones del metal disueltos en la disolución se reducen, gracias a la oxidación del agente reductor. Además de una sal del metal a depositar y del agente reductor que cederá los electrones, a la disolución también se le añaden otros aditivos como estabilizadores del baño, agentes complejantes, surfactantes, tensoactivos o aceleradores. El impacto real de los aditivos se sigue estudiando hoy día, dado que en aplicaciones relacionadas con nanotecnología este conocimiento es crucial debido a la influencia que tienen en la porosidad o en la direccionalidad de crecimiento del recubrimiento, entre otros [Muench, 2021].

Dependiendo del metal que se quiera depositar o qué propiedades de recubrimiento se quieran obtener, se utilizan diferentes combinaciones de los reactivos mencionados. Por ejemplo, en este trabajo, además de la sal portadora de los iones metálicos y el agente reductor, se ha utilizado un agente complejante de cara a acelerar la velocidad de deposición del metal. Este agente disminuye la diferencia de potencial de reducción entre el ion metálico y el agente reductor, ayudando en la cinética de la reacción.

Como se ha comentado anteriormente, para este desarrollo del recubrimiento autocatalítico se ha utilizado como sustrato el tubo recubierto de Tubacoat. Sobre él, el objetivo ha sido el de depositar tanto cobre como níquel puro, con la menor cantidad de impurezas posible, dado que como se ha comentado anteriormente, un RTD está hecho normalmente de un material metálico. Además, así se han podido comparar sus propiedades con las capas obtenidas con la técnica de *sputtering*.

Para la obtención del cobre metálico se ha comenzado con la preparación de una disolución acuosa de 0,05 M de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) y 0,11 M de ácido etilendiaminetetraacético (EDTA). El EDTA se usa como agente complejante o quelante, también conocido como ligando polidentado, cuya función es la de formar quelatos complejos con metales. Es habitual su uso en medicina para eliminar metales pesados del organismo. En el caso del recubrimiento químico, al unirse al ion metálico del cobre, el agente EDTA forma el quelato complejo de la Figura II.32, cuyo potencial de reducción (-0,216 V vs SHE, o *standard hydrogen electrode*) es menor que el del cobre (+0,158 V vs SHE). Así, tal y como se ha comentado anteriormente, se acelera la reacción y la deposición de la capa del metal de interés.

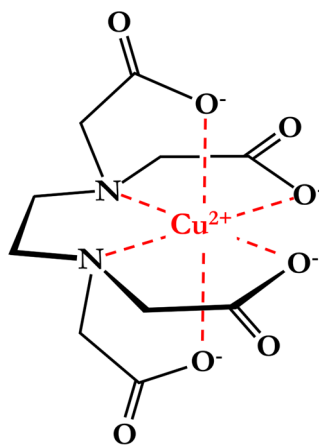
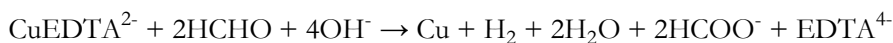


Figura II.32. Quelato complejo entre el EDTA y el ion de cobre.

Por otro lado, la corrección del pH se ha realizado mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH), hasta obtener valores cercanos a 12,5. Tras calentar la disolución a unos 40 °C e introducir la muestra catalizada en su interior, se ha agregado 0,15 M de formaldehído (agente reductor). La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El cobre comienza a nuclearse en la zona catalizada, para posteriormente seguir creciendo (Figura II.33), durante el tiempo que la reacción este activa o hasta que se retire la muestra del baño.

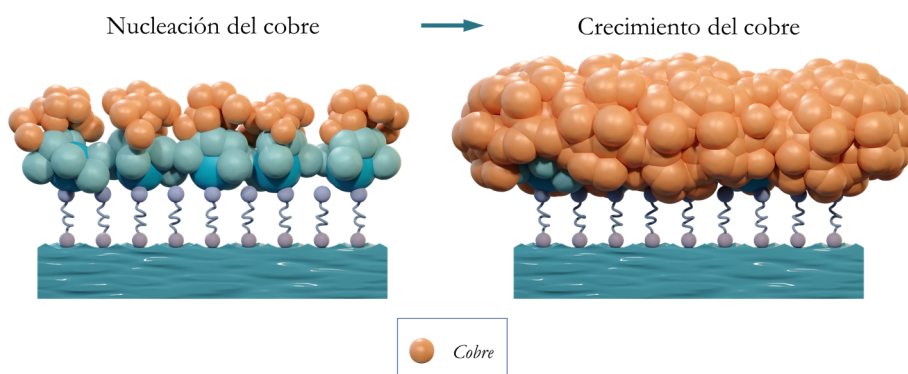


Figura II.33. Proceso de deposición autocatalítica del cobre.

En el caso del recubrimiento con níquel, también se ha procedido con la preparación de una disolución acuosa 0,05 M de sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ). Tras ello, se ha añadido amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) para que actúe como ligando monodentado y disminuir así la tendencia a precipitar del níquel (Figura II.34).

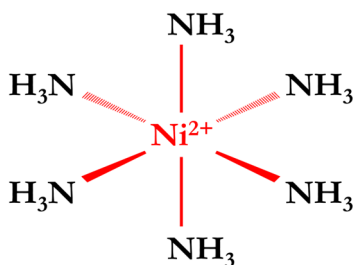
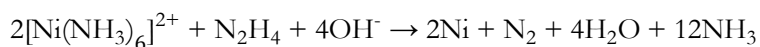


Figura II.34. Complejo de hexaminoníquel formado por un ion de níquel y seis moléculas de amoníaco.

El agente reductor utilizado en este caso ha sido la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), para lo que se ha utilizado una concentración de 0,25 M, quedando la reacción total de la siguiente manera:



Un punto para tener en cuenta es que la hidracina se reduce bajo condiciones alcalinas, por lo que interesa mantener el sistema bajo condiciones de pH superiores a 10. Ello se consigue mediante la adición de amoníaco. Asimismo, el sistema complejo que forma el amoníaco con el ion de níquel también necesita de pH altos para mantener su estabilidad. Tras todos estos ajustes, la deposición continua del níquel se ha dado al alcanzarse una temperatura del baño superior a 70°C. La Figura II.35 ilustra la nucleación y crecimiento de la capa de níquel.

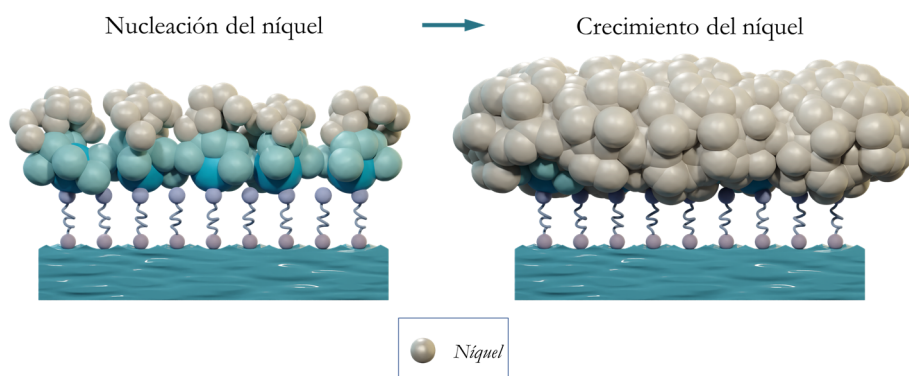


Figura II.35. Proceso de deposición autocatalítica del níquel.

El uso de la hidracina como agente reductor no es casual. El proceso de *Electroless Nickel Plating* convencional hace referencia a la obtención de recubrimientos de níquel en cuya composición se hayan también el fósforo y el boro como elementos aleantes. Para incorporar dichos elementos a la disolución, se usan agentes reductores que ya los poseen en su composición, como el hipofosfito sódico hidratado ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) para el caso del fósforo, y el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) o el dimetilaminoborano ( $\text{C}_2\text{H}_10\text{BN}$ ) para el caso del boro.

Sin embargo, para realizar una deposición pura de níquel (de más de 99% de pureza), es necesario recurrir a la hidracina como agente reductor [Cheng & Peng, 2010]. Su inestabilidad a alta temperatura, su peligrosidad o su elevado coste son algunas de las razones por las cuales la hidracina no se suele ver a escala industrial. Sin embargo, en sectores como los semiconductores su utilización puede estar



justificada debido a las exigencias de pureza de los recubrimientos [Sudagar et al., 2013].

### II.1.2.2 Proceso de recubrimiento por sol-gel

La técnica sol-gel se utiliza para fabricar óxidos metálicos y cerámicas, como por ejemplo óxidos de titanio o silicio, ya sea en forma de fibras, partículas o recubrimientos, entre otros (Figura II.36). El proceso habitual y común para todas las alternativas posibles comienza con la preparación de una suspensión coloidal o “sol” a partir de precursores en un medio líquido. Tras este paso y dependiendo de la ruta escogida, se pueden obtener diferentes productos.

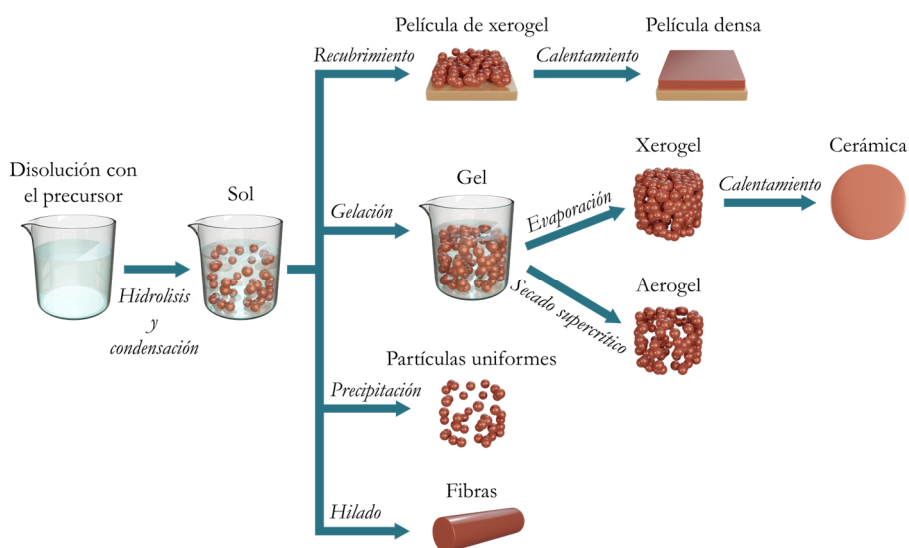


Figura II.36. Alternativas de fabricación para la técnica de sol-gel.

Si se sigue la ruta de la gelación se obtiene como resultado un “gel”. Mediante la evaporación de la fase líquida o solvente de este gel se pueden obtener estructuras cerámicas, cuyas propiedades pueden ser modificadas mediante un tratamiento térmico posterior. Sin embargo, si en vez de un proceso de gelificación, se aplica el sol directamente sobre una muestra, se consigue un recubrimiento del tipo cerámico. También es posible conseguir partículas cerámicas mediante precipitación, o fibras mediante hilado. Además, la técnica admite la adición de dopantes en la preparación de la solución inicial, así como ajustes de composición, abriéndose así a nuevos campos de aplicación. Con todo esto, y al tratarse de una

técnica con posibilidad de trabajar con temperaturas de curado bajas (<200 °C), el sol-gel es un procedimiento que genera gran interés.

En la preparación de la solución precursora se suelen emplear alcóxidos, gracias a los cuales se consigue un sistema híbrido orgánico-inorgánico [Mendoza & García, 2007]. La incorporación de compuestos orgánicos, además de reducir la temperatura requerida en el calentamiento, permite incrementar el espesor de las capas recubiertas mediante esta técnica.

El manejo y control de las reacciones de los procesos de hidrólisis y condensación es clave a la hora de obtener recubrimientos con las calidades deseadas. Parámetros como la cantidad de agua o etanol en la disolución, o la naturaleza de los grupos alcóxidos, afectan a dichas reacciones. Para el caso particular de los alcóxidos de silicio, las ratios de conversión, es decir, la cinética, de estas reacciones afectan al tamaño y estructura de las redes poliméricas originadas [Malucelli, 2016]. De cara a acelerar las velocidades de reacción de la hidrólisis es común el uso de catalizadores, los cuales dependiendo de su naturaleza influirán de una manera o de otra sobre las propiedades del recubrimiento obtenido:

- En el caso de catalizadores ácidos (Figura II.37), la etapa de condensación comienza durante la hidrólisis de los grupos alcóxidos. Es decir, durante un periodo se producen en simultáneo las dos reacciones. Este hecho conlleva a la disminución de enlaces siloxano (Si – O – Si), prevaleciendo los grupos silanol (Si – O – H). Las estructuras creadas son más lineales y con menos especies poliméricas ramificadas, y por tanto más porosas [Vieira et al., 2018; Esposito, 2019].

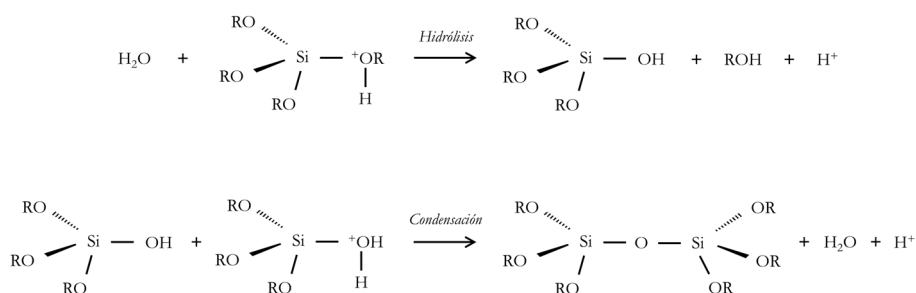


Figura II.37. Procesos de hidrólisis y condensación en condición ácida.

- Para los catalizadores básicos (Figura II.38), la hidrólisis ocurre más rápido dado que la base previene la aglomeración de partículas del sol, dándose la condensación después de que la etapa de hidrólisis haya terminado. Así se obtienen materiales altamente densos y con menor presencia de grupos silanol [Alothman, 2012; Mirzaei et al., 2020].

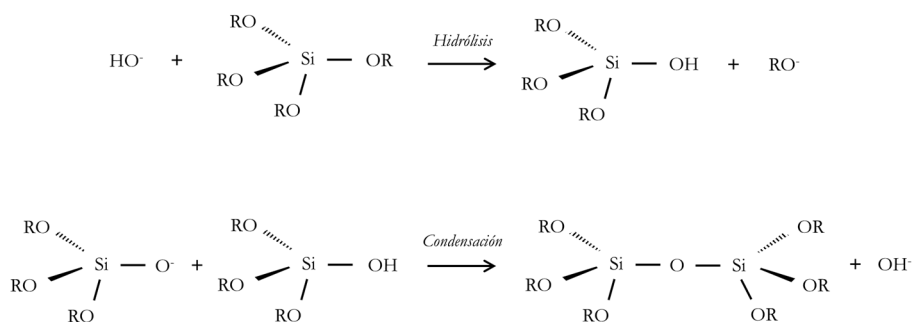


Figura II.38. Procesos de hidrólisis y condensación en condición básica.

La formación de la unión o del enlace químico entre un recubrimiento basado en silanos mediante sol-gel y un sustrato metálico (proceso representado gráficamente mediante la Figura II.39), se realiza de forma análoga a lo explicado en el apartado previo sobre la funcionalización de la superficie cerámica, o de la aplicación de promotores de la adhesión basados en agentes de unión de tipo silano [G. Pape, 2011], dado que para todos los casos se trata de métodos que implican reacciones similares. En el caso particular del sol-gel, el proceso se llevaría de la siguiente manera:

- Con el proceso de hidrólisis del “sol” y la activación de la superficie metálica (M), se forman grupos hidroxilo (OH) en ambos materiales.
- Al aplicar el “sol” sobre el sustrato se da la reacción de condensación entre los grupos hidroxilo del primero con el segundo.
- Tras la reacción se forman uniones covalentes (Si – O – M) entre el recubrimiento y el sustrato.

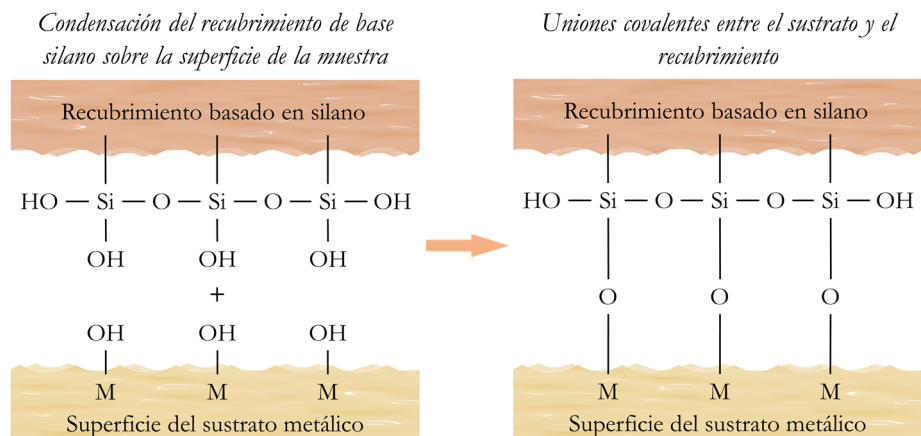


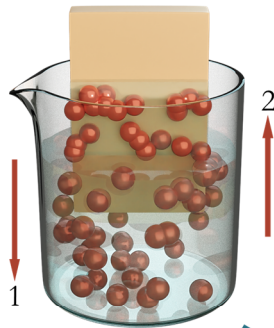
Figura II.39. Condensación del “sol” sobre el sustrato metálico.

Para el proceso de aplicación del recubrimiento existen diversas técnicas como pueden ser técnicas de pulverización, centrifugado, rodillo o inmersión. En el caso de muestras pequeñas o de geometría compleja, el método de inmersión se presenta como la mejor alternativa, además de que tiene la ventaja de no requerir de gran espacio. Por su parte, el método de pulverización parece interesante para piezas de mayor tamaño, además de tener potencial para aplicarlo localmente (en un área determinada).

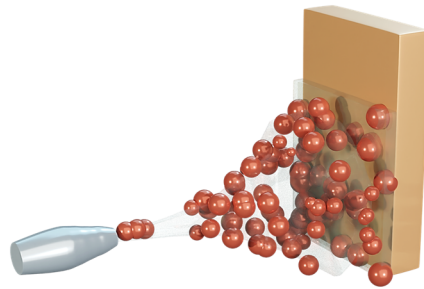
El proceso en ambos casos comienza con la aplicación del recubrimiento, como se muestra en la parte superior de la Figura II.40. Para el caso de la técnica por inmersión es importante controlar la velocidad de salida (identificado con el número 2 en la figura) dado que esta condiciona el espesor de la capa final. De la misma manera, en el método de pulverización, la velocidad a la que se mueve la boquilla también influencia el recubrimiento final. Es habitual utilizar robots motorizados que permitan realizar extracciones de las muestras o movimientos a velocidades constantes para un control óptimo del espesor obtenido. Para ambas técnicas la viscosidad del “sol” es otro parámetro importante, puesto que cuanto mayor viscosidad, mayor espesor de capa se obtendrá.

Tras la aplicación del “sol”, se tiene que dar la evaporación del solvente, normalmente a temperatura ambiente. Así, se forma una película de xerogel sobre el sustrato, que requiere de un curado a mayor temperatura en el que se comprime y se condensa sobre la superficie (mediante el proceso detallado anteriormente), convirtiéndose en un recubrimiento cerámico con buenas propiedades fisicoquímicas (estabilidad térmica, resistencia a la degradación, etc.).

Recubrimiento por **inmersión**

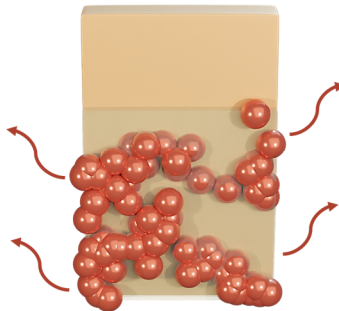


Recubrimiento por **pulverización**



Película de xerogel

*Evaporación a temperatura ambiente del solvente*



*Curado*

Recubrimiento cerámico



Figura II.40. Fabricación del recubrimiento por sol-gel.

En este trabajo, se han preparado dos disoluciones precursoras diferentes dada la función final de cada uno de los recubrimientos obtenidos mediante ellos. Por un lado, para la capa aislante se ha utilizado una disolución precursora basada en TEOS y TPOZ (zirconium IV propoxide) añadiendo un pequeño porcentaje de soja epoxidada. A esta disolución precursora se le denominará como SGA001.

Por otro lado, con el fin de obtener recubrimientos transparentes basados en óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), se ha preparado una disolución precursora con dos alcóxidos de silicio, conocidos como tetraetilortosilicato (TEOS) y trietoximetilsilano (MTES). La formulación está basada en una relación molar de 1:2:5 de TEOS, MTES y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), respectivamente, utilizando etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) como disolvente. La denominación para este sol será SGP001.

### II.1.3 Proyección térmica

La proyección térmica o *Thermal Spraying*, es una técnica de deposición que se engloba dentro de las técnicas de rociado o *spray*. Consiste en calentar el material de partida, ya sea por combustión o por medios eléctricos, llegándolo a fundir o semi fundir, y rociarlo posteriormente sobre la muestra (Figura II.41). Materiales como metales, cerámicas o composites son alimentados en forma de alambre o polvo, y son proyectados sobre la muestra, generando una acumulación de partículas que le dan espesor al recubrimiento.



Figura II.41. Proyección térmica sobre sustrato plano.

Existen diferentes tipos de procesos de proyección dependiendo de la temperatura y velocidad de las partículas utilizadas: pulverización por plasma, llamas, alta velocidad, detonación tanto en caliente como en frío, entre otros (Figura II.42). La proyección en frío permite trabajar con materiales sin necesidad de fundirlos, lo que abre la puerta a utilizar tanto materiales como sustratos sensibles a variaciones térmicas. Los recubrimientos obtenidos por proyección de plasma por su parte presentan mayores tolerancias a la deformación, así como protección frente a corrosión o desgaste.

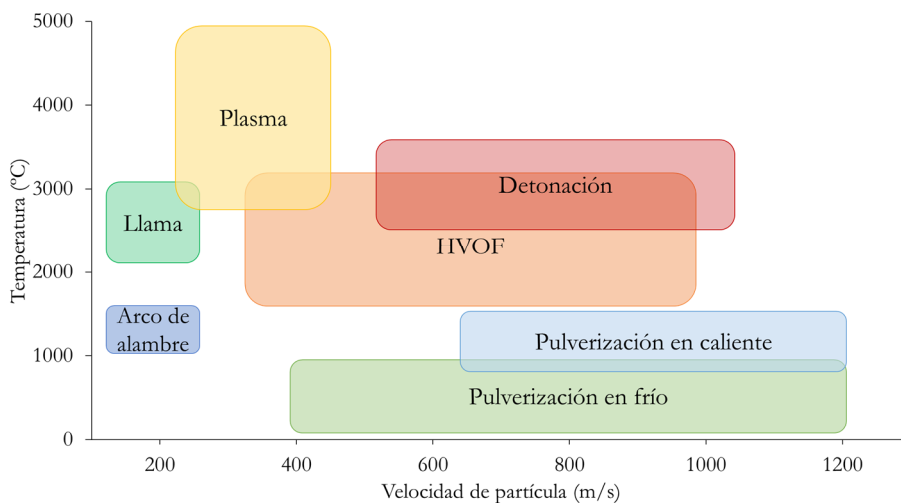


Figura II.42. Clasificación de algunos tipos de procesos de proyección térmica.

En el presente trabajo se ha hecho uso de un equipo de proyección térmica por **detonación** de la marca/modelo Kuka 300 (robot de 6 ejes) para depositar una capa aislante sobre el tubo (Figura II.43). Se trata de una técnica habitual a nivel industrial en sectores como la industria petrolera, aeronáutica o la fabricación de maquinaria pesada, entre otros, utilizándose generalmente para fabricar recubrimientos duros que soporten el desgaste. Debido a las altas velocidades de las partículas eyectadas, se reduce tanto la rugosidad superficial como la porosidad del recubrimiento final, en comparación con el obtenido mediante proyección por plasma, por ejemplo.

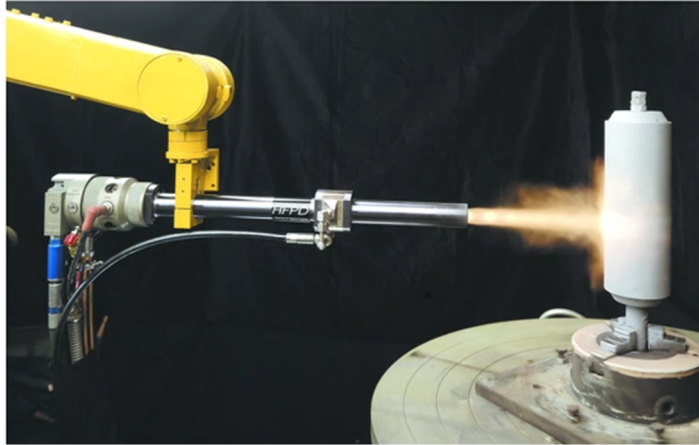


Figura II.43. Equipo de detonación de pulsos de alta frecuencia.

El sustrato requiere de un tratamiento superficial como granallado o mecanizado para garantizar la adherencia entre las dos intercaras, dado que la unión es, en gran parte, mecánica y no metalúrgica. Tras una limpieza adecuada para retirar aceites y otro tipo de suciedad que podría dañar la calidad del recubrimiento obtenido, se procede a depositar mediante la misma técnica una primera capa de anclaje o de unión, normalmente de aleaciones de níquel-cromo o níquel-aluminio.

Después, se da comienzo al proceso propiamente de deposición de la cerámica. Para ello, y tras introducir previamente el oxígeno con el combustible en la cámara de combustión, se introduce también la materia prima en forma de polvo. Tras prender la mezcla, la materia prima sale disparada hacia el sustrato a depositar. Se utiliza un gas como el nitrógeno para preparar el cañón para una nueva detonación.

#### II.1.4 Tipos y preparación de los sustratos

Aunque el objetivo final de este trabajo ha sido el desarrollo de sensores de temperatura sobre la superficie exterior de tubo, han sido varios los tipos de sustratos utilizados durante el desarrollo de estos. A continuación, se comentan uno a uno, junto con los diferentes tratamientos superficiales que se han llevado a cabo.

##### II.1.4.1 Testigos de silicio

El grueso de este trabajo se ha realizado con la técnica de *magnetron sputtering*. Ello ha implicado numerosas pruebas de síntesis para las capas aislante, sensora y



protectora. De cara a testear las propiedades de las capas depositadas, se ha dispuesto de porciones de obleas comerciales de silicio monocristalino como las de la Figura II.44. En ellas se han caracterizado propiedades como el espesor, la composición química o las fases cristalinas del recubrimiento depositado. Como las obleas vienen pulidas de fábrica por una de las caras, no han necesitado ningún tratamiento adicional en superficie. Tras preparar varias porciones, se han limpiado las muestras sumergiéndolas en una mezcla de disolventes orgánicos (etanol y acetona de alta pureza) y lavándolas en un equipo de ultrasonidos durante 15 minutos. Después, se han secado mediante aire seco comprimido.

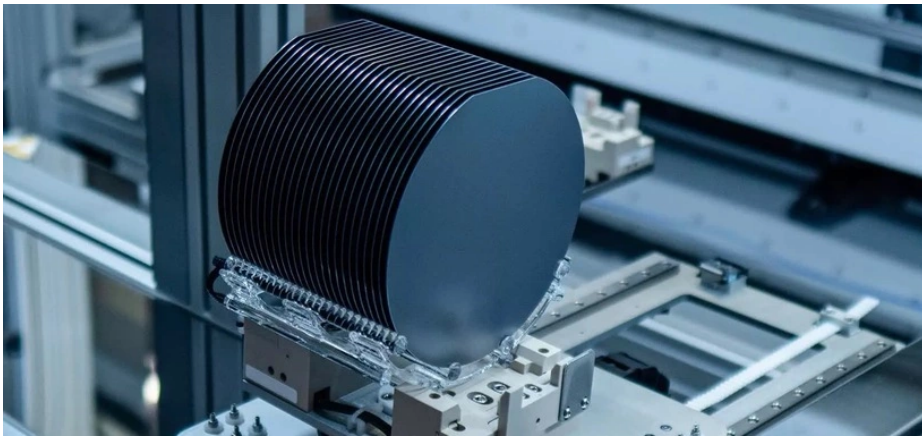


Figura II.44. Obleas de silicio monocristalino [Baños, 2022].

#### II.1.4.2 *Sustratos de acero inoxidable*

El Grupo Tubacex es fabricante y distribuidor de soluciones tubulares sin soldadura en acero inoxidable y aleaciones base níquel. Es una compañía que integra todo el proceso, desde el diseño hasta la distribución, pasando por la fabricación del acero, el conformado de las barras y la extrusión del tubo. Gracias a esto, se ha podido disponer de diferentes tipos de sustratos y aleaciones. Es de mencionar que el diseño, la fabricación y el comportamiento del sensor no varía de una aleación a otra. Sin embargo, la deposición de los sensores sobre una aleación u otra estará condicionada por el caso de uso o aplicación final del sector donde se destinen estos tubos.

En cuanto a los diferentes tipos de sustratos, han sido dos las geometrías testeadas. Por un lado, se han realizado pruebas sobre sustrato plano o chapas. De cara a

mejorar el acabado de las chapas y garantizar una multicapa con propiedades homogéneas, como por ejemplo la adherencia, se han granallado las superficies a depositar (Figura II.45).

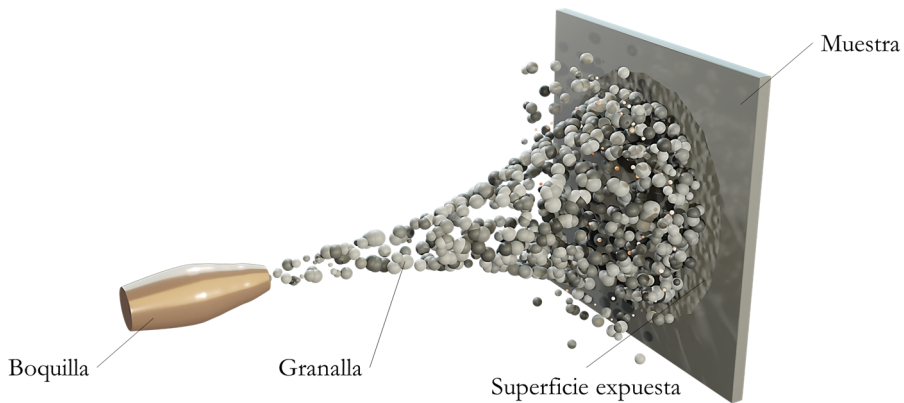


Figura II.45. Esquema simplificado del proceso de granallado.

La otra geometría escogida, evidentemente, ha sido el tubo (Figura II.46). Por ello se han cortado diferentes secciones de tubo, con diferentes diámetros y espesores. Como se tiene que garantizar la continuidad eléctrica del sensor, se tienen que evitar la presencia de defectos sobre la superficie a la hora de depositar la capa aislante. Esto ha sido muy relevante en el caso de las técnicas de capa fina como el *reactive magnetron sputtering*. Por eso, tratamientos superficiales como el torneado, el lijado o el granallado han sido aplicados en la superficie de los tubos.

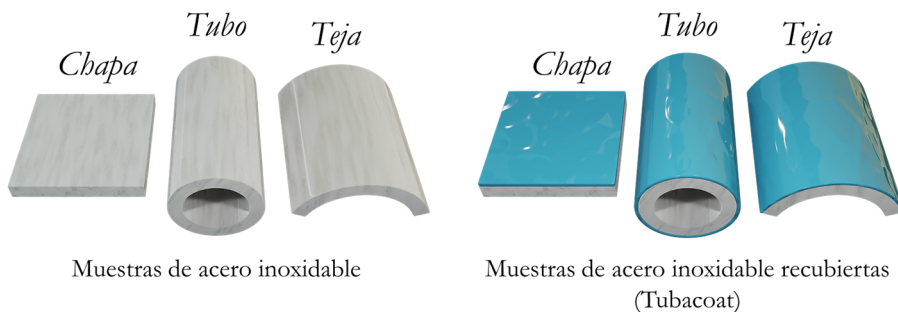


Figura II.46. Esquema de las muestras de acero inoxidable con las que se ha trabajado.

Por otro lado, también se han utilizado estos mismos formatos de acero inoxidable recubiertos con un material cerámico. Este desarrollo de recubrimiento cerámico sobre tubo es propiedad de la empresa Tubacoat SL, el cual es parte del Grupo Tubacex. Tubacoat SL posee una gama de recubrimientos de borosilicato que lo hacen atractivo para su uso como capa aislante, y por eso se tratará este material en profundidad más adelante. Para estos sustratos también ha sido necesario un tratamiento mediante granallado de cara a mejorar la adherencia de la capa sensora, pero en este caso con precaución para no sobrepasar el espesor de la cerámica.

Para optimizar el material de las secciones de tubos de mayor dimensión se han cortado “tejas” o trozos de los cuadrantes, como se muestra en la Figura II.46 con el resto de las muestras tipo. Todos los sustratos, sin excepciones, han sido limpiados previa a la deposición, llevasen o no un tratamiento superficial, siguiendo los siguientes pasos:

- Para el caso de las muestras con los tratamientos de granallado y lijado, primero se ha retirado gran parte de la suciedad con agua y papel. Después, se ha limpiado con papel y acetona con el fin de retirar las posibles partículas adheridas sobre la superficie.
- Todas las muestras se han sido sumergidas en una mezcla de disolventes orgánicos (etanol y acetona de alta pureza) y se han lavado en un equipo de ultrasonidos durante 15 minutos.
- Finalmente, se han secado mediante aire seco comprimido.

## II.2 Técnicas de caracterización de las capas

En este apartado se describirán las técnicas de las que se ha dispuesto para realizar la caracterización de los recubrimientos o capas depositadas a lo largo del trabajo. Entre estas técnicas se encuentran la microscopía, realizada tanto por medios ópticos como por medios electrónicos. Además, se ha hecho uso de la técnica de difracción de rayos X y de la perfilometría de contacto.

### II.2.1 Microscopía óptica

Un microscopio óptico es un tipo de microscopio mediante el cual se generan imágenes amplificadas de un objeto al hacer incidir sobre él un haz de luz visible que pasa por varias lentes. En la configuración tradicional, el objeto se coloca debajo de un par de oculares para permitir al usuario ver y ajustar manualmente parámetros como el enfoque, los aumentos o la intensidad de la luz sobre la muestra. Sin embargo, el desarrollo de microscopios modernos ha permitido realizar estas operaciones de manera digital, dando lugar a la técnica de la micrografía: imágenes obtenidas mediante microscopios (ópticos y electrónicos) o lupas.

Aunque gran parte de las micrografías en este trabajo se han obtenido mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM de su expresión en inglés *scanning electron microscope*) que a continuación se detalla, de cara a validaciones preliminares y a estudios cualitativos previos a la técnica de microscopía SEM, se ha utilizado un microscopio óptico de la marca Leica, modelo DM 6000M (Figura II.47).



Figura II.47. Microscopio óptico de la marca Leica, modelo DM 6000M.

## II.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En vez de aplicar un haz de luz, un microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones para producir imágenes de la superficie de la muestra [Von Ardenne, 1985]. Para ello, el haz de electrones se acelera con energías que oscilan entre 0,02 kV y 30 kV, y tras ser enfocado y condensado gracias a lentes electromagnéticas, se proyecta sobre la muestra (Figura II.48).

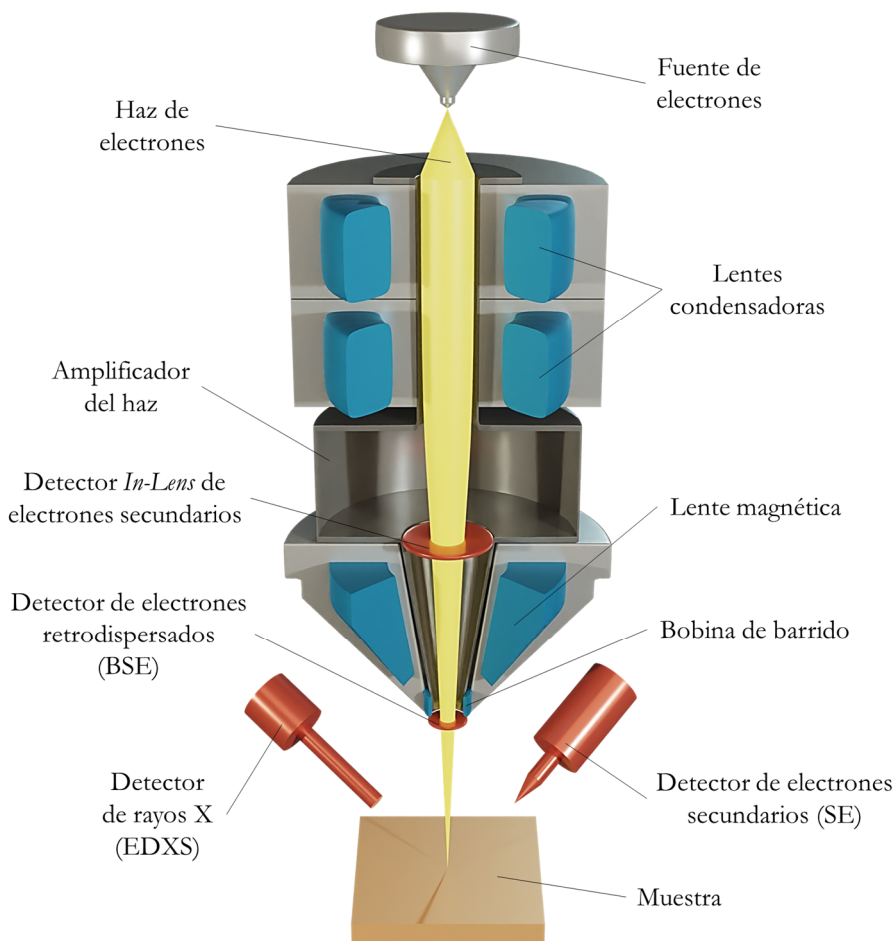


Figura II.48. Esquema simplificado de un SEM.

Mediante el enfoque se consigue un haz muy fino. Además, mediante una bobina de barrido, se hace desplazarse este haz sobre la muestra escaneando así su

superficie. El haz de electrones interactúa con la superficie de la muestra generando a su vez varios tipos de emisiones de señales, siendo los principales los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los fotones de rayos X. Para realizar la detección de los electrones expulsados de la muestra se dispone de diferentes detectores, a partir de los cuales se forman las imágenes con información topográfica y/o composicional de la superficie de la muestra.

Al detector de electrones retrodispersados, también llamados electrones primarios o **BSE** (del inglés, *backscattered electrons*), llegan aquellos electrones que tras interactuar con los núcleos atómicos de la muestra (con un parámetro de impacto respecto al núcleo próximo a cero) son rebotados (Figura II.49), con el consiguiente cambio de sentido, sin prácticamente pérdida de energía (energías por encima de 50 eV). A esta interacción también se la conoce como dispersión elástica. Los átomos con mayor número atómico producen mayor intensidad de electrones retrodispersados, por lo que en la imagen obtenida mediante este detector es posible identificar variaciones composicionales de la muestra.

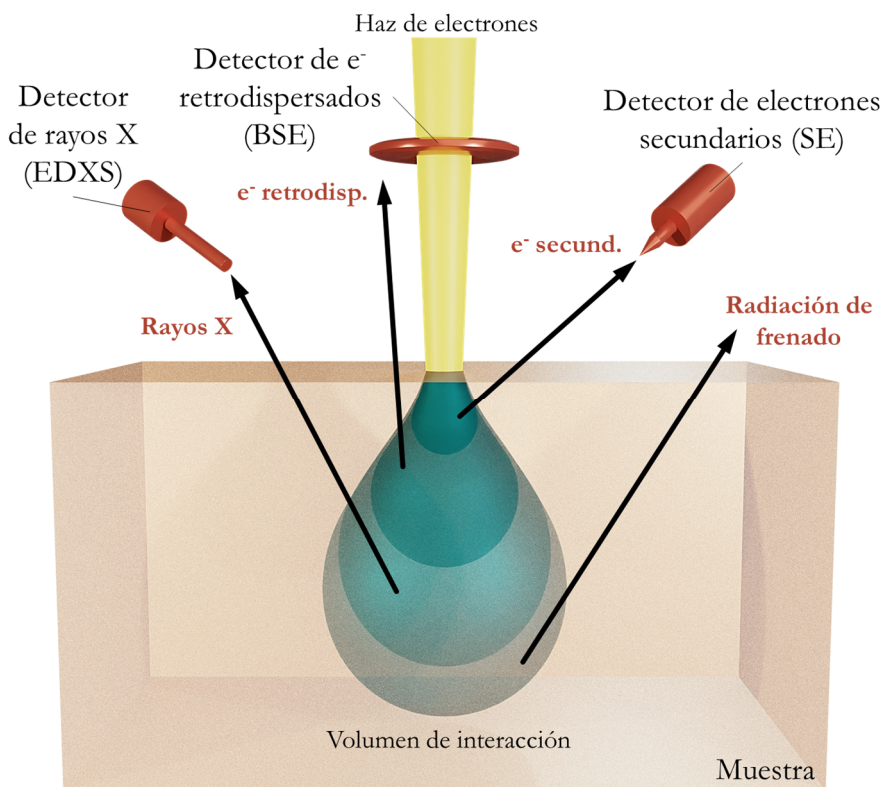


Figura II.49. Interacción del haz de electrones sobre la muestra.

Por su parte, los electrones causados por la dispersión inelástica del haz con los átomos de la muestra son recogidos por el detector de electrones secundarios (**SE**, *secondary electrons*). Son electrones con energías inferiores a los 50 eV, los cuales han escapado del átomo debido a la transferencia de energía del haz incidente. Sin embargo, sólo aquellos cercanos a la superficie podrán llegar al detector, puesto que el resto queda atrapado en la muestra a causa de la disminución del recorrido libre medio (o, lo que es lo mismo, el aumento de las colisiones de los electrones con los átomos). En las imágenes que ofrece este detector se observa la topografía de la muestra y la estructura superficial.

De todos los electrones secundarios generados sobre la muestra, solo unos pocos son cercanos o pertenecientes al punto de impacto del haz de incidencia, y por tanto los que aportan información más sensible de la superficie. Estos electrones se detectan con un detector, denominado *In-Lens*, ubicado en el interior de la columna donde se genera el haz. Aunque no todos los SEM disponen de esta lente en particular, el equipo utilizado en este trabajo tiene instalado un detector *In-Lens*.

Además de lo anterior, el haz de electrones incidente sobre la muestra también provoca emisiones de rayos X de los átomos excitados en el interior de esta. Mediante un detector de rayos X y la técnica de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDXS, *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) se puede realizar un análisis composicional de la superficie de la muestra estudiada [Dobranszky et al., 2004].

Para obtener las imágenes y los análisis composicionales de las capas depositadas en este trabajo, se ha dispuesto de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución de emisión de campo (o FESEM, *Field Emission Scanning Electron Microscope*) de la marca Zeiss Sigma (Figura II.50). Un FESEM se basa en el funcionamiento del SEM, pero ofrece mayor resolución y un rango mayor de energía, además de causar menor daño sobre muestras sensibles a causa del haz de electrones. Las condiciones de trabajo, como la energía aplicada por el haz de electrones, se han ido optimizando y adecuando al tipo de muestra investigado y al tipo de análisis realizado, como captura de imágenes (BSE o SE) o análisis composicionales (EDXS). El detector de rayos X que lleva incorporado este FESEM, y por el cual se ha obtenido información semicuantitativa de la composición de la muestra, es de la compañía Bruker.

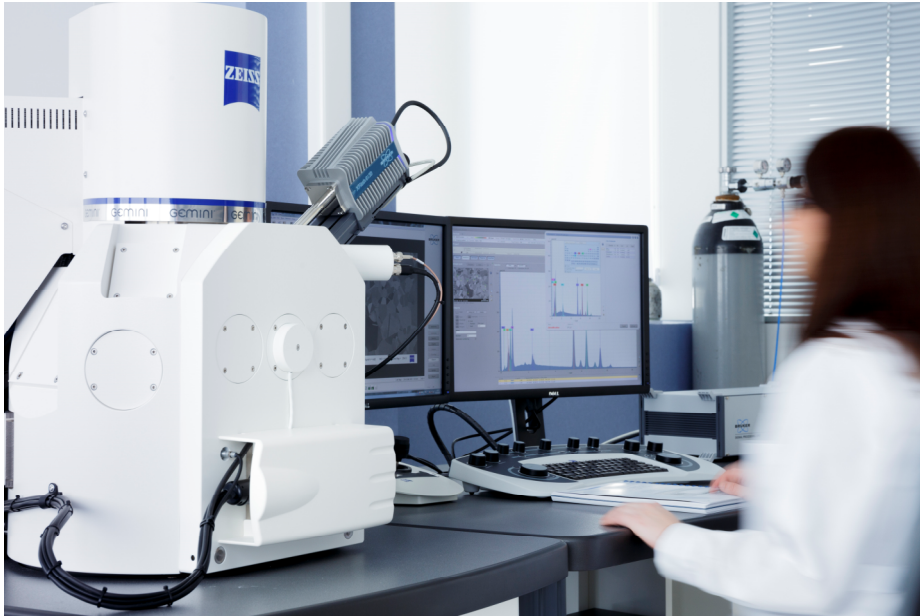


Figura II.50. Microscopio FESEM de la marca Zeiss Sigma.

### II.2.2.1 Preparación metalográfica

Mientras que el estudio en superficie de las muestras no necesita preparación, sí que ha sido necesario cortar y preparar las muestras en sección de cara a estudiar el crecimiento y composición de las capas (esto último sobre todo en la configuración multicapa) y la influencia de la temperatura en las mismas. Las obleas de silicio se han cortado mediante un lápiz con punta de diamante. Pero, para el caso de las muestras con sustrato metálico, ha sido necesario proceder con una delicada preparación metalográfica de las zonas a estudiar (una zona en el circuito, y otra en la zona de interacción de la pasta epoxi con la capa sensora), consistiendo esta preparación en los siguientes pasos:

1. Corte con disco y refrigeración para evitar modificar las capas.
2. Embutición en baquelita conductora eléctrica (requerimiento de la técnica de caracterización mediante SEM).
3. Lijado multietapa, y pulido con paños y suspensión de diamante, para quitar la zona influenciada por el corte.

En la Figura II.51 se observa el proceso de marcado (a), corte (b, c) y embutición (d) de las secciones a estudiar del sensor.



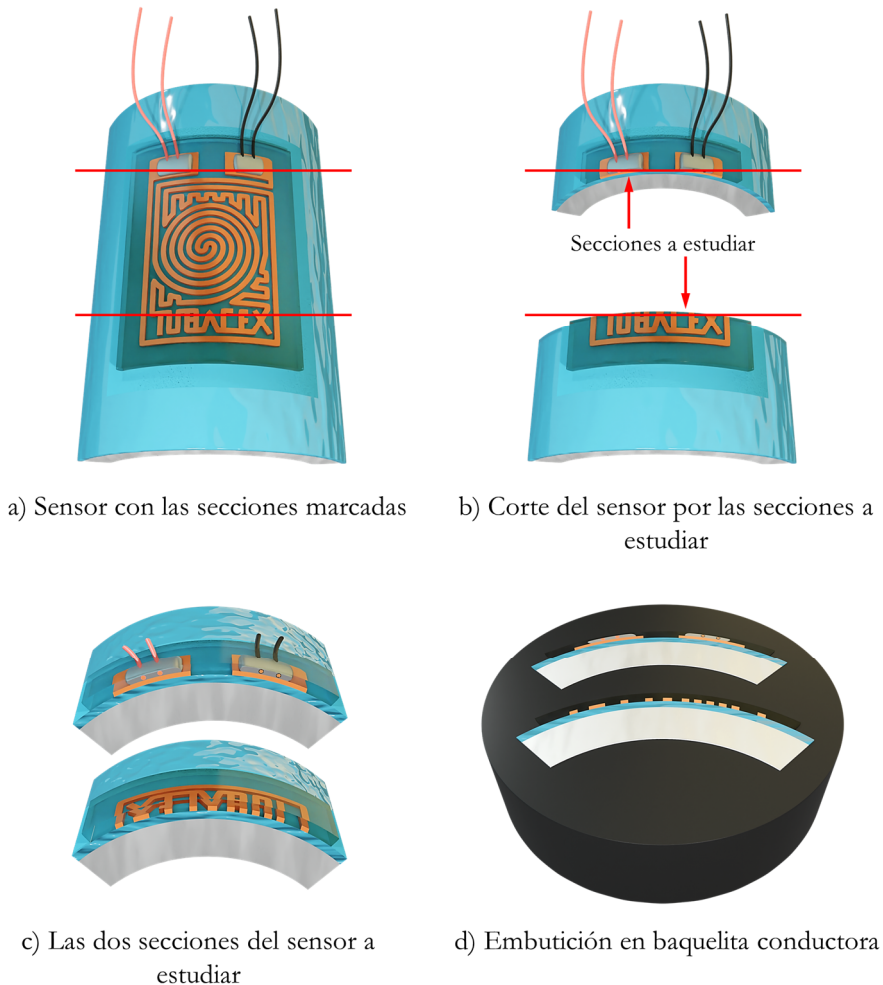


Figura II.51. Proceso de preparación de las secciones del sensor para su estudio.

A la hora de cortar y analizar la sección de una muestra, se ha optado por las secciones en dirección transversal de la “teja” del tubo. Esta decisión se ha tomado por comodidad, y sabiendo que en la dirección longitudinal al tubo las conclusiones serían las mismas. Esto se debe a que los recubrimientos se han ido depositando en la dirección normal a la superficie del tubo, para la mayoría de las técnicas de deposición. Por ello, en la dirección radial a este vector normal, lo que vendría a ser el plano formado por las direcciones trasversal y longitudinal, podemos considerar que las propiedades de los recubrimientos son isotrópicas. En el caso de sol-gel ocurre que además tenemos el efecto de la fuerza longitudinal por el efecto del proceso de *dip-coating*, pero que en este trabajo no se tendrá en cuenta.

### II.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

Para conocer la estructura cristalina de un material se suele acudir a la técnica de difracción de rayos X. En ella, la superficie del material a estudiar es incidida con un haz de rayos X monocromático, difractándose así una señal de intensidad variable y registrándose esta en función del ángulo de difracción (Figura II.52).

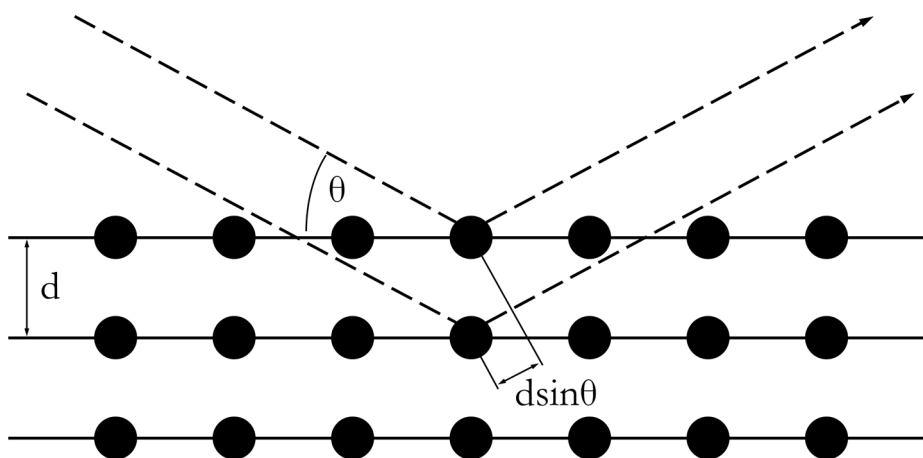


Figura II.52. Esquema de la ley de Bragg.

En el caso de que la señal difractada se genere de manera constructiva, se pueden estudiar los ángulos de difracción mediante la conocida como ley de Bragg [(W. Bragg, 1925; W. L. S. Bragg, 1929)]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Con el difractograma y la ecuación de Scherrer [Patterson, 1939; Scherrer, 1918] se calcula el tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados ( $D$ ). El factor de forma ( $K$ ) tiene un valor típico de 0,9, mientras que la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ) es de 0,15406 nm (para el caso de usar un ánodo de cobre). Por otro lado,  $\beta$  se define como el ancho completo a la mitad del pico máximo de intensidad, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en el que se da dicho pico máximo.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

En el presente trabajo se ha dispuesto de un difractoro Bruker D8 Advance en la configuración de ángulo rasante para medir las fases cristalinas de los recubrimientos, utilizando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$ ) con un ángulo de incidencia de  $7,5^\circ$  (tiempo de paso = 1s, paso =  $0,03^\circ$ ).

## II.2.4 Perfilometría táctil o de contacto

Se trata de una técnica para medir o reproducir el perfil en alturas de una superficie. Consiste en medir el desplazamiento vertical de un palpador con punta de diamante en contacto con la superficie de la muestra, mientras el propio palpador se desplaza horizontalmente sobre la superficie a reproducir (Figura II.53) [Aparicio, 2004; Taylor Hobson].

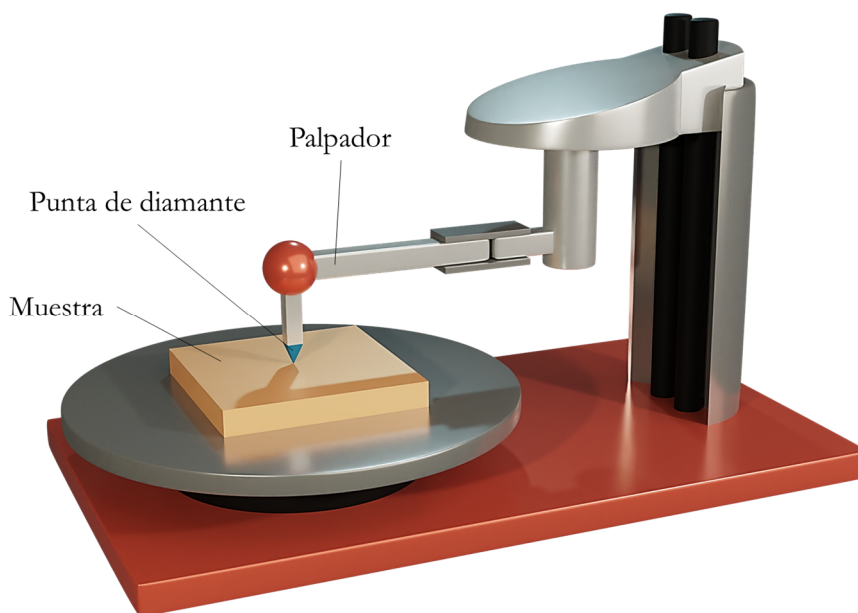


Figura II.53. Esquema simplificado de un perfilómetro de contacto.

Mediante un perfilómetro es posible medir el espesor de una capa depositada, así como la profundidad de una huella o surco tras un ensayo mecánico, además de poder obtener información del perfil de rugosidad (Figura II.54). Este perfil se genera a partir del perfil efectivo registrado por el equipo, y al cual se le ha aplicado un filtrado de ondas para excluir irregularidades como la ondulación, el cual puede deberse a las tensiones residuales generadas por el recubrimiento sobre las obleas de silicio.

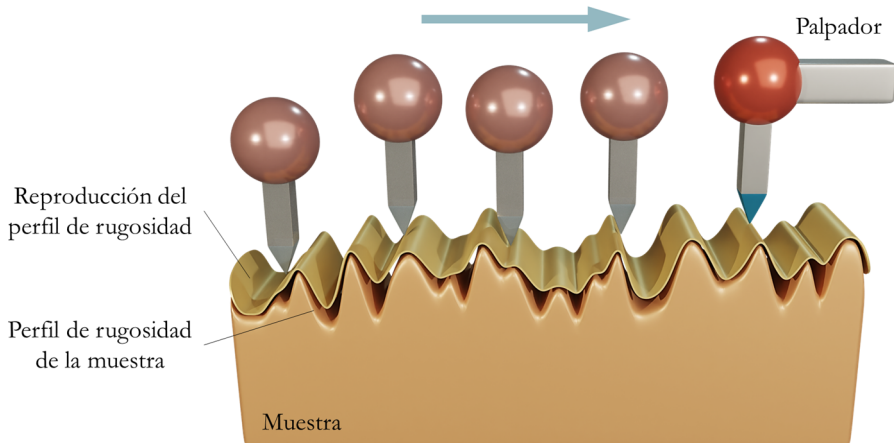


Figura II.54. Reproducción del perfil de rugosidad con el paso del palpador.

De los dos sistemas de referencia geométricos que se crearon para definir la medida de la rugosidad, aquí se trabajara con el sistema “M” o de la línea media (el otro sistema se denomina “E” o de la envolvente) [Grupo Tecnología Mecánica, UNMP]. En él, se utiliza como referencia la línea ubicada en la zona media (LM) del perfil de rugosidad, paralela a la dirección del palpador (Figura II.55). El sumatorio de las áreas delimitadas por esta línea y el perfil a cada lado, es el mismo en ambos casos (en la figura, área roja = área azul). En cuanto a la longitud de medición ( $L_m$ ), los estándares internacionales establecen que debe ser cinco veces el módulo de medición ( $L_1 = L_2 = L_3 = L_4 = L_5$ ), debiendo contener este módulo los detalles representativos de rugosidad dentro de su longitud. La distancia que recorre el palpador ( $L_t$ ) sobre la muestra a estudiar, será la longitud de medición junto con un tramo inicial ( $L_v$ ) y final ( $L_n$ ) en los que se permitirán las oscilaciones del sistema:  $L_t = L_v + L_m + L_n$ .

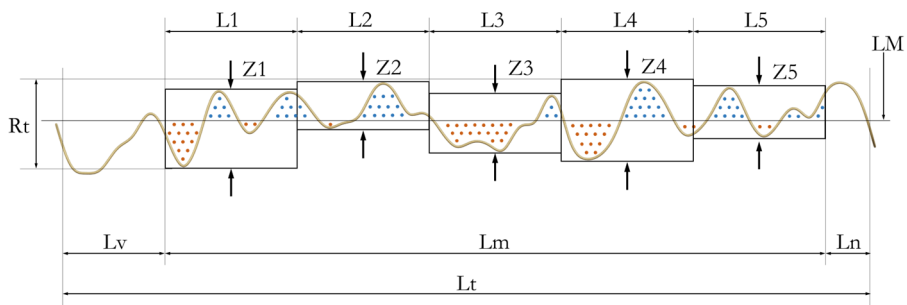


Figura II.55. Perfil de rugosidad generado por el palpador.

En cuanto a los parámetros de medición, existen las que se basan en medidas horizontales, en medidas proporcionales y en la medida de la profundidad de la rugosidad. De este último grupo, son los siguientes parámetros los que más se usan cuando se habla de rugosidad (dentro de la longitud de medición y respecto a la línea media):

- Ra o rugosidad media aritmética: media aritmética de los valores absolutos de las ordenadas de los puntos del perfil.

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

- Rq o rugosidad media cuadrática: raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las ordenadas de los puntos del perfil.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$$

- Rt o profundidad máxima pico-valle: distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo.

$$Rt = y_{\max} - y_{\min}$$

- Rz o rugosidad media: media aritmética de los valores de rugosidad parcial  $Z_i$  de cada uno de los cinco módulos de medición  $L_4$ .

$$Rz = \frac{1}{5} (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

El perfilómetro empleado aquí ha sido un Dektak 150 de la compañía Veeco. Para medir el espesor de las capas depositadas se ha registrado el salto entre las zonas sin y con recubrimiento, realizando la media aritmética de tres mediciones por muestra caracterizada. Por su parte, las medidas de rugosidad, realizadas antes y después de los tratamientos superficiales, se han realizado según la norma UNE-EN ISO 4288 [AENOR].

### II.3 Técnicas de caracterización del sensor

Para poder estudiar la respuesta eléctrica del sensor, éste ha sido expuesto a determinadas temperaturas (dentro del rango de trabajo definido) y a su vez, se ha medido la resistencia eléctrica que presenta el sensor a dichas temperaturas. Para ello se ha diseñado y creado un banco de ensayos a medida para obtener una caracterización eléctrica rigurosa (Figura II.56). A continuación, se describe cada elemento que lo compone.

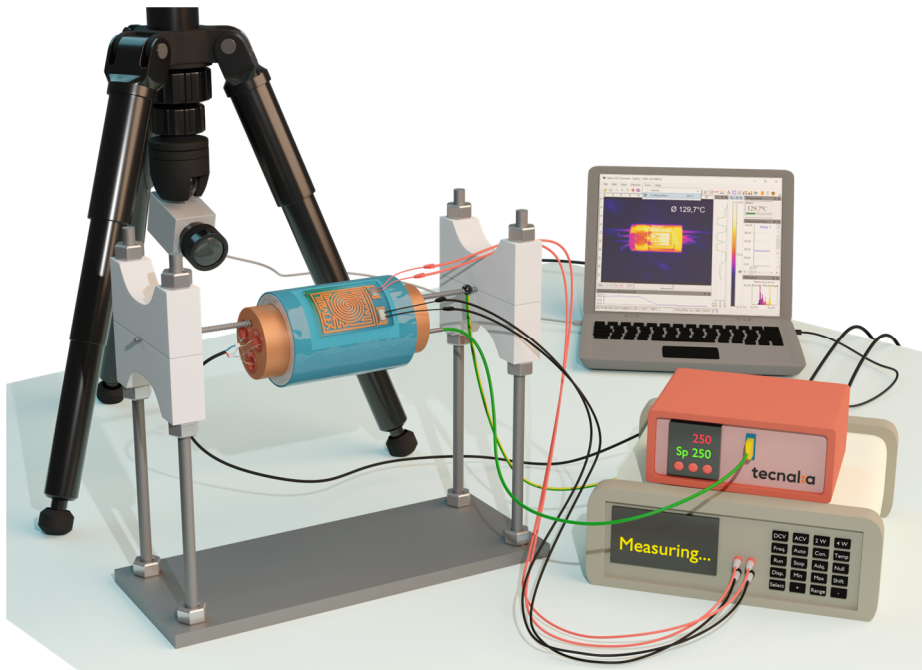


Figura II.56. Banco de ensayos a medida para la caracterización de los sensores de temperatura.

#### II.3.1 Calefacción del sensor

Para llevar a cabo la calefacción del sensor se optó inicialmente por realizarlo mediante una estufa. Sin embargo, se observaron los siguientes inconvenientes:

- En primer lugar, no es eficiente desde el punto de vista energético, ya que se necesita calentar toda la cámara interna de la estufa para que se caliente el sensor.

- En segundo lugar, es poco versátil a la hora de operar puesto que hay que introducir en la estufa aquellos elementos para realizar las mediciones de temperatura y resistencia eléctrica, como termopares, cables, etc.
- Finalmente, condiciona con que método se realizaran dichas mediciones. Por ejemplo, registrar la temperatura con una cámara termográfica es complicado, y se utilizan métodos de contacto como termopares, necesitando estos de algún tipo de acoplamiento sobre la superficie a medir.

Por ello, se ha decidido diseñar y producir un banco específico que permita:

- Calentar el sensor en un tiempo razonable. Aprovechando que el sensor se ha fabricado en la superficie exterior del tubo, se ha introducido el sistema de calefacción por el interior del tubo, permitiendo realizar la calefacción directa del sensor a mayor velocidad. Este sistema de calefacción consta de tres resistencias de tipo cartucho insertadas en un casquillo de un material que soporte las temperaturas de trabajo y permita la transferencia de calor a través de este (como el cobre o el acero inoxidable), que a su vez se inserta o coloca en el interior del tubo. Para que la transferencia sea óptima entre el casquillo y el tubo, el diámetro exterior del primero tiene que coincidir con el diámetro interior del segundo.
- Trabajar con tubos de diferentes geometrías, para lo cual se han diseñado diferentes casquillos. En el caso de muestras de tubo completo, en casquillo ha sido cilíndrico; y en el caso de muestras tipo teja, se ha trabajado con casquillos con forma de medialuna y se han sujetado al tubo con bridas metálicas.

Bajo estas premisas se han fabricado los cartuchos calefactores para colocarlos en el interior del tubo, estando este soportado por una estructura portante como se muestra en la Figura II.57.

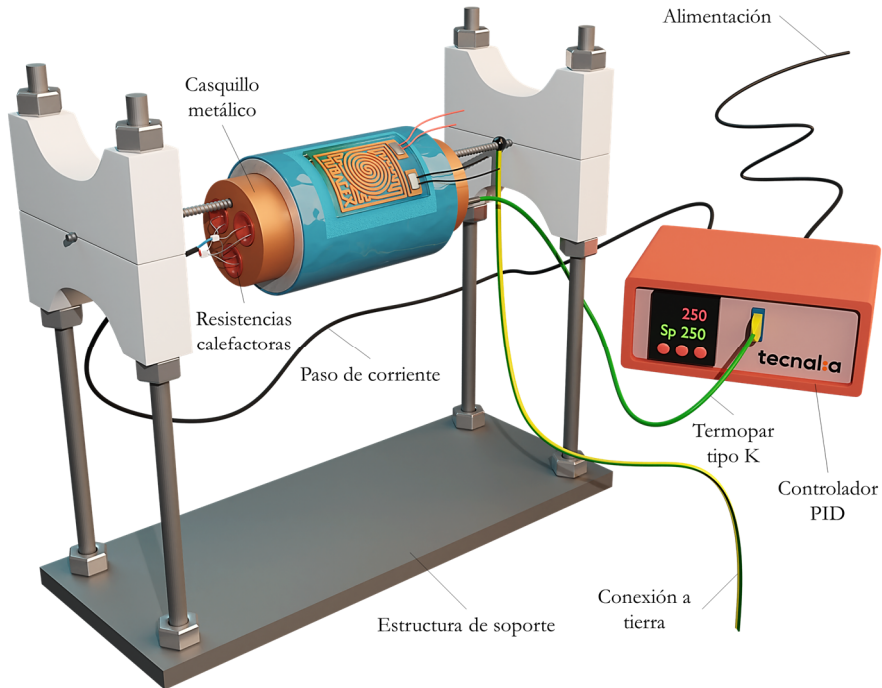


Figura II.57. Sistema de calefacción guiado por el controlador.

Inicialmente, dado que las aplicaciones a las que va orientado el tubo suelen ser a temperatura constante se ha decidido caracterizar el sensor en estado estacionario. Para ello, mediante un controlador tipo PID comercial y un termopar alojado en el centro del casquillo metálico, se ha regulado el paso de corriente a través de las resistencias calefactoras. Además, así también se consigue optimizar la rampa de calentamiento. Debido a las pérdidas de calor, sobre todo por estar en contacto con el aire, la temperatura del exterior no llega a alcanzar la temperatura del *set point* o valor fijado por el PID, dato que este se registra por el termopar del interior del casquillo.

### II.3.2 Medición de la temperatura

La medición de la temperatura en la superficie del tubo se puede abordar con técnicas que pueden ser agrupadas en dos grupos diferentes:



- **Conducción:** mediante la utilización de otros sensores de temperatura comerciales (termopares tipo K) en contacto directo con la superficie del tubo. Sin embargo, asegurar el correcto contacto térmico de la punta del termopar implica el uso de elementos auxiliares de fijación, como la pasta termoconductor (Figura II.58), aunque esta es susceptible de degradarse en valores superiores de temperatura de trabajo, con lo que dificulta obtener una medida fiable y repetitiva. Una posible solución es la de realizar un pequeño taladro y mediante resina epoxi soldar el termopar al tubo, pero dicha estrategia fue descartada para este trabajo, dado que se requeriría realizar este procedimiento por cada muestra de tubo sensor.

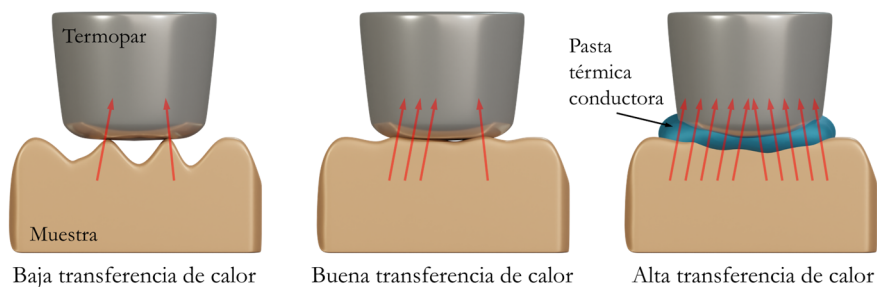


Figura II.58. Transferencia de calor de la superficie de la muestra hacia la punta del termopar.

- **Termografía:** entre las técnicas de medida de temperatura sin contacto está muy extendido el uso de cámaras termográficas. Estas cámaras hacen uso de un conjunto de detectores de infrarrojo para generar una imagen térmica de un objeto, y así diferenciar rápidamente y con facilidad zonas de distinta temperatura. Se basan en el concepto de la radiación térmica: una superficie a una temperatura superior al conocido como cero absoluto ( $0\text{ K} = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) emitirá una radiación electromagnética proporcional a la temperatura a la que se encuentra. Dentro del espectro de radiación electromagnético (Figura II.59), el rango infrarrojo se encuentra entre las longitudes de onda que van desde  $0,78\text{ }\mu\text{m}$  hasta  $1\text{ mm}$ . Por motivos de sensibilidad de los equipos, este límite superior de  $1\text{ mm}$  está limitado a  $14\text{ }\mu\text{m}$  para la medición de la temperatura, quedando el rango de infrarrojo de interés en  $0,78 - 14\text{ }\mu\text{m}$ .

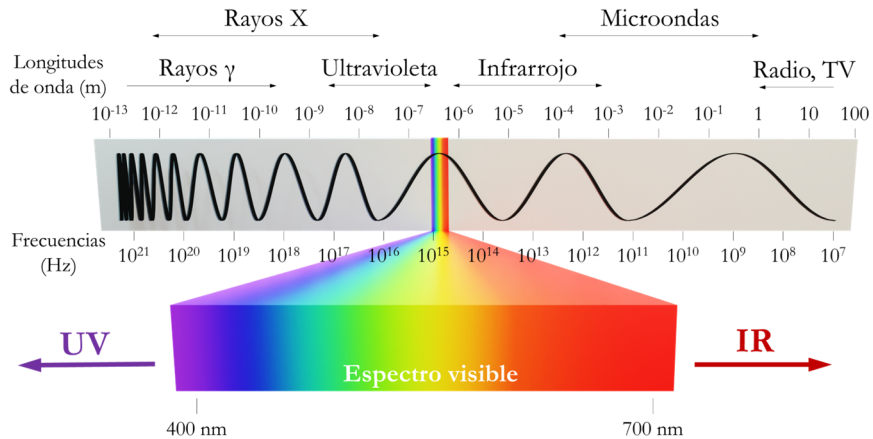


Figura II.59. Espectro electromagnético.

La radiación térmica emitida por una superficie es dependiente de las propiedades de dicha superficie, como la temperatura, o la capacidad de absorción y emisión de radiación. Esto último se conoce como la ley de Kirchhoff para la radiación térmica, donde la emisividad de un material vendrá definida por la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(\lambda, T) E_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda}$$

siendo  $\varepsilon_{\lambda}(\lambda, T)$  y  $E_{b\lambda}(\lambda, T)$  la emisividad del material y la intensidad de la radiación del cuerpo negro, respectivamente, y ambas para una longitud de onda  $\lambda$  y temperatura  $T$ .

El cuerpo negro se define como el emisor perfecto, siendo su emisividad igual a uno ( $\varepsilon = 1$ ). El resto de los materiales tendrán un valor de emisividad por debajo de uno. Por tanto, la propiedad de emisividad será un dato siempre referido sobre el cuerpo negro.

Mediante la ley de Planck para la radiación electromagnética emitida por el cuerpo negro, se calcula la intensidad de dicha radiación para una temperatura ( $T$ ) y

frecuencia ( $\nu$ ) concreta. Esta intensidad o radiancia espectral del cuerpo negro,  $I(T, \nu)$ , también suele expresarse como  $B_\nu(T)$ :

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$  Js),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s), y  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $1,380649 \times 10^{-23}$  J/K). Teniendo en cuenta que todas las ondas electromagnéticas se propagan en condiciones normales a la velocidad de la luz, también se cumple la siguiente relación para el espectro de radiación:

$$\lambda * \nu = c$$

Con todo esto es posible calcular la emisividad de un material para una temperatura determinada. Y es que, este parámetro es crucial para los equipos que determinan la temperatura mediante la detección de la radiación. Sin embargo, su cuantificación no es del todo sencilla puesto que además de depender de la longitud de onda y de la temperatura, como ya se ha visto previamente, también depende del propio material, del acabado superficial y del ángulo de medición. Los metales, por ejemplo, tienen normalmente emisividades bajas y muy dependientes del acabado superficial. Por otro lado, el acabado no parece ser demasiado relevante en cerámicas, que poseen emisividades más altas.

Dada las variables que afectan a la hora de determinar la emisividad del material del que se quiere medir la temperatura, un procedimiento habitual es el de la utilización de pegatinas o pinturas comerciales, y diseñadas para este propósito, con una emisividad conocida y estable para un rango de temperatura determinado. La idea es que tras pegar o aplicar estos productos en un área de la muestra de estudio, se mida sobre ellos la temperatura de la muestra, partiendo de la hipótesis de que el material adherido tendrá la misma temperatura que la muestra. En el caso de las pinturas también se diseñan teniendo en cuenta las diferentes calidades superficiales sobre los cuales se pueden aplicar, dado que el acabado superficial del

material a medir tendrá una influencia considerable en las propiedades de la pintura adherida.

Gran parte de los sensores caracterizados en este trabajo han sido depositados sobre un tubo con un recubrimiento cerámico comercial (producto comercializado por Tubacoat), donde dicha cerámica tiene una emisividad conocida, como posteriormente se verá. También se ha dispuesto de una pintura comercial de emisividad conocida la cual se ha aplicado en aquellas superficies cerámicas de las que se desconocía su emisividad. Con esta pintura comercial se garantiza una medida de temperatura de alta fiabilidad.

En este trabajo se ha utilizado una cámara optris PI 640i colocada sobre un trípode (Figura II.60). El software de la cámara permite registrar, dentro de la imagen termográfica generada, temperaturas puntuales, así como de un área, pudiendo obtener la temperatura máxima, mínima o media dentro de esta área. Se puede suponer que el tubo sensor se calienta uniformemente dado que las resistencias calefactoras son considerablemente más largas que la muestra. Y, como se trata de un sensor de capa fina, es de recibo suponer que la temperatura a la que se encuentra el sensor y la del área circundante, es la misma. Por eso se ha escogido un área cercana al sensor para realizar la medición, registrando la temperatura media en esa área con una tasa de adquisición de 20 puntos por segundo.



Figura II.60. Cámara termográfica conectada al ordenador.

### II.3.3 Medición de la resistencia eléctrica

Para realizar la medida de la resistencia eléctrica se ha utilizado un multímetro de la marca Keysight como el que se muestra en la Figura II.61. La tasa de adquisición en este equipo ha sido de 1 valor registrado cada dos segundos.

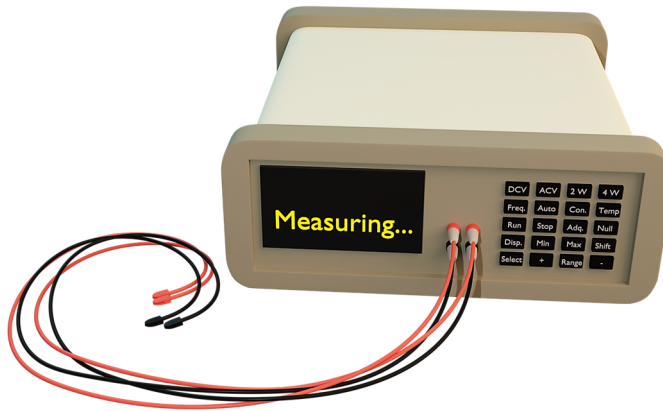


Figura II.61. Multímetro dispuesto con cuatro cables.

A la hora de hacer la conexión con el sensor, el multímetro dispone de dos modos para hacerlo, a dos hilos o a cuatro hilos. Estas son dos de las tres opciones existentes para realizar dicha conexión con el sensor:

- Configuración de dos hilos: es la menos precisa de las tres configuraciones, sobre todo para conexiones de cableado largo. Esto se debe a que cuanto más largos sean los cables, mayor será la resistencia eléctrica de los mismos, y por tanto mayor será el error cometido en la medición: al valor medido en el RTD hay que sumarle el valor de las resistencias aportadas por cada uno de los cables (Figura II.62). Esto dificulta la obtención de medidas precisas, por lo que el uso de este tipo de conexión se reduce a aquellas aplicaciones donde se pueda acceder al sensor mediante una distancia muy corta.

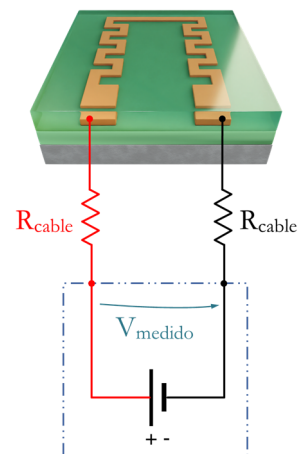


Figura II.62. Configuración de 2 hilos.

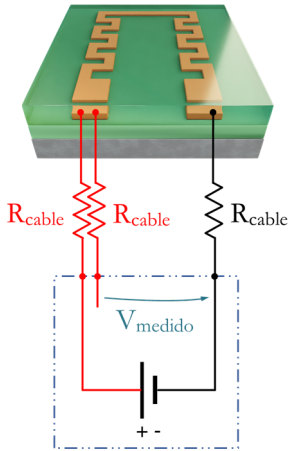


Figura II.63. Configuración de 3 hilos.

- Configuración de tres hilos: para compensar parte del error introducido por las resistencias de los cables o hilos, se utiliza un tercer cable con la misma resistencia eléctrica (Figura II.63). Simplificando el funcionamiento, el medidor de resistencia eléctrica calcula primero la resistencia del cable en el lazo rojo, y lo utiliza en el lazo interior aplicándoselo al cable negro para restárselo a la medida del RTD. El error más común se introduce por usar cables con resistencias desiguales. Aun así, esta configuración se usa ampliamente en aplicaciones industriales dado que ahorra costes al usar tres hilos en lugar de cuatro hilos.

- Configuración de cuatro hilos: en este caso se añade un cable con respecto a la configuración de tres hilos, de manera que la corriente se suministra por unos cables (lazo exterior), y la medida de voltaje se realiza mediante otros (lazo interior). La corriente se mantiene fija durante la medida, independientemente de las resistencias de los cables, y al no circular prácticamente corriente por los cables del lazo interior la resistencia de estos tampoco influye la medida del RTD.

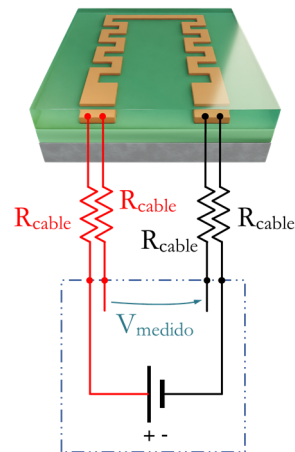


Figura II.64. Configuración de 4 hilos.

Para realizar mediciones de calibración de sensores, el procedimiento general suele ser hacerlo mediante la configuración de cuatro hilos, de cara a obtener la mejor de las precisiones posibles. En este trabajo, al estar fabricando y caracterizando los sensores a escala de laboratorio se ha decidido operar con esta configuración de cuatro hilos. Esto permite anular la resistencia eléctrica de los cables utilizados, registrando únicamente la resistencia del circuito del sensor RTD.

### II.3.4 Tipología de ensayos y procesamiento de datos

Durante este trabajo han sido dos los ensayos tipo con los que se ha trabajado a la hora de caracterizar eléctricamente el sensor:

- Por una parte, el esfuerzo principal de la caracterización ha ido destinada a generar las curvas de calibración (resistencia eléctrica vs. temperatura) de los sensores en el rango de trabajo definido. Para ello, se ha calentado el sensor a diferentes temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 250 °C, y se han registrado todos los valores de resistencia eléctrica, tanto del calentamiento como de los puntos estacionarios. En la etapa de procesamiento de los datos, se ha realizado el análisis de regresión para generar la curva de calibración a partir de los puntos estacionarios registrados.
- Por otra parte, de cara a estudiar la estabilidad de la respuesta eléctrica en determinados sensores, se han realizado procesos de calentamientos largos (de entre 1 y 2 horas) en los que se ha registrado el valor de la resistencia eléctrica.

Dado el gran número de ensayos realizados durante este trabajo (más de 100 curvas de caracterización), el volumen de datos generados por cada uno de ellos (por lo menos 3 puntos estacionarios por curva, donde cada punto estacionario se registra durante 10 minutos con una tasa de adquisición de 1 valor cada 2 segundos), y teniendo en cuenta que para todos ellos ha sido necesario realizar el mismo proceso de acondicionamiento y tratamiento de datos, y generación de resultados, se ha optado por automatizar este proceso. Teniendo varias opciones disponibles para ello (Python, Matlab, etc.) en este trabajo se han creado diferentes códigos en el software libre R. En la Figura II.65 se muestra de manera simplificada el flujo de trabajo llevado a cabo para el procesamiento de los datos en R.

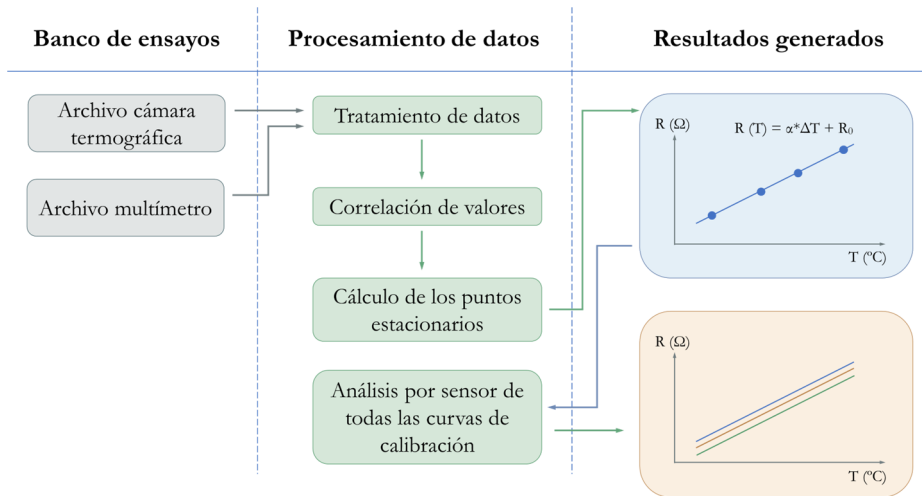


Figura II.65. Flujo de trabajo simplificado para el procesamiento de los datos del banco de ensayo.

A continuación, se detalla de manera general los aspectos relevantes del proceso llevado a cabo para la generación de los resultados. Para obtener la curva característica de cada sensor, ha sido necesario correlacionar las medidas de temperatura con las de la resistencia eléctrica. Cada una de estas medidas se realiza mediante equipos independientes (una cámara termográfica y un multímetro, respectivamente), por lo que dicha correlación se hace a posteriori, descartando el estado transitorio y trabajando en estado estacionario (desde el punto de vista de la temperatura), tomando como base el código de tiempo registrado por cada uno de los equipos.

Por ensayo realizado (se llamará ensayo a cada curva  $R$  vs  $T$ , donde cada una constara de varios puntos estacionarios) se ha trabajado con tres directorios: uno para los archivos de datos en bruto u originales; otro para los resultados, gráficas u otros tipos de archivos generados mediante el código, como tablas resumen; y un tercer directorio con los datos brutos tratados mediante el código, pero guardados en un formato habitual (.csv, por ejemplo).

A la hora de trabajar mediante código es importante establecer nombres o patrones para cada carpeta, muestra, ensayo, material, etc. De esta manera, mediante el código, se puede identificar esta información fácilmente y utilizarla como variables de entrada independientes, no solo ayudando en el procesamiento de los datos, si no también simplificando la generación de los resultados. Para esto es de gran utilidad utilizar un archivo, identificable como “base de datos”, donde se recojan también todas las variables que identifican a un ensayo (nombre o identificación



del sensor, número de ensayo, material y proceso de síntesis para cada una de las capas, posibles tratamientos térmicos, y demás variables de interés).

Para identificar los archivos generados por la cámara termográfica, se ha seguido la siguiente nomenclatura:

*identificación\_del\_sensor-número\_de\_ensayo.Thermo.dat*

En el caso de los archivos del multímetro:

*identificación\_del\_sensor-número\_de\_ensayo.Multi.csv*

Para concluir con los aspectos claves del proceso de tratamiento de datos, es de mencionar el método de cálculo de los puntos estacionarios, dado que a partir de ellos se realiza la regresión de cara a extraer la curva característica del sensor. Para este cálculo de los puntos estacionarios, se ha calculado la media aritmética de los últimos 200 valores (corresponden a unos 6 minutos de medida estacionaria) para cada proceso de calentamiento estacionario. En cada caso además se ha calculado el intervalo de confianza, el cual se ha graficado con cada uno de los puntos estacionarios.

## II.4 Bibliografía

### A

AENOR. (n.d.). UNE-EN ISO 4288. Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Reglas y procedimientos para la evaluación del estado superficial.

Aissani, L., Alhussein, A., Zia, A. W., Mamba, G., & Rtimi, S. (2022). Magnetron Sputtering of Transition Metal Nitride Thin Films for Environmental Remediation. *Coatings*, 12(11), 1746. <https://doi.org/10.3390/coatings12111746>

Allothman, Z. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>

Aparicio, C. J. (2004). Tratamientos de superficie sobre titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales. Universitat Politècnica de Catalunya.

### B

Balaraju, J. N., & Rajam, K. S. (2005). Electroless deposition of Ni–Cu–P, Ni–W–P and Ni–W–Cu–P alloys. *Surface and Coatings Technology*, 195(2–3), 154–161.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.068>

Baños, D. (2022, March 29). El precio de las obleas de silicio aumentará en los próximos años hasta un 25 % | Geektopia. <https://www.geektopia.es/es/technology/2022/03/29/noticias/el-precio-de-las-obleas-de-silicio-aumentara-en-los-proximos-anos-hasta-un-25.html>

Barna, P. B., & Adamik, M. (1998). Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*, 317(1–2), 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8)

Bragg, W. (1925). The Investigation of the Properties of Thin Films by Means of X-rays. *Nature*, 115(2886), 266–269. <https://doi.org/10.1038/115266a0>

Bragg, W. L. S. (1929). 2 – The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal\*.

### C

Chen, C.-H., Chen, B.-H., & Hong, L. (2006). Role of Cu<sup>2+</sup> as an Additive in an Electroless Nickel–Phosphorus Plating System: A Stabilizer or a Codeposit? *Chemistry of Materials*, 18(13), 2959–2968. <https://doi.org/10.1021/cm0527571>

Chen, G.-S., Yang, T.-M., Chen, S.-T., Cheng, Y.-L., & Fang, J.-S. (2018). A new alternative self-assembled-monolayer activation process for electroless deposition of copper interconnects without a conventional barrier. *Electrochemistry Communications*, 87, 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.12.015>

Cheng, S. L., Hsu, T. L., Lee, T., Lee, S. W., Hu, J. C., & Chen, L. T. (2013). Characterization and kinetic investigation of electroless deposition of pure cobalt thin films on silicon substrates. *Applied Surface Science*, 264, 732–736. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.111>

Cheng, S. L., & Peng, H. C. (2010). Characterization and Growth Kinetics of Electroless Pure Nickel Thin Films on Si(001) Substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(2), D81. <https://doi.org/10.1149/1.3263266>

Cui, X., Hutt, D. A., & Conway, P. P. (2012). Evolution of microstructure and electrical conductivity of electroless copper deposits on a glass substrate. *Thin Solid Films*, 520(19), 6095–6099. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.068>

## D

Deckert, C. A. (1995). Electroless Copper Plating A Review: Part I. 8.

Dobranszky, J., Szabo, P. J., Berecz, T., Hrotko, V., & Portko, M. (2004). Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. 17th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, 59(10), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.07.010>

## E

Esposito, S. (2019). “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*, 12(4), 668. <https://doi.org/10.3390/ma12040668>

## F

Fager, H. (2014). Growth and Characterization of Amorphous Multicomponent Nitride Thin Films. Linköping University Electronic Press. <https://doi.org/10.3384/diss.diva-106576>

Faraji, S., Rahim, A. A., Mohamed, N., Sipaut, C. S., & Raja, B. (2013). Corrosion resistance of electroless Cu–P and Cu–P–SiC composite coatings in 3.5% NaCl. *Arabian Journal of Chemistry*, 6(4), 379–388. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.10.014>

4

**G**

G. Pape, P. (2011). Adhesion Promoters. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation* (pp. 369–386). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10015-X>

Gan, X., Zhou, K., Hu, W., & Zhang, D. (2012). Role of additives in electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent. *Surface and Coatings Technology*, 206(15), 3405–3409. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.006>

Georgieva, J., & Armanyanov, S. (2007). Electroless deposition and some properties of Ni–Cu–P and Ni–Sn–P coatings. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(7), 869–876. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0276-6>

Ghosh, S. (2019). Electroless copper deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, 669, 641–658. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.016>

Grupo Tecnología Mecánica. (UNMP). *Rugosidad superficial*.

**I**

Ito, K., Yae, S., Hamada, T., Nakano, H., Fukumuro, N., & Matsuda, H. (2005). Autocatalytic Deposition of Pure Nickel Films Having Bright Surfaces and High Electrical Conductivity. *Electrochemistry*,

73(2), 123–127. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.73.123>

**K**

Kaewvilai, A., Tanathakorn, R., Laobuthee, A., Rattanasakulthong, W., & Rodchanarowan, A. (2017). Electroless copper plating on nano-silver activated glass substrate: A single-step activation. *Surface and Coatings Technology*, 319, 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.018>

Koura, N., Nagase, H., Sato, A., Kumakura, S., Takeuchi, K., Ui, K., Tsuda, T., & Loong, C. K. (2008). Electroless Plating of Aluminum from a Room-Temperature Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(2), D155. <https://doi.org/10.1149/1.2817880>

**L**

Liu, Y., & Zhao, Q. (2004). Study of electroless Ni–Cu–P coatings and their anti-corrosion properties. *Applied Surface Science*, 228(1–4), 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.031>

Loto, C. A. (2016). Electroless Nickel Plating – A Review. *Silicon*, 8(2), 177–186. <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9367-7>

**M**

Ma, C., Wu, F., Ning, Y., Xia, F., & Liu, Y. (2014). Effect of heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P–SiC nanocomposite coatings. *Ceramics International*, 40(7), 9279–9284. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.150>

Ma, H., Liu, Z., Wu, L., Wang, Y., & Wang, X. (2011). Study of a pre-treatment process for electroless copper plating on ceramics. *Thin Solid Films*, 519(22), 7860–7863. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.05.005>

Malucelli, G. (2016). Hybrid Organic/Inorganic Coatings Through Dual-Cure Processes: State of the Art and Perspectives. 11.

Martin, J. H., Kolodziejaska, J. A., Vajo, J. J., Graetz, J. A., & Roper, C. S. (2017). Method of electroless deposition of aluminum or aluminum alloy, an electroless plating composition, and an article including the same.

Mendoza, E., & García, C. (2007). Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte. 153, 101–110.

Mirzaei, M., Zarch, M. B., Darroudi, M., Sayyadi, K., Keshavarz, S. T., Sayyadi, J., Fallah, A., & Maleki, H. (2020). Silica Mesoporous Structures: Effective Nanocarriers in Drug Delivery and Nanocatalysts. *Applied Sciences*, 10(21),

7533.

<https://doi.org/10.3390/app10217533>

Muench, F. (2021). Electroless Plating of Metal Nanomaterials. *ChemElectroChem*, 8(16), 2993–3012. <https://doi.org/10.1002/celec.202100285>

**N**

Nakao, S., Kim, D.-H., Obata, K., Inazawa, S., Majima, M., Koyama, K., & Tani, Y. (2003). Electroless pure nickel plating process with continuous electrolytic regeneration system. *Surface and Coatings Technology*, 169–170, 132–134. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00193-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00193-2)

**P**

Patterson, A. L. (1939). The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982. Scopus. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

**S**

Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918, 98–100.

Shitanda, I., Sato, A., Itagaki, M., Watanabe, K., & Koura, N. (2009). Electroless plating of aluminum using diisobutyl aluminum hydride as liquid reducing agent in room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5889–5893. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.052>

Sudagar, J., Lian, J., & Sha, W. (2013). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 183–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>

## T

Taylor Hobson. (n.d.). Surtronic 3+, Operating Instructions.

## V

Vieira, K. O., Panzera, T. H., Ferrari, J. L., & Schiavon, M. A. (2018). Nanocomposites Based on Polyelectrolytes-Multiwalled Carbon Nanotubes Coated with a Silica Shell. *Materials Research*, 21(6). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0291>

Von Ardenne, M. (1985). On the History of Scanning Electron Microscopy, of the Electron Microprobe, and of Early Contributions to Transmission Electron Microscopy\*\*Part of this article is a translation of an earlier historical article by

the author, published in *Optik* 50, 177 (1978). Permission to publish this English version has been granted by Dr. E. Menzel and the Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, and is gratefully acknowledged. In P. W. Hawkes (Ed.), *The Beginnings of Electron Microscopy* (pp. 1–21). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-014578-2.50007-2>

## W

Wang, F., & Wu, J. (2023). Chapter 8—Magnetron sputtering. In F. Wang & J. Wu (Eds.), *Modern Ion Plating Technology* (pp. 189–228). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90833-7.00008-5>

Wang, Y., Xu, Y., Cao, Z., Yan, C., Wang, K., Chen, J., Cheng, S., & Feng, Z. (2019). A facile process to manufacture high performance copper layer on ceramic material via biomimetic modification and electroless plating. *Composites Part B: Engineering*, 157, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.030>

## Y

Yae, S., Ito, K., Hamada, T., Fukumuro, N., & Matsuda, H. (2005). Electroless deposition of pure nickel films from a simple solution consisting of nickel acetate and hydrazine.

## III. Desarrollo de la capa aislante

---

### III.1 Introducción

Como se ha comentado en el capítulo de la introducción (pág. 22 – 24), el sensor de temperatura desarrollado sobre tubo metálico se compone de tres recubrimientos con diferentes funciones (aislamiento eléctrico, capa sensora y protección frente al entorno). En este capítulo se abordará el desarrollo llevado a cabo para la obtención de la primera de las capas: la capa aislante. Para ello, se estudiarán varias técnicas de deposición de cerámicas basadas sobre todo en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

Se detallarán cada una de las etapas implicadas en la síntesis de los recubrimientos, así como su caracterización en términos de microestructura, composición química, espesor de recubrimiento etc. Asimismo, con el objetivo de incrementar la adhesión de los recubrimientos aplicados, se ha llevado a cabo una optimización del acondicionamiento inicial del sustrato (para mejorar propiedades como la adhesión). Finalmente se obtendrán tubos con recubrimiento aislante por la superficie exterior de este, como se indica en la Figura III.1.

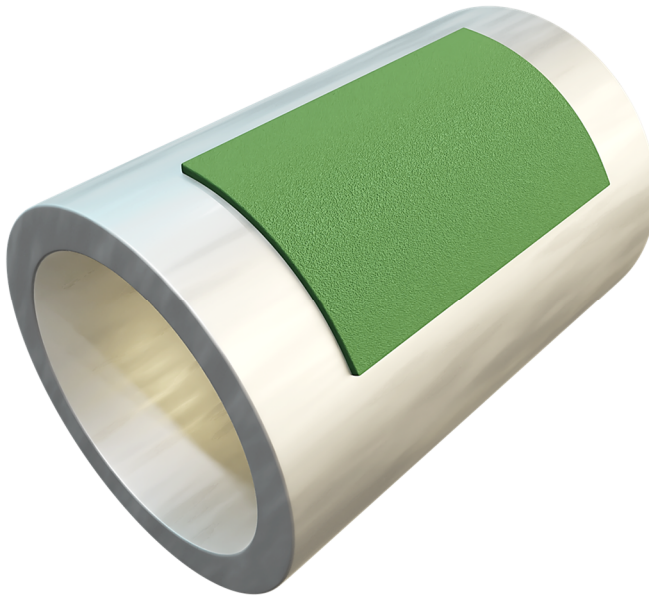


Figura III.1. Ilustración de la capa aislante sobre tubo.

### III.1.1 Fundamentos físicos

Tanto en la capa aislante como en la capa sensora entran en juego las propiedades eléctricas de los materiales que los conforman. Para la primera se utilizan cerámicas que actúan como barrera frente al paso de la corriente eléctrica, mientras que para la segunda se hace uso de metales, dado que en este caso es necesario que se dé ese paso de corriente eléctrica a través de él.

Se define la corriente eléctrica como el paso o flujo de partículas cargadas o portadores de carga (electrones, iones, etc.) a través de un material conductor. Por otro lado, la oposición que ejerce la totalidad del material conductor a ese flujo de partículas cargadas se le conoce como resistencia eléctrica. Dicha propiedad depende de múltiples factores como la geometría del material, la naturaleza de este o ambientales como la temperatura. En cuanto a la naturaleza del material, existe una propiedad intrínseca del mismo que indica la capacidad de éste para transmitir la corriente eléctrica. Dicha propiedad es la resistencia eléctrica específica o resistividad eléctrica ( $\rho$ ), y su inversa se conoce como conductividad eléctrica ( $\sigma$ ).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad [\text{Ec. 1}]$$



Estas propiedades físicas son investigadas por una rama de la física conocida como “física del estado sólido”, la cual, mediante diversos métodos, como la mecánica cuántica, estudia y describe el comportamiento de la materia sólida o rígida.

El modelo que actualmente mejor explica los fenómenos físicos como el de la resistencia eléctrica es el de la **teoría de bandas**. Esta teoría describe el comportamiento de los electrones en estructuras sólidas, y está basada a su vez en la **teoría de los orbitales moleculares**, aproximándose así al estado cuántico de un sólido. Y es que cuando varios átomos se unen para formar una red cristalina, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se hibridan, dando lugar a nuevos orbitales moleculares.

Al tener por tanto una gran cantidad de orbitales de valencia (orbitales atómicos en los que se encuentran los electrones responsables de la interacción atómica), se considera que los niveles de energía de los nuevos orbitales forman bandas continuas, siendo estas un conjunto de niveles de energía muy cercana. Así, se diferencian dos tipos de bandas (Figura III.2):

- Las bandas de valencia, donde están todos los electrones de valencia de los átomos.
- Las bandas de conducción, donde se encuentran los electrones libres y encargados de conducir la corriente eléctrica.

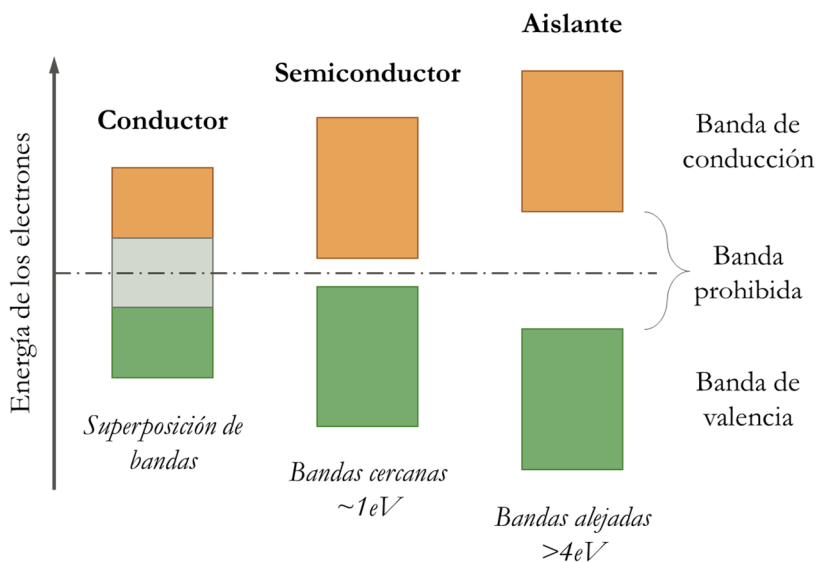


Figura III.2. Comportamiento eléctrico de los materiales según la teoría de bandas.

Al estar el comportamiento de los electrones gobernado por la mecánica cuántica y las leyes que la definen, éstos sólo se pueden encontrar en una de esas dos bandas, es decir, no pueden encontrarse en cualquier nivel de energía. Por ello, a la zona existente entre ambas se denomina zona o banda prohibida, dado que ahí no habrá electrones. Esta brecha entre ambas zonas se corresponde a la energía necesaria para mover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Por otro lado, la distribución energética de los electrones entre esas dos bandas no es uniforme, dado que se rige por la probabilidad de ocupación de bandas. Esto, fue estudiado por Enrico Fermi y Paul Dirac, conociéndose esa distribución como “la estadística de Fermi-Dirac”. Utilizando estos conceptos se puede describir de manera precisa la conductividad de los materiales en general.

Cuando las dos zonas (valencia y conducción) se encuentran alejadas una de la otra, el material se comportará como un **aislante eléctrico**. Algunos ejemplos serían las cerámicas, los polímeros o la madera. Si la separación entre bandas se disminuye lo suficiente permitiendo el salto de algunos electrones, se habla de materiales **semiconductores**. Estos electrones solo saltarán bajo ciertas condiciones de contorno, como altas presiones y temperaturas, o mediante la adición de agentes o compuestos dopantes a modo de impurezas en el material que alteren su comportamiento. Un representante de este grupo es el silicio, cuya conductividad puede mejorarse al incorporar pequeñas cantidades de elementos como fósforo o boro en su estructura, lo que lo ha convertido en material clave para todo el sector electrónico.

Finalmente, en el caso de un material **conductor**, estas dos bandas se superpondrán o la distancia entre ellas será mínima, permitiendo que los electrones salten entre las bandas. A este grupo pertenecen los metales, como por ejemplo el cobre, el níquel, la plata o el oro [Petrov, 2007].

### III.1.2 Casuística

El tubo de acero inoxidable se trata de una aleación metálica, y por tanto de un conductor eléctrico. Aun presentando una conductividad eléctrica (a temperatura ambiente) entorno a cuarenta veces menor que la del cobre (aproximadamente  $1,4 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ), si se deposita la capa sensora directamente sobre el tubo metálico sin interponer un material lo suficientemente aislante eléctrico, la corriente aplicada para realizar su medición circulará por el tubo (Figura III.3), interfiriendo con la medida. Esto se debe a que la capa sensora, aun siendo de un material con una

conductividad eléctrica superior a la del tubo, está diseñada de manera que su resistencia eléctrica es aumentada para realizar la medición.

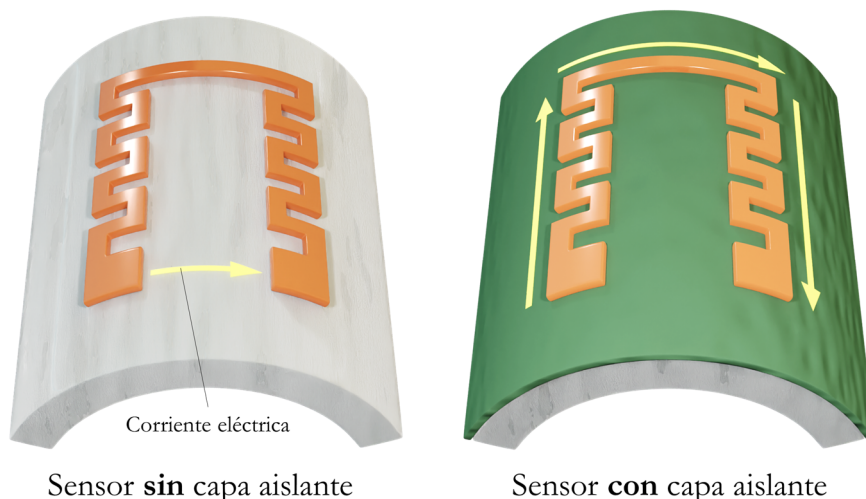


Figura III.3. Efecto de la capa aislante en la funcionalidad del sensor. Las flechas amarillas indican el paso de la corriente eléctrica.

La solución es la aplicación de una barrera a nivel eléctrico entre los dos elementos, a la que se le llama capa aislante (haciendo referencia a su propiedad de aislante eléctrico, Figura III.3 dcha.). El material escogido para esta barrera tiene que mantener esta propiedad en el rango de funcionamiento, teniendo en cuenta la temperatura máxima de funcionamiento y la tensión o voltaje de ruptura. El vidrio, la mica y el Teflón, entre otros, son materiales considerados buenos aislantes eléctricos, con muy bajos coeficientes de conductividad que van desde  $10^{-11}$  hasta  $10^{-16}$  S/m.

En este trabajo se ha optado por la fabricación y utilización de materiales cerámicos para el aislamiento eléctrico, dado que además de soportar altas temperaturas sin degradarse, suelen ser inertes a compuestos corrosivos, como a los que se encuentran los tubos de Tubacex. De cara a validar cada una de las capas aislantes se ha depositado un material sensor (cobre en la mayoría de los casos) sobre ellas, y poder verificar así la propiedad de aislamiento eléctrico entre la capa sensora y el tubo.

Las tecnologías y materiales estudiadas como capa aislante han sido las siguientes:

- **Tubo de Tubacoat:** solución comercial de tubo con un recubrimiento cerámico basado en vidrio de borosilicato, sobre el cual se han realizado mejoras de la superficie para incrementar la adherencia de la capa sensora.
- **Proyección térmica de alúmina:** proceso de síntesis con capacidad de escalar a nivel industrial.
- **Deposición de cerámicas mediante sol-gel:** técnica de síntesis llevada a cabo para depositar recubrimientos basados oxido de silicio por inmersión, con posibilidad de adaptar a un proceso de pulverización a nivel industrial.
- **Deposición de recubrimientos cerámicos mediante RMS:** fabricación de capas en configuración tanto monocapa como multicapa, con posibilidad de controlar el espesor y composición de los materiales depositados: alúmina, nitruro de aluminio y oxido de silicio.

## III.2 Tubo de Tubacoat

Dentro de la amplia gama de productos en configuración de tubo que dispone el Grupo Tubacex, Tubacoat se presenta como buen candidato para esta función (capa aislante eléctrica). Ya que ésta es una solución a problemas derivados de fenómenos de corrosión y erosión a altas temperaturas la cual está basada en el uso de materiales cerámicos.

### III.2.1 Acerca de Tubacoat

Tubacex cuenta con un revestimiento cerámico de altas prestaciones para hacer frente a los problemas de corrosión, ensuciamiento y erosión a temperaturas de hasta 850°C. Se trata de Tubacoat [*Advanced Coating Technology - Tubacoat*], una tecnología que la empresa Tubacoat SL (que forma a su vez parte del Grupo Tubacex) aplica y comercializa a nivel de grupo desde sus instalaciones en Cantabria (Figura III.4).

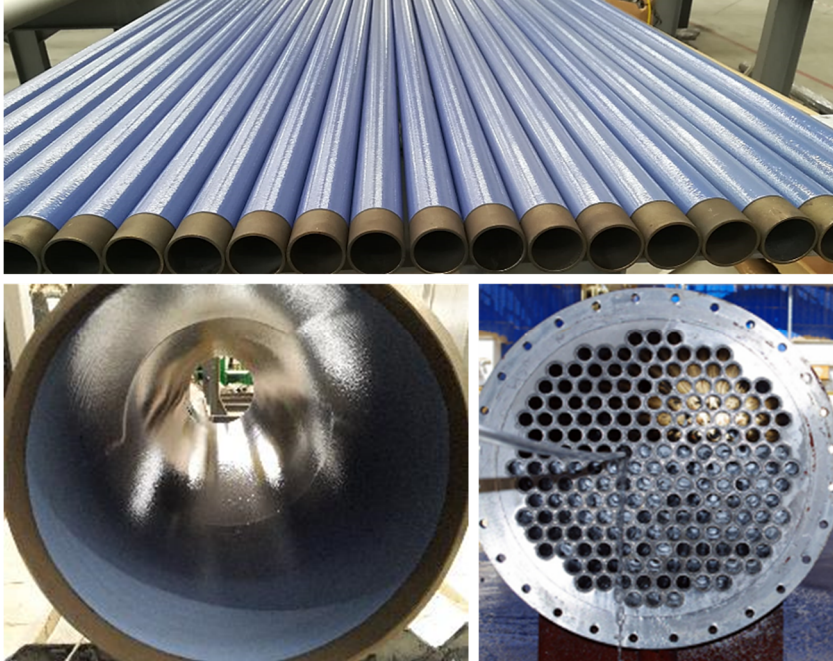


Figura III.4. Imagen superior e imagen inferior izquierda: Tubacoat, tubo de acero recubierto con una capa cerámica por el exterior o el interior. Imagen inferior derecha: Tubos de Tubacoat en un intercambiador de calor.

Este recubrimiento se ha creado para aplicarlo tanto en el exterior como el interior de los tubos destinados a sectores como la industria química o en procesos como el refino. En ellos existen equipos críticos como hornos, intercambiadores de calor, condensadores, evaporadores o calentadores de aire, donde los entornos son muy exigentes. Un problema particular, por ejemplo, es en el que las cenizas de la combustión se depositan y se adhieren sobre los tubos provocando corrosión, pérdida de eficiencia, y fallo o rotura del componente (Figura III.5).



Figura III.5. Evidencias de fallo por corrosión en un tubo real.

El residuo de coque sólido depositado sobre los tubos reduce además la transferencia de calor, requiriendo un aumento en el consumo de combustible para mantener eficiencias. Por tanto, se necesita más energía para mantener la temperatura del fluido, lo que lleva al límite las propiedades mecánicas de los tubos. Este aumento en el consumo de combustible también aumenta las emisiones de CO<sub>2</sub>. La necesidad de realizar operaciones de limpieza como el *pigging* mecánico también se hacen más frecuentes con la presencia del coque. El *pigging* consiste en una eliminación mecánica del coque adherido sobre los tubos no revestidos, después de calentarlos por debajo de la temperatura límite.

Es este escenario, Tubacoat se presenta como opción para minimizar esta adherencia gracias a su composición inerte (Tabla III.1), abaratando así los costes de limpieza (que se realizan con agua a presión, dejando el tubo como nuevo) y reduciendo los tiempos de limpieza. Además, se aumenta la vida del tubo al no exponer el acero a los límites máximos de diseño.

Tabla III.1. Propiedades de Tubacoat [Shabareesh, 2019].

Composición general	Vidrio de borosilicato
Rango de espesores ( $\mu\text{m}$ )	100 – 150
Rugosidad media, Ra ( $\mu\text{m}$ )	< 0,04
Promedio de la altura máxima de pico a valle, Rz ( $\mu\text{m}$ )	0,2
Emisividad, $\epsilon$ , a 20°C	0,89
Emisividad, $\epsilon$ , a 550°C	0,84

Al tratarse de una cerámica con propiedades de aislamiento eléctrico en las condiciones de trabajo planteadas en este estudio, y además teniendo en cuenta la madurez del producto y su disponibilidad, su utilización para el desarrollo de este proyecto de tesis está más que justificada. Se han escogido tanto placas de acero inoxidable como varias dimensiones de tubos recubiertos por el exterior con Tubacoat.

### III.2.2 Preparación de la superficie

No obstante, pese a sus buenas propiedades dieléctricas para el caso de este trabajo, Tubacoat está diseñado para tener propiedades antiadherentes, las cuales se han conseguido con una baja rugosidad superficial y una composición

químicamente inerte. Debido a ello, la adherencia de cualquier tipo de material sobre él se ve muy comprometida. Durante esta tesis, en las pruebas preliminares llevadas a cabo para estudiar la validez de Tubacoat como material aislante eléctrico de la capa sensora, se ha observado como a la hora de depositar sobre él un recubrimiento metálico (e independientemente de la técnica utilizada, material depositado y espesor de este), la adherencia obtenida ha sido extremadamente baja, llegando a la delaminación completa de los recubrimientos aplicados.

A pesar de estos resultados preliminares, se llevaron a cabo diversas estrategias para incrementar la adhesión del material de la capa sensora sobre Tubacoat. Dichas estrategias se basaron en realizar una modificación del acabado superficial allí donde el sensor ha sido depositado, así como el correcto ajuste de los parámetros de síntesis de la capa sensora.

En el caso de la modificación superficial, ésta ha consistido en un aumento de la rugosidad de la zona de interés mediante un proceso mecánico, en concreto, de granallado (Figura III.6). Este proceso consiste en disparar partículas sólidas sobre la superficie de la muestra, con el objetivo de que las éstas desgasten la superficie, modificando así su rugosidad.

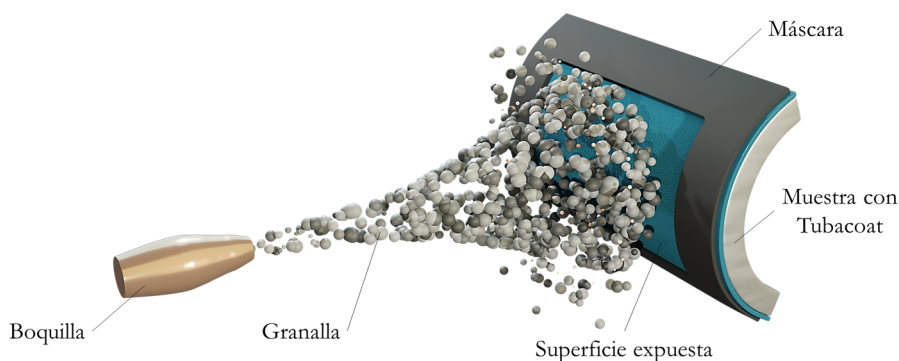


Figura III.6. Esquema simplificado del proceso de granallado sobre Tubacoat.

Los parámetros más relevantes en este proceso, y que más influencia presentan en la rugosidad obtenida, son:

- La presión a la que se eyectan las partículas. En este trabajo se han utilizado 3 bar de presión para el sistema de eyección.

- La distancia de la boquilla con respecto de la superficie de la muestra. Aquí se ha mantenido una distancia de granallado de 0,5 m.
- Material base de las partículas (Figura III.7). La granalla, que así se conoce al proyectil en este caso, puede ser metálica, de acero, por ejemplo, o cerámica, como el zirconio o el óxido de aluminio (corindón,  $Al_2O_3$ ).

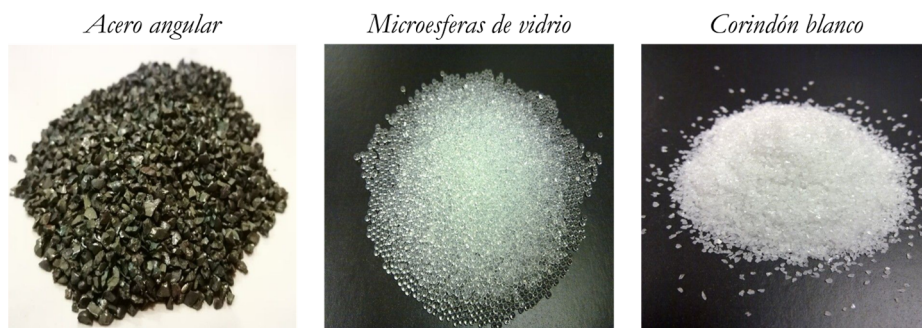


Figura III.7. Ejemplos de varios materiales de granalla [JOMAR].

- Geometría de las partículas, como el tamaño o la forma. En la tesis se han escogido los tamaños de partículas F500 y F220 de corindón blanco (tamaño de grano según la norma FEPA 42-1:2006, *Federation of European Producers of Abrasives*, resumen en la Tabla III.2) y se han obtenido así diferentes acabados superficiales sobre el revestimiento cerámico.

Tabla III.2. Tamaños de granos de abrasivo según norma FEPA 42-1:2006.

Macrogranos		Microgranos	
Grano FEPA	Diámetro medio ( $\mu\text{m}$ )	Grano FEPA	Diámetro medio ( $\mu\text{m}$ )
F4	4890	F230	$53 \pm 3$
...	...	...	...
F80	185	F500	$12,8 \pm 1,0$
...	...	...	...
F220	58	F2000	$2,0 \pm 0,4$



### III.2.3 Estudio de adherencia de la capa sensora sobre la capa aislante

Para evaluar de forma cualitativa el rendimiento de los diferentes tratamientos superficiales y compararlos con el estado original de la superficie del tubo recubierta con Tubacoat, se ha realizado un estudio de adherencia, siguiendo los siguientes pasos (Figura III.8):

1. Por un lado, se han preparado 3 sectores sobre un mismo tubo de Tubacoat con dos procesos de granallado diferentes (F500 y F220) y uno de referencia sin tratar (con el acabado original del tubo).
2. A continuación, mediante *magnetron sputtering* se han depositado pistas de cobre sobre los diferentes sectores. Para ello se ha llevado a cabo un enmascarado previo de la superficie mediante un adhesivo (cinta de poliimida tipo Kapton) resistente a las temperaturas de proceso de síntesis del cobre, retirándose la cinta tras la deposición del metal.
3. Por último, se ha realizado la valoración cualitativa de la adhesión. Para ello se han fijado marcadores plásticos con adhesivo para páginas (marcapáginas comunes de oficina) sobre las pistas, y tras retirarla abruptamente, se ha realizado una inspección visual tanto de la muestra como de los marcadores plásticos.

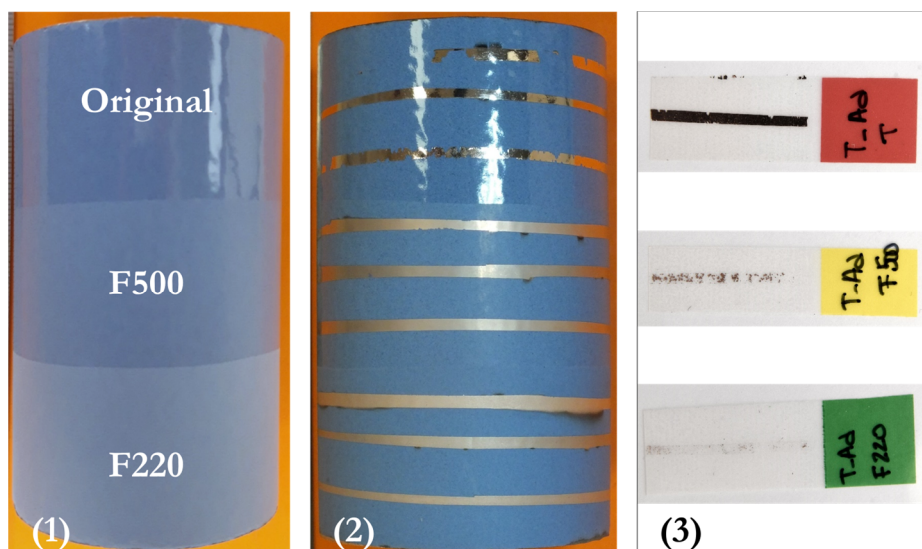


Figura III.8. Estudio de adhesión sobre Tubacoat. (1) Tratamiento superficial. (2) Pistas de cobre tras el ensayo de adhesión. (3) Resultados sobre las cintas adhesivas.

Los resultados de la Figura III.8, (3) muestran una transferencia completa del material depositado sobre el sector del tubo sin tratamiento al marcador plástico (cinta roja, Figura III.8, (3)) lo que implica una delaminación total del recubrimiento. Es decir, se puede considerar que bajo estas condiciones la adhesión entre el cobre y el sustrato es muy baja. Sin embargo, en el caso de los dos tratamientos aplicados esta propiedad es mejorada al observarse mucha menor cantidad de material transferido en el marcador. De ambos, el tratamiento con F220, que tiene mayor tamaño de partícula, resulta ser el más efectivo, no observándose restos de cobre sobre el marcador plástico tras el estudio de adhesión. Con el objetivo de parametrizar el efecto del tratamiento superficial, también se ha caracterizado la rugosidad superficial de los diferentes acabados que, junto con los resultados anteriores, se muestran en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Resultado del estudio de adhesión.

Tratamiento superficial	Diámetro de partícula (FEPA)	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	Adhesión
Original	-	< 0,04	0,2	Nula
F500	12,8 $\mu\text{m}$	0,19 – 0,22	1,5 – 2,5	Muy buena
F220	58 $\mu\text{m}$	1,1 – 1,3	6,7 – 11,7	Excelente

Ya se ha hablado de las grandes prestaciones de Tubacoat. Sin embargo, existen aplicaciones para las cuales no es necesario aplicar un recubrimiento de tan altas cualidades sobre tubo de acero inoxidable como Tubacoat, principalmente por estar trabajando a menor temperatura. Por ello en este trabajo se han explorado alternativas a esta cerámica, manteniendo, no obstante, las propiedades dieléctricas requeridas, con el objetivo de disponer de un abanico de técnicas y materiales susceptibles de ser aplicados.

### III.3 Proyección térmica de alúmina

Como alternativa a Tubacoat, la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se ha explorado anteriormente como material candidato para el aislamiento eléctrico en el ámbito de sensores RTD. En concreto, Ahn et al., 2013, describen la fabricación de matrices de este tipo de sensores RTD de oro sobre varillas de alúmina que trabajan hasta un máximo de 450°C (Figura III.9).

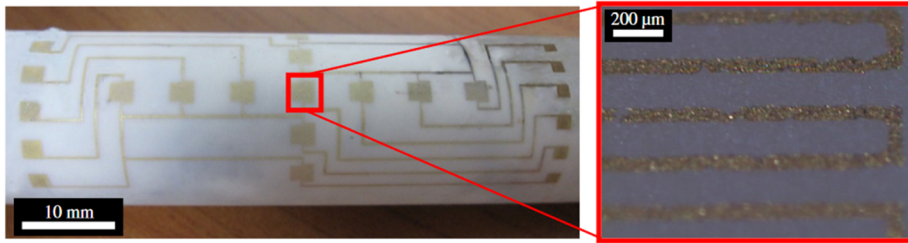


Figura III.9. Matriz de sensores sobre varilla de alúmina [Ahn et al., 2013].

Por otro lado, Djugum & Jolic, 2006, describen el proceso de fabricación de galgas extensiométricas también sobre alúmina pero en este caso depositada por proyección térmica. En su estudio realizan varias pruebas de aislamiento de los recubrimientos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 100  $\mu\text{m}$  de espesor, utilizando voltajes superiores a 2 kV y llegando a medir resistencias eléctricas de 3  $\text{G}\Omega$ , validando así la viabilidad de su uso como capa aislante.

Shakhova et al., 2017, reportaron la influencia del tipo de tecnología utilizada para la deposición térmica en las propiedades físicas de la alúmina, derivado de la cantidad de cada fase obtenida de alúmina (fase  $\alpha$  y fase  $\gamma$ ). Observaron así mayores resistencias eléctricas (del orden de  $10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ ) en los recubrimientos depositados por detonación, con mayor contenido de fase  $\alpha$ , en comparación con los obtenidos por plasma (del orden de  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ) los cuales tienen mayor contenido de fase  $\gamma$ . Las micrografías en sección de estas capas se muestran en la Figura III.10.

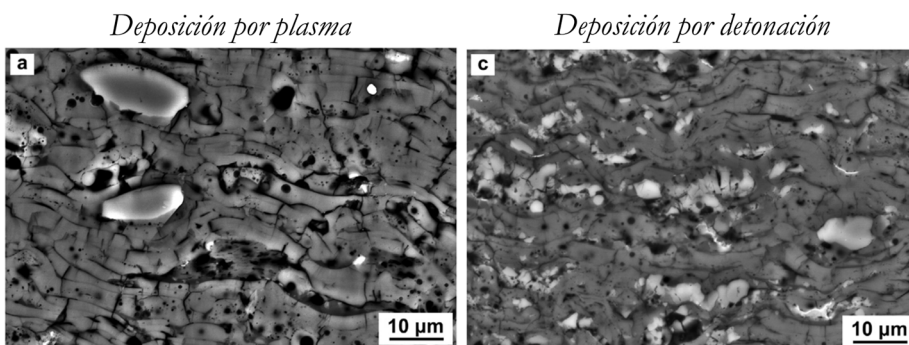


Figura III.10. Recubrimientos de alúmina obtenidos por proyección térmica de plasma y detonación [Shakhova et al., 2017].

Teniendo en cuenta los resultados satisfactorios de la bibliografía y las propiedades aislantes de este óxido, en este trabajo se ha estudiado su viabilidad como capa aislante para el rango de temperatura definido. Para el caso de requerimientos de mayores temperaturas, por encima de 600°C para sectores como la aeronáutica, trabajos como el de Gao et al., 2016, estudian materiales basados en zirconia estabilizada con itria (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*) como recubrimiento de barrera térmica (TBC, *Thermal Barrier Coating*), también fabricados mediante proyección térmica y utilizados después para la deposición de sensores de temperatura (Figura III.11).

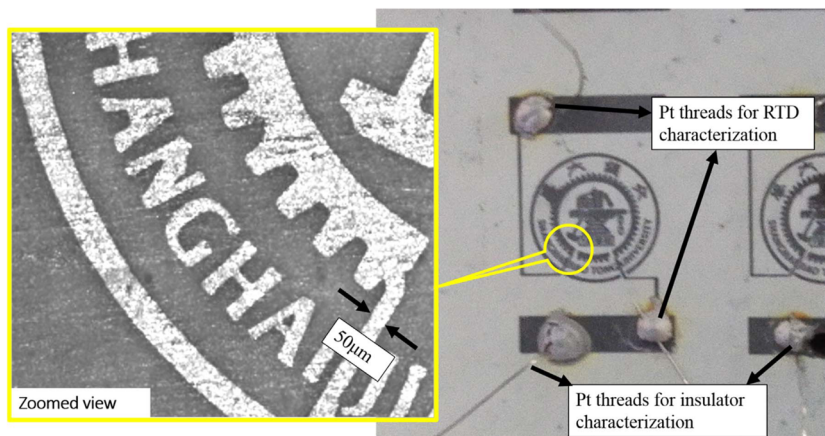


Figura III.11. Sensores RTD de platino sobre un alabe de una turbina recubierta con YSZ por proyección térmica [Gao et al., 2016].

### III.3.1 Proceso de deposición

La deposición mediante proyección térmica por detonación se ha realizado con un equipo robotizado y un porta muestras que mediante un movimiento de rotación expone de forma continua la superficie de la muestra a recubrir. Por ello, la tipología de muestras con las que se ha trabajado en este caso ha sido trozos de tubo de circunferencia completa.

Inicialmente, se han granallado (con granalla de F220) las superficies de las muestras, para mejorar la adherencia del material depositado. Tras ello, se han depositado las capas de anclaje y el recubrimiento de alúmina, siguiendo el siguiente proceso (parámetros de síntesis recogidos en la Tabla III.4):

- La capa de anclaje Metco 450 Ni-5% aluminio se ha depositado para mejorar las propiedades de unión entre la capa depositada y el sustrato. La distancia de trabajo entre la boquilla y la muestra ha sido de 14 cm, y se ha obtenido una capa de anclaje de unas 50  $\mu\text{m}$  de espesor. Para ello, el robot con el equipo de proyección ha avanzado con una velocidad de 0,04 m/s paralelamente a la longitud de la muestra, mientras esta giraba a una velocidad de 250 rpm (revoluciones por minuto).
- Tras depositar la capa de anclaje, se ha procedido con la deposición de 300  $\mu\text{m}$  aproximadamente de alúmina. La velocidad angular de la muestra ha sido la misma (250 rpm) y el robot se ha desplazado a 0,02 m/s.

Tabla III.4. Principales parámetros de deposición de los recubrimientos por proyección térmica.

Propósito de la capa	Material	Velocidad muestra (rpm)	Velocidad robot (m/s)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
Anclaje	Metco 450	250	0,04	50
Recubrimiento	Alúmina	250	0,02	300

Unos ejemplos de muestras de tubo tras el proceso de recubrimiento se muestran en la Figura III.12. La propiedad de aislante eléctrico se ha analizado cualitativamente mediante el uso de un polímetro común, y conectando los cables de este al tubo y a la alúmina.

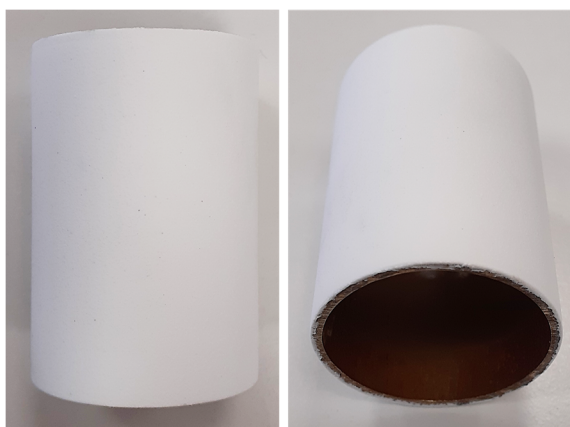


Figura III.12. Muestras de tubo recubiertas de alúmina por proyección térmica.

### III.3.2 Validación del recubrimiento

Una vez depositada la capa aislante de alúmina (sobre tubo), se han depositado sobre la misma recubrimientos de carburo de tungsteno y de cobre depositados por *magnetron sputtering* y *electroless*, respectivamente. El objetivo es validar tanto la fabricación de la capa sensora sobre el recubrimiento aislante como la posible variación de las propiedades eléctricas tras dicha fabricación. Una imagen representativa del resultado de este recubrimiento aislante se puede ver para ambas técnicas en la Figura III.13<sup>2</sup>.

Circuito de carburo de tungsteno  
producido por *magnetron sputtering*



Circuito de cobre  
producido por *electroless*



Figura III.13. Sensores fabricados sobre la alúmina de proyección térmica.

Aunque la capa de alúmina resulta ser eléctricamente aislante por sí sola, al depositar un material conductor eléctrico se observan diferencias, dependiendo de la técnica usada para depositar este material. Mientras que la capa de alúmina ha mantenido su propiedad aislante al depositar la capa sensora mediante la técnica de *magnetron sputtering*, para el caso de la utilización de la técnica de *electroless* para depositar dicha capa sensora la alúmina depositada por proyección térmica presenta un problema. Debido a su porosidad se producen problemas de penetración de las disoluciones en las etapas de proceso del recubrimiento autocatalítico que desembocan en una pérdida de la propiedad aislante. Para evitar eso se requeriría de un tratamiento posterior mediante la aplicación de un sellante, por ejemplo.

---

<sup>2</sup> El desarrollo del patrón del recubrimiento, así como de la optimización de las condiciones de síntesis se expondrán en apartados futuros.

### III.4 Deposición de cerámicas mediante sol-gel

Complementando Tubacoat y la alúmina depositada por proyección térmica, la técnica de deposición en vía húmeda sol-gel se presenta como una buena candidata por tener un alto grado de cobertura y permitir el diseño de hibridación entre la parte orgánica e inorgánica.

Se trata esta de una técnica muy utilizada para la formulación de cerámicas basadas sobre todo en alúminas o sílices. De hecho, en el pasado se han estudiado [Olding et al., 2001] las propiedades aislantes eléctricas de composites basados en estos materiales en función de parámetros como el espesor de capa (llegando a recubrimientos de hasta 500  $\mu\text{m}$ ) o la temperatura (25 – 400  $^{\circ}\text{C}$ ) sobre sustratos de acero. Los resultados obtenidos muestran la buena resistencia dieléctrica, de hasta 5000  $V_{AC}$ , de recubrimientos de 300  $\mu\text{m}$  a temperatura ambiente, llegando a ser comparables con las porcelanas utilizadas en aislamientos eléctricos de alto voltaje.

En este trabajo, al igual que con la proyección térmica, para las pruebas de aislamiento mediante recubrimientos depositados por sol-gel se han utilizado tubos de sección completa. En este caso, a los tubos se les ha realizado un tratamiento de torneado sobre la superficie exterior, con el fin de evitar el efecto negativo de posibles imperfecciones en la superficie (Figura III.14). Estos defectos pueden causar problemas en la continuidad de la capa aislante, y el consiguiente mal funcionamiento del circuito sensor.

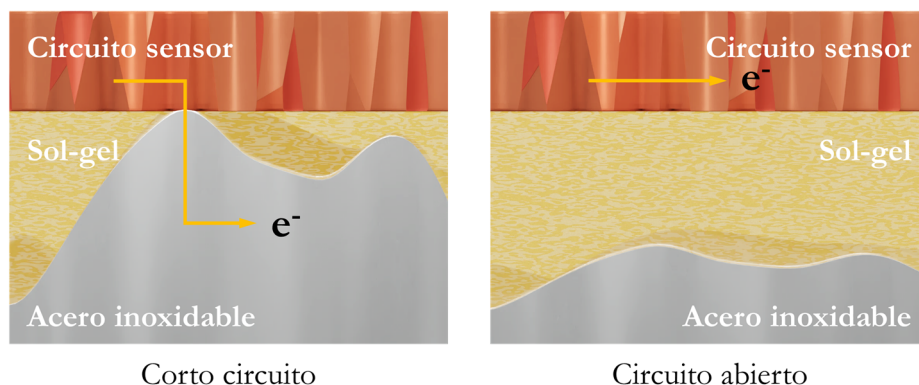


Figura III.14. Influencia del acabado superficial en la continuidad de la capa aislante.

### III.4.1 Síntesis y preparación del recubrimiento

Partiendo de la formulación SGA001 descrito anteriormente, se ha aplicado este recubrimiento aislante sobre una sección de tubo, siguiendo el procedimiento de inmersión descrito en el apartado II.1.2.2, página 69. Tras el estudio de adhesión realizado para el tubo recubierto de Tubacoat, y observándose la importancia del acabado superficial del recubrimiento aislante para la adhesión del recubrimiento que conformará la capa sensora, se ha procedido con una prueba de adhesión similar a la descrita previamente para Tubacoat.

Así, sobre el tubo con el aislamiento basado en sílice se han preparado tres zonas con acabados superficiales diferentes: una con el acabado original, otra con la granalla de F500, y la última con la de F220 (Figura III.15). El objetivo ha sido doble:

- Valorar de una manera cualitativa la resistencia de esta capa a un proceso de abrasión.
- Estudiar la adhesión (de forma cualitativa respecto a una referencia sin granallar) de la capa sensora mediante la modificación de la rugosidad superficial del recubrimiento la cerámico depositado por sol-gel.

En este caso, es importante mencionar que el recubrimiento obtenido por sol-gel tiene un espesor (medido mediante SEM) considerablemente inferior que el que presenta el recubrimiento del tubo de Tubacoat ( $10\ \mu\text{m}$  frente a  $100\text{-}150\ \mu\text{m}$ ), por lo que, para evitar daños por el proceso de granallado, este se ha realizado a una presión inferior (1,5 bar, la mitad que con el proceso de Tubacoat) y a una distancia mayor de boquilla – sustrato (1 m, el doble con respecto al tubo de Tubacoat). Los distintos acabados obtenidos se muestran en la Figura III.15.

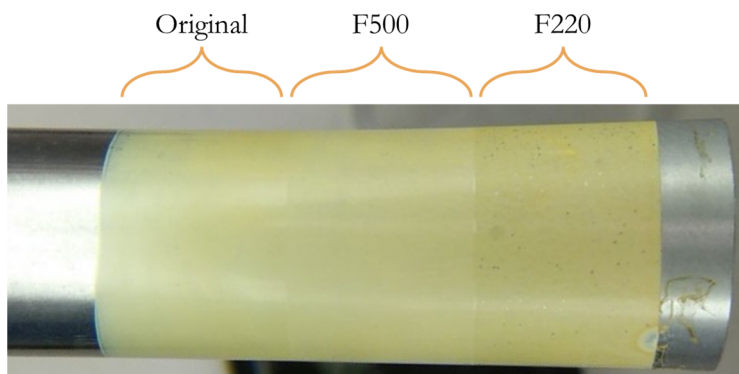


Figura III.15. Acabados del recubrimiento obtenido mediante sol-gel. Tras deposición (izquierda), granallado F500 (centro), granallado F220 (derecha).



### III.4.2 Validación del recubrimiento

Tras los tratamientos superficiales, con el objeto de estudiar la capacidad de aislamiento del recubrimiento se han depositado mediante *magnetron sputtering* 18 sectores de cobre por cada sección de acabado diferente. Para ello se ha realizado un enmascarado mediante el uso de cinta de poliimida tipo Kapton sobre las mencionadas zonas. Tras la aplicación del cobre (Figura III.16, izquierda) y la retirada del enmascarado (Figura III.16, derecha), se ha caracterizado cualitativamente la resistencia eléctrica entre los sectores de cobre (dos a dos) conectando los cables o bornes del polímetro a estos.

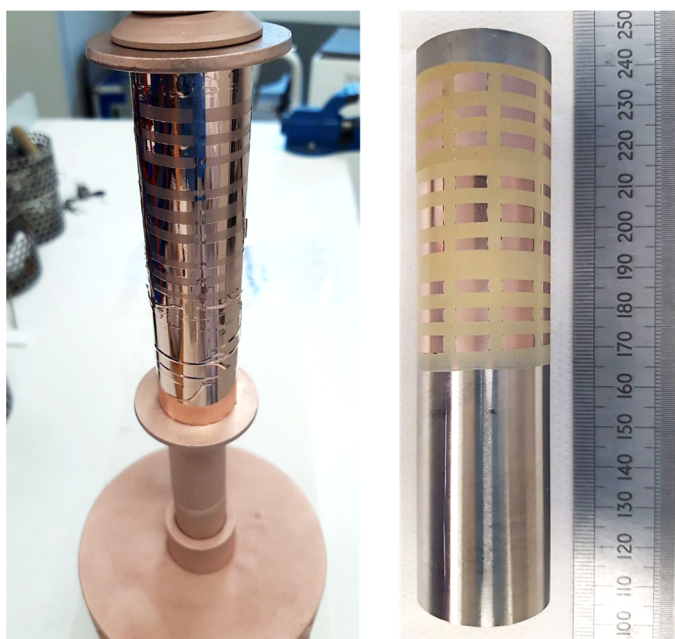


Figura III.16. Tubo enmascarado y tras la deposición de cobre (izquierda) y tubo tras retirar el enmascarado (derecha).

Asimismo, también se ha evaluado la adhesión cualitativamente, con el despegado de tiras adhesivas (siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de los tubos de Tubacoat). Las medidas de conductividad y los ensayos de adhesión arrojan los siguientes resultados:

- Sección de acabado original: solo 2 de los 18 sectores de cobre depositados presentan conducción eléctrica con el sustrato, demostrándose la viabilidad de la técnica para la obtención de capas aislantes funcionales. Además, tal y como se muestra en la tira adhesiva

de la Figura III.17, la adherencia del cobre sobre el recubrimiento sol-gel ha resultado ser muy buena, destacándose solamente un ligero traspaso del cobre a la tira por el perímetro de algunos sectores de cobre, posiblemente a causa del efecto borde.

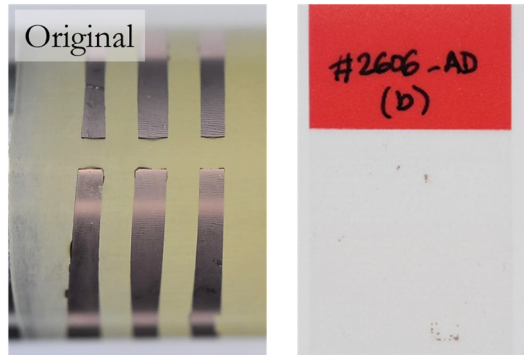


Figura III.17. Sectores de cobre sobre el acabado original del recubrimiento aislante por sol-gel (izquierda) y la tira de adhesivo tras retirarlo (derecha).

- Sección de granallado a F500: las pruebas de adhesión del cobre no han revelado resultados con mejoras sustanciales al realizar un tratamiento de granallado previo a dicha deposición de la capa sensora (Figura III.18) con respecto a la cerámica original. Y al igual que el caso anterior, 2 sectores de 18 han resultado estar en cortocircuito con el tubo. Por tanto, el proceso de granallado no parece mejorar sustancialmente las cualidades superficiales derivadas del propio proceso de deposición del recubrimiento cerámico por sol-gel, y estos resultados indican que no sería necesario realizarlo.

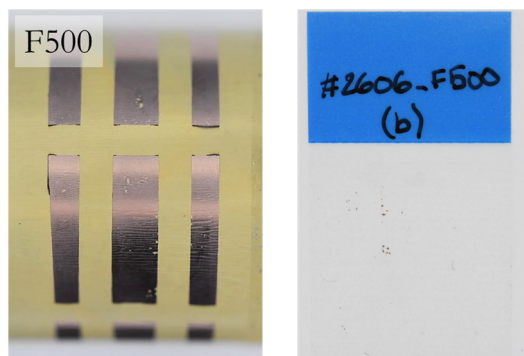


Figura III.18. Sectores de cobre sobre el acabado de F500 del recubrimiento aislante por sol-gel (izquierda) y la tira de adhesivo tras retirarlo (derecha).

- Sección de granallado a F220: en este caso, de los 18 sectores de cobre 16 se encuentran en cortocircuito. Esto se debe a que el granallado a F220 es demasiado severo para el espesor y material cerámico depositado. Asimismo, en el caso de la adhesión se observa una mayor transferencia de material en las cintas adhesivas respecto al recubrimiento con el acabado original probablemente como consecuencia del daño sufrido por el granallado (Figura III.19). En consecuencia, este tratamiento de granallado también queda descartado, dado que empeoran las cualidades del recubrimiento cerámico.

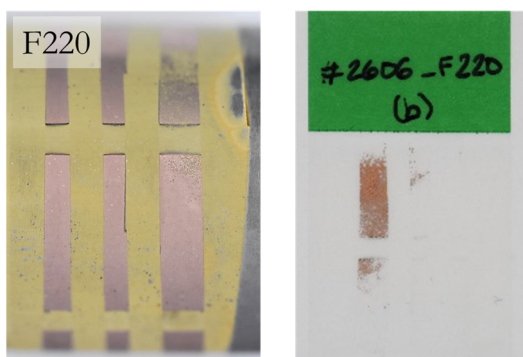


Figura III.19. Sectores de cobre sobre el acabado de F220 del recubrimiento aislante por sol-gel (izquierda) y la tira de adhesivo tras retirarlo (derecha).

Dado que el recubrimiento con el acabado original y el tratado con granalla F500 presentan un buen rendimiento en términos de aislamiento y adhesión se ha procedido a realizar un estudio mediante microscopía SEM (sección transversal perpendicular y longitudinal al eje de revolución del tubo) para observar la morfología de la capa. En la Figura III.20 se muestran un tubo con una capa producida mediante sol-gel así como la secuencia de preparación de la pastilla metalográfica que se utilizó para su estudio mediante SEM.

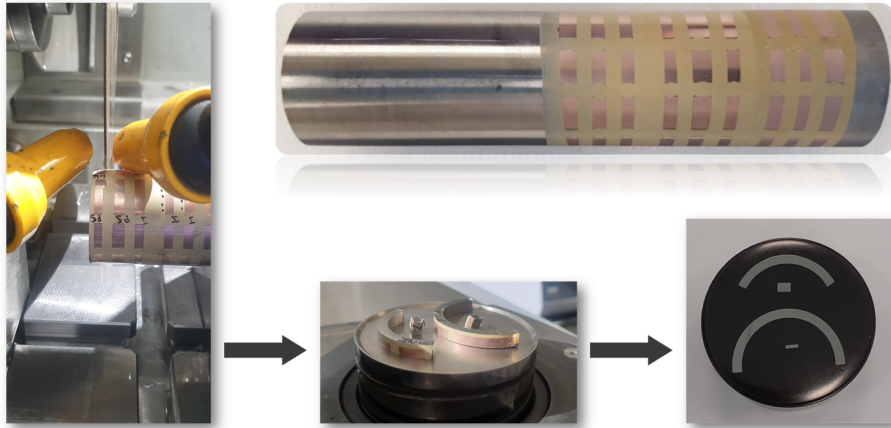


Figura III.20. Tubo con capa de sol-gel y secuencia de la preparación de la pastilla metalográfica pulida.

La Figura III.21 muestra las imágenes de SEM de electrones secundarios de la muestra con el recubrimiento sol-gel granallado con F500. Además de no observarse daños en la intercara de este recubrimiento y el cobre depositado, que puedan haber sido causados por el tratamiento de granallado sobre el primero de ellos, se ha medido un espesor uniforme de este recubrimiento por sol-gel el cual está comprendido entre 10 y 12  $\mu\text{m}$ . A grandes rasgos, estas observaciones son trasladables a la sección con el acabado original dejado por el recubrimiento fabricado por sol-gel.

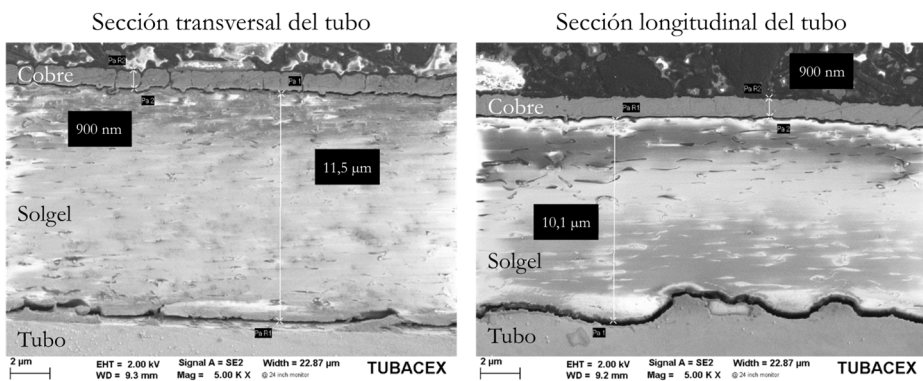


Figura III.21. Imágenes de SEM correspondientes al recubrimiento sol-gel habiendo aplicado el acabado por granallado F500 sobre la capa aislante.

Asimismo, se han observado las diferencias existentes entre la sección transversal y longitudinal: en esta última se pueden llegar a identificar los surcos generados en el sustrato debido al proceso de torneado, los cuales son inapreciables en la sección transversal. Por último, es interesante mencionar el efecto nivelador propio de los recubrimientos depositados por sol-gel, que no depende de la rugosidad inicial del sustrato y que genera una nueva superficie en el exterior sin replicar la superficie original del sustrato.

Respecto a la adhesión, se observa una buena unión entre sustrato, recubrimiento sol gel y cobre (*magnetron sputtering*) con la cerámica. La fina zona oscura de la intercara entre estas capas y el sustrato, que pudiera llevar a intuir una falta de adherencia, se produce durante el pulido mecánico (por diferencia en las durezas de los materiales) de la muestra en la preparación metalográfica.

Para concluir con el análisis del recubrimiento cerámico por sol-gel, se ha analizado la superficie tanto de este recubrimiento como del cobre depositado encima. Tal y como se observa en la imagen de la izquierda de la Figura III.22 (con una zona con sol-gel, y otra con el cobre depositado encima), la cerámica presenta surcos o marcas longitudinales que son replicados a la perfección por el cobre depositado encima, dada la conformabilidad de la técnica de *magnetron sputtering*. La imagen de la derecha de la misma zona obtenida a una mayor magnificación evidencia también las cavidades o poros que deja la técnica de sol-gel en superficie, posiblemente formados durante el proceso de curado del recubrimiento cerámico (a causa de la evaporación de los compuestos orgánicos).

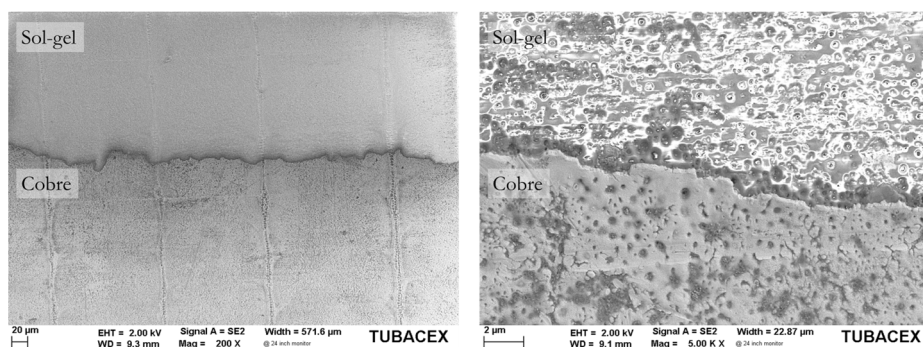


Figura III.22. Análisis mediante SEM de la superficie del recubrimiento cerámico SGA001 por sol-gel con el acabado original.

### III.5 Deposición de recubrimientos cerámicos mediante RMS

Mediante *magnetron sputtering* en su variante reactiva es posible la obtención de capas delgadas de materiales compuestos a partir de blancos metálicos. El ajuste de los parámetros de síntesis, así como el control preciso de la cantidad de gas reactivo en el interior de la cámara permiten el ajuste de propiedades como la conductividad eléctrica, la dureza o la composición química del material depositado.

Previa la deposición de materiales cerámicos, se ha estudiado la optimización del acabado superficial de las muestras mediante los procedimientos mecánicos de granallado y pulido con lijas (Figura III.23).

Los materiales compuestos depositados se han basado en alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nitruro de aluminio ( $\text{AlN}$ ) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ )<sup>3</sup>, cuyas propiedades y bondades se describirán en los siguientes subapartados. Finalmente, se han estudiado microestructuras o configuraciones de capa en forma de:

- monocapa, con una única composición en todo el espesor de la capa depositada.
- multicapa, intercalando dos materiales a lo largo del espesor del recubrimiento.

Acabado superficial	Composición química	Microestructura
Granallado	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Monocapa
	$\text{AlN}$	
Pulido	$\text{SiO}_2$	Multicapa

Figura III.23. Esquema de las estrategias llevadas a cabo para obtener una capa aislante por RMS.

#### III.5.1 Monocapa de alúmina

La alúmina ha sido utilizada previamente en diversos estudios como capa aislante para aplicaciones sensoras. Wang et al., 2016, depositaron capas de este material

<sup>3</sup> Producidos a partir de blancos de aluminio y silicio respectivamente.

mediante *sputtering* que resultaron ser densas y libres de defectos. Sobre estas capas se fabricaron sensores de temperatura basados en platino, cuyo funcionamiento fue validado hasta los 1000°C (Figura III.24). Asimismo, en el estudio de Bartzsch et al., 2003, se recogen las propiedades aislantes de la alúmina (constante dieléctrica, intensidad de campo de rotura, resistividad, etc.) junto con los parámetros de síntesis llevados a cabo durante el proceso de *sputtering* (tipo de control del gas reactivo, ratio de deposición, etc.).

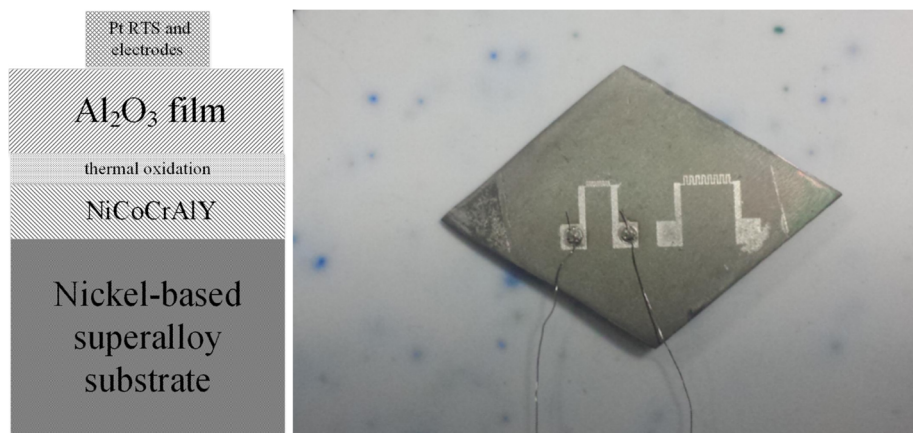


Figura III.24. Sensores de platino sobre sustrato plano de aleación base níquel, con capa intermedia de alúmina [Wang et al., 2016].

En este trabajo la alúmina se ha depositado sobre tubos de sección completa con acabados superficiales diferentes, dado que dependiendo del tipo de aplicación a la que este destinado el tubo, este llevará un acabado u otro, y su rugosidad superficial será variable. Se han escogido dos tipos de tubos, uno con acabado brillante y otro con acabado mate, y como se verá más adelante en el texto, el acabado superficial de origen de cada tubo presenta una rugosidad muy diferente con respecto al otro. Con el objetivo de mejorar este acabado y evitar defectos superficiales, lo más habitual en estos casos es aplicar un tratamiento general en toda la superficie de trabajo.

### III.5.1.1 Tratamiento superficial de granallado

El primer método escogido para ello ha sido el granallado de la superficie, y al igual que en casos anteriores, se han granallado las superficies de los tubos con F500 y F220, dejando un sector con el acabado original como referencia. Tras este proceso, se han limpiado las muestras siguiendo el procedimiento del apartado

II.1.4.2, página 77. La Figura III.25 muestra los tubos antes del tratamiento (izquierda) y los tubos con los diferentes acabados superficiales (derecha).



Figura III.25. Tubos de acabado brillante y acabado mate, antes (izquierda) y después (derecha) de los tratamientos superficiales.

Aunque visualmente se observan cambios en la superficie, la manera de realizar una caracterización exhaustiva de la superficie es mediante la medida de la rugosidad con un perfilómetro de contacto (Figura III.26). Las medidas se han realizado en la dirección longitudinal del tubo, dado que la medida es más directa sin la influencia de la curvatura del tubo.



Figura III.26. Caracterización de las rugosidades tras los tratamientos superficiales sobre tubo brillante mediante perfilometría de contacto.



Para obtener valores representativos de la rugosidad superficial se han tomado tres medidas (a, b y c), cada una de ellas girando el tubo un tercio del perímetro de este. La longitud de medición ha sido de 4,2 mm, mientras que los parámetros medidos han sido la Ra, o rugosidad media aritmética, y la Rz, o rugosidad media. Los resultados de las tres mediciones, así como la media aritmética de estas se presentan en la Tabla III.5 para cada tratamiento superficial realizado.

Tabla III.5. Mediciones de la rugosidad de los tubos brillante y mate en estado inicial y con los acabados de granallado de F500 y F220.

Acabado superficial	Parámetro de medición	Mediciones realizadas (nm)			Media aritmética ( $\mu\text{m}$ )	Error ( $\mu\text{m}$ )
		a	b	c		
<b>Brillante original</b>	Ra	262,90	446,40	260,51	<b>0,32</b>	<b>0,21</b>
	Rz	2423,59	5514,06	2946,79	<b>4</b>	<b>3</b>
<b>Brillante F500</b>	Ra	283,29	290,55	513,90	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>
	Rz	2536,86	2262,70	4557,51	<b>3,1</b>	<b>2,5</b>
<b>Brillante F220</b>	Ra	551,17	610,86	530,71	<b>0,56</b>	<b>0,08</b>
	Rz	4438,47	4294,41	4258,67	<b>4,33</b>	<b>0,19</b>
<b>Mate original</b>	Ra	1993,94	2209,29	2307,31	<b>2,2</b>	<b>0,3</b>
	Rz	12549,07	12597,67	13975,37	<b>13,0</b>	<b>1,6</b>
<b>Mate F500</b>	Ra	2547,75	3667,24	2230,60	<b>2,8</b>	<b>1,5</b>
	Rz	13123,61	18016,81	15839,96	<b>16</b>	<b>5</b>
<b>Mate F220</b>	Ra	1136,95	2091,92	2727,16	<b>2,0</b>	<b>1,6</b>
	Rz	7674,98	11854,69	15160,06	<b>12</b>	<b>8</b>

De los acabados originales de los tubos se observa la ya mencionada diferencia entre el acabado brillante, con una Ra de 0,32  $\mu\text{m}$ , y el acabado mate, con una Ra superior a 2  $\mu\text{m}$ . Para el caso de tubo con acabado brillante, los tratamientos de granallado han modificado ligeramente la calidad de la superficie, notable en el incremento de la Ra para ambos casos y en la Rz para el caso de la granalla de F220. Solo con el granallado de F500 se ha disminuido ligeramente el valor de Rz.

En cuanto al tubo con acabado mate, la media de la Rz original (13,0  $\mu\text{m}$ ) está por encima de 10  $\mu\text{m}$ , espesor máximo objetivo del recubrimiento aislante de capa fina. Con los tratamientos de granallado no se ha conseguido reducir significativamente esa cifra, llegándola a empeorar para el caso del granallado con F500. En cuanto a la Ra, se ha obtenido cierta mejora con el tratamiento de F220. Aun así, ninguno de los dos tratamientos parece mejorar sustancialmente el acabado superficial de los dos tubos con acabados brillante y mate.

### Deposición de la capa de alúmina (aislante)

Para la deposición de la alúmina, la muestra se introduce en la cámara de vacío y se inicia la fase de bombeo de la atmósfera interior hasta alcanzar un vacío mínimo de 6 mPa. Una vez alcanzado el vacío requerido, se lleva a cabo una etapa de calentamiento o *heating* de la muestra durante dos horas mediante la aplicación de potencia eléctrica (4 kW) a unos calefactores resistivos presentes en el interior de la cámara, alcanzándose los 425 °C en el interior de esta. El objetivo de este calentamiento es favorecer la adhesión entre sustrato y recubrimiento, y ayudar en el proceso de desorción de los compuestos presentes en la muestra.

A continuación, con el objetivo también de mejorar la adhesión entre el sustrato y la capa de alúmina se aplica un recubrimiento intermedio, llamado capa de acomodación o *underlayer* de aluminio, aprovechando que se van a utilizar blancos metálicos de Al como parte del proceso reactivo. Las condiciones de esta capa se recogen en la Tabla III.6.

Tabla III.6. Condiciones de síntesis de las capas de aluminio (*underlayer*) y alúmina.

Material depositado	Tipo de proceso	Potencia aplicada (W)	Tiempo de proceso (h)
<b>Aluminio</b>	<i>magnetron sputtering</i>	2000	0,2
<b>Alúmina</b>	RMS	2000	8,5

Una vez se deposita la capa de acomodación, se procede a la parte reactiva de la síntesis, siguiendo el proceso descrito en la página 45. Primero, es necesario, antes de depositar el material sobre el sustrato, conocer los estados metálico (aluminio puro) y envenenado (aluminio y oxígeno) del proceso, y así establecer la zona de trabajo idónea. Para caracterizar el estado envenenado, se lleva a los blancos a este estado mediante unas rampas ingreso de oxígeno, en las que, partiendo del estado metálico, se va introduciendo este gas reactivo en la cámara de vacío de forma incremental.

Posteriormente, se decide trabajar en un porcentaje determinado de envenenamiento (o de oxígeno) y se lanza el proceso de síntesis de la alúmina (Tabla III.6). El control del proceso reactivo durante la síntesis se ha realizado en lazo cerrado, sensorizando el voltaje de cátodo (material blanco) y actuando sobre el regulador de caudal del oxígeno. En la Figura III.27 se muestran elementos como los blancos de aluminio o la muestra a recubrir durante la síntesis de la alúmina en el interior de cámara de vacío.

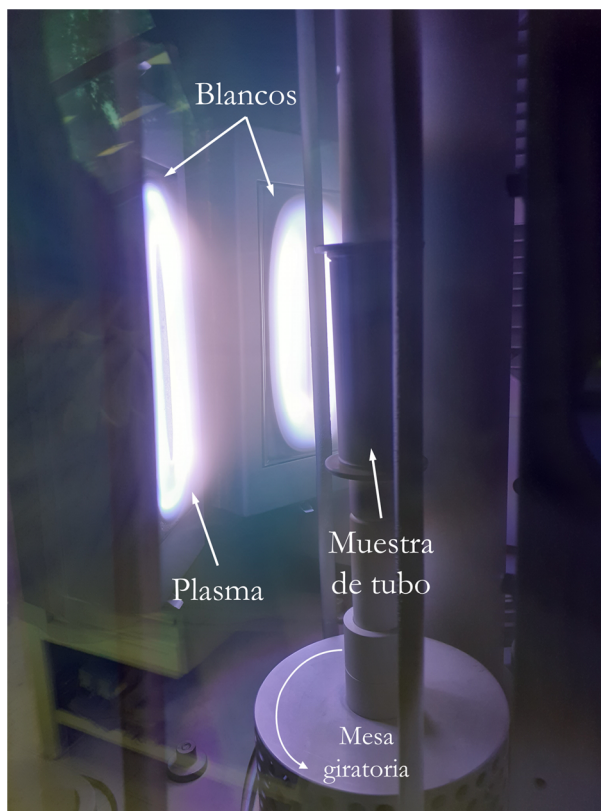


Figura III.27. Interior de la cámara de vacío durante la síntesis de la alúmina.

Una vez finalizado el proceso de síntesis y fuera de la cámara, la resistencia eléctrica es evaluada mediante un polímetro, a modo de prueba válido/no válido. La medida exhaustiva de la resistencia eléctrica del material depositado requiere del banco de ensayos hecho a medida presentado previamente (II.3. Técnicas de caracterización del sensor, página 90). En el caso de la alúmina depositada por RMS, todas las muestras obtenidas han pasado el ensayo de válido/no válido.

#### Deposición de la capa de cobre (sensora)

Posteriormente, al igual que en los materiales anteriores, se han depositado por *magnetron sputtering* sectores de cobre (Figura III.28) para evaluar el aislamiento eléctrico entre el sustrato y la futura capa sensora. Tras la aplicación de los sectores de cobre, se observa en todos los casos conducción eléctrica entre el cobre y el sustrato, evidenciando la pérdida de aislamiento.

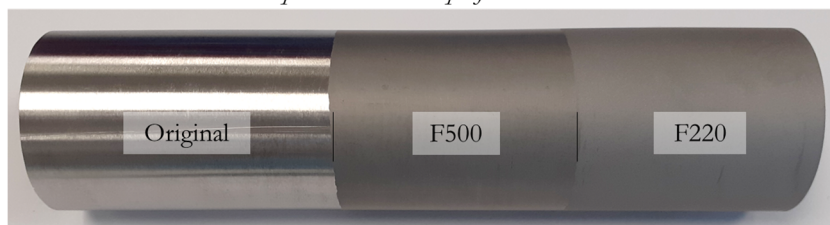
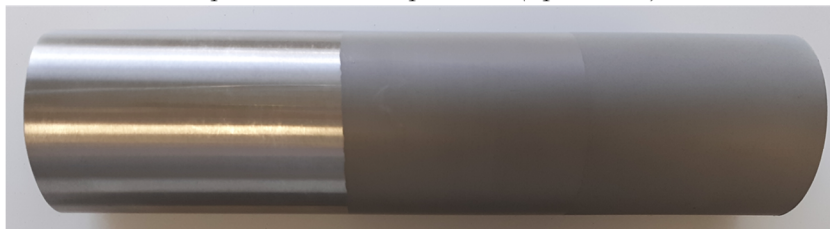
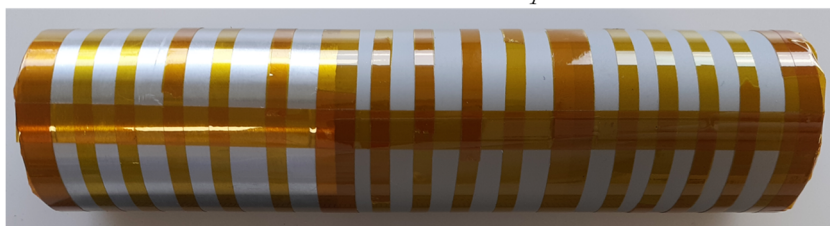
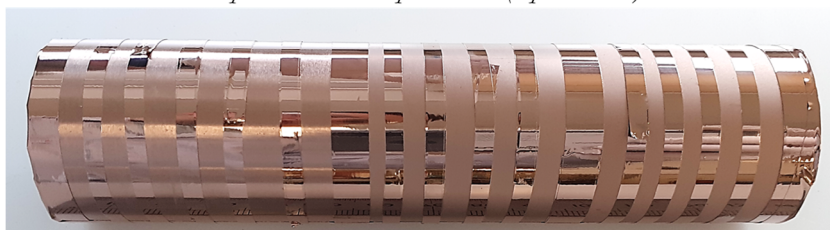
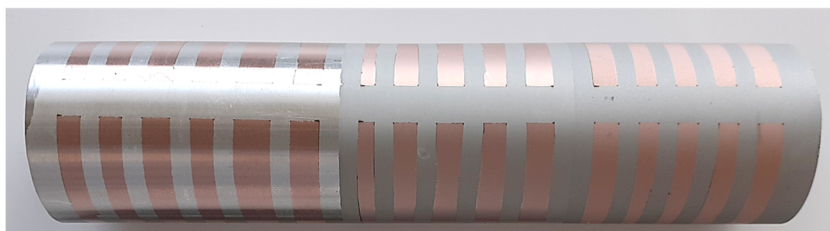
*Preparación de la superficie del tubo**Deposición de alúmina por PVD (capa aislante)**Enmascarado mediante Kapton**Deposición de cobre por PVD (capa sensora)**Tubo con sectores de cobre*

Figura III.28. Fabricación de sectores de cobre sobre varios acabados superficiales de tubo recubierto con alúmina depositada por RMS.

Para averiguar la naturaleza de este contacto eléctrico, se ha analizado mediante SEM una sección del tubo mate con acabado F500, previa preparación metalográfica. En la Figura III.29 (izquierda), se observa, por una parte, el elevado daño sobre la superficie del sustrato, de acero inoxidable, a causa del proceso de granallado. Este perfil de rugosidad es posteriormente reproducido por las capas depositadas, característica de la técnica *magnetron sputtering*. Por otro lado, destaca la buena adhesión que presentan los recubrimientos entre ellos (el cobre con la alúmina) y con el sustrato (entre la alúmina y el acero). El espesor de la alúmina sobre tubo varía de 4,1  $\mu\text{m}$  a 4,5  $\mu\text{m}$ , debido a la variación propia de la rugosidad y defectos en superficie.

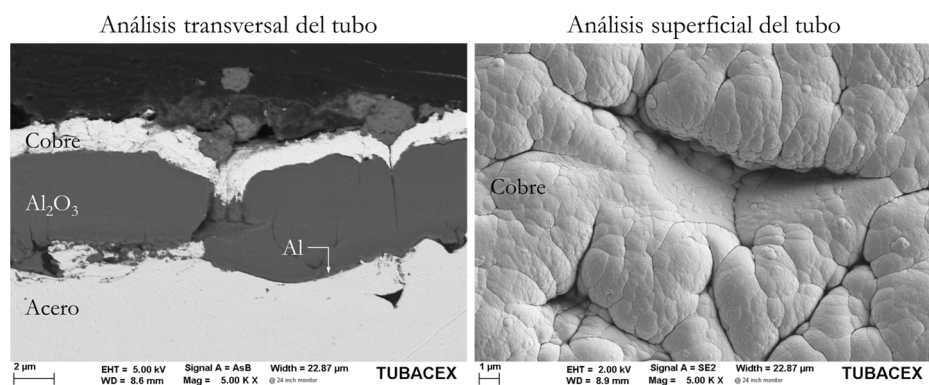


Figura III.29. Imágenes de SEM de las capas de alúmina y de cobre sobre tubo. Análisis en sección transversal (izquierda, detector de electrones retrodispersados) y en superficie (derecha, detector de electrones secundarios) de tubo mate con acabado F500.

También se pueden identificar grietas o fisuras en la capa de alúmina. Por tanto, es de suponer que, al depositar el cobre, los átomos de este pasan a través de las grietas hasta llegar a la superficie del tubo, generando el cortocircuito correspondiente entre el tubo y el sensor. La imagen de la derecha de la Figura III.29 muestra esas grietas sobre la superficie del cobre, dado que este replica la superficie de la alúmina.

Por otro lado, el análisis mediante EDX muestra una ratio oxígeno / aluminio de 1,5. Aunque no es la técnica más apropiada para la medida de oxígeno, los recubrimientos obtenidos son transparentes (Figura III.28, segunda imagen) y, dieléctricos, por lo que todo apunta que con esa ratio cercana a su composición estequiométrica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) la capa depositada se trataría de alúmina.

Para llevar a cabo la caracterización del espesor de la capa de alúmina, se ha medido mediante el perfilómetro de contacto el salto entre esta y el sustrato de silicio

monocristalino (Figura III.30, izquierda). Se han realizado tres medidas en distintas posiciones, y de media, el salto o espesor de la alúmina ha sido de  $4,40 \pm 0,09 \mu\text{m}$ . Así mismo, para completar la caracterización se ha medido mediante SEM (Figura III.30 derecha) el espesor de la alúmina sobre la muestra de silicio, dando como resultado un espesor cercano a  $4,4 \mu\text{m}$ .

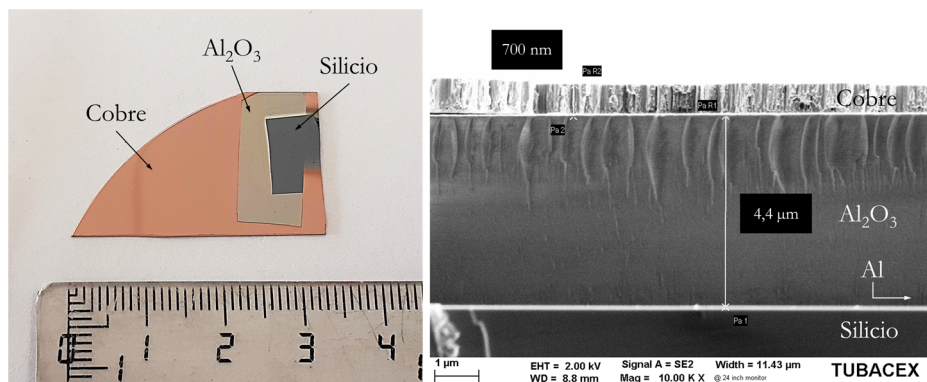


Figura III.30. Trozo de oblea de silicio con las capas de alúmina y cobre (izquierda) e imagen de SEM de la sección transversal de la misma (derecha, detector de secundarios).

### III.5.1.2 Tratamiento superficial mediante lijado y pulido

De cara a evitar la formación de defectos y grietas durante el crecimiento de la capa se ha procedido a adecuar la rugosidad superficial del tubo al orden de magnitud del espesor de la capa aislante a depositar. Para ello, mediante un torneado de la superficie se han eliminado los defectos-grietas superficiales de mayor calado, y tras ello, se ha realizado un procedimiento de mejora del acabado superficial a través de un lijado multietapa desde una lija de grano 500, pasando por una de grano 1000, y finalizando con una de grano 2500.

Al igual que en el caso anterior, aquí también se ha evaluado la rugosidad en la dirección longitudinal del tubo tras cada operación mediante perfilometría de contacto (dirección de mayor rugosidad)<sup>4</sup>. La Figura III.31 muestra a la izquierda el amarre que se ha realizado a los tubos para poder lijarlos acoplándolos a un taladro manual, que, con una lija en la otra mano, ha permitido obtener tubos

<sup>4</sup> La rugosidad de la superficie original no se ha incluido dada la dispersión de los parámetros de rugosidad en el acabado superficial.

pulidos a espejo. En la imagen de la derecha se observa la medición de la rugosidad tras cada etapa.

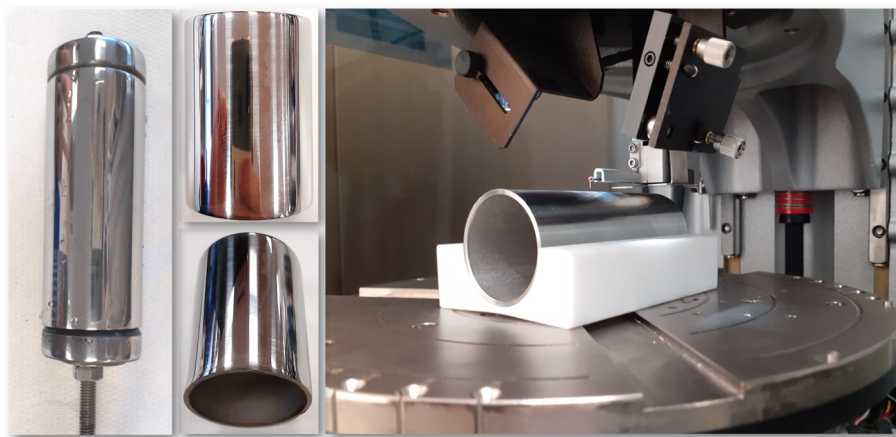


Figura III.31. Proceso de lijado y pulido de los tubos (izquierda), con su correspondiente caracterización de la rugosidad con un perfilómetro de contacto (derecha).

Los parámetros de Ra y Rz de los diferentes acabados superficiales se muestran en la Tabla III.7 así como la media aritmética de estas. Además, se ha calculado la reducción de la rugosidad respecto al acabado anterior, para entender la mejora llevada a cabo para dicho tratamiento. Finalmente, la última columna de la tabla muestra este mismo cálculo, pero con respecto al torneado inicial.

Tabla III.7. Mediciones de la rugosidad del tubo tras cada proceso de mejora de acabado superficial.

Acabado superficial	Parámetro de medición	Mediciones realizadas (nm)			Media arit. (nm)	Error (nm)	Reducción respecto al anterior	Reducción respecto al torneado
		a	b	c				
<b>Torneado</b>	Ra	1336,62	1344,78	1308,43	<b>1329</b>	<b>40</b>		
	Rz	8210,55	7600,03	6942,38	<b>7584</b>	<b>1300</b>		
<b>Lija 500</b>	Ra	36,25	34,24	41,07	<b>37</b>	<b>7</b>	97,2%	97,2%
	Rz	229,13	202,20	326,40	<b>253</b>	<b>130</b>	96,7%	96,7%
<b>Lija 1000</b>	Ra	12,20	12,15	14,22	<b>12,9</b>	<b>2,4</b>	65,1%	99,0%
	Rz	70,77	73,09	91,69	<b>79</b>	<b>23</b>	68,8%	99,0%
<b>Lija 2500</b>	Ra	7,36	6,83	5,34	<b>6,5</b>	<b>2,1</b>	49,6%	99,5%
	Rz	41,77	40,10	32,80	<b>38</b>	<b>10</b>	51,9%	99,5%

En los resultados se observa como con la lija de grano 500 se reduce la Ra en más del 97% con respecto al acabado generado durante el proceso de torneado, y como

con dos lijas más se consigue una reducción de hasta el 99,5% de la rugosidad superficial. El acabado final, con la lija de grano 2500, presenta una Ra de 6,51 nm de media, la mitad respecto a la etapa anterior (lija de 1000 y Ra de 12,86 nm), con lo que se ha obtenido un tubo pulido a espejo y valores de rugosidad muy bajos.

#### Deposición de las capas de alúmina (aislante) y de cobre (sensora)

Tras el pulido de las muestras, se ha procedido a la deposición de la alúmina aislante por RMS, siguiendo los pasos descritos previamente. Una vez comprobado, mediante un polímetro, la propiedad dieléctrica de la capa depositada se procede al enmascarado o sectorización de la superficie previa la deposición de cobre (Figura III.32).

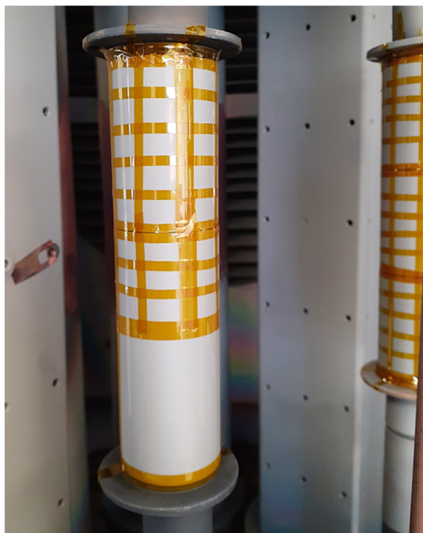


Figura III.32. Tubos pulidos y aislados eléctricamente con alúmina y enmascarados antes de la deposición del cobre.

Después de la deposición del cobre y la retirada de las cintas de enmascarado, se ha procedido a la comprobación de la conductividad de los sectores de cobre. En este caso también se ha comprobado como todos los sectores estaban eléctricamente en contacto con la superficie del tubo, indicando que la capa de alúmina pierde la propiedad de aislante eléctrica tras la deposición del cobre.

Siguiendo con el procedimiento de este trabajo, se ha analizado una sección del tubo mediante SEM para conocer las características del contacto eléctrico. En la Figura III.33 se muestran las imágenes de SEM de electrones retrodispersados de



la sección transversal del tubo. Primero destaca el buen acabado superficial del tubo debido al pulido exhaustivo realizado. La alúmina por su parte presenta buena adherencia con el sustrato, al igual que lo presenta el cobre con la alúmina. Sin embargo, las 3  $\mu\text{m}$  de alúmina depositadas presentan en la superficie exterior (en el contacto con el cobre) una superficie irregular, con grietas por las que el cobre parece penetrar.

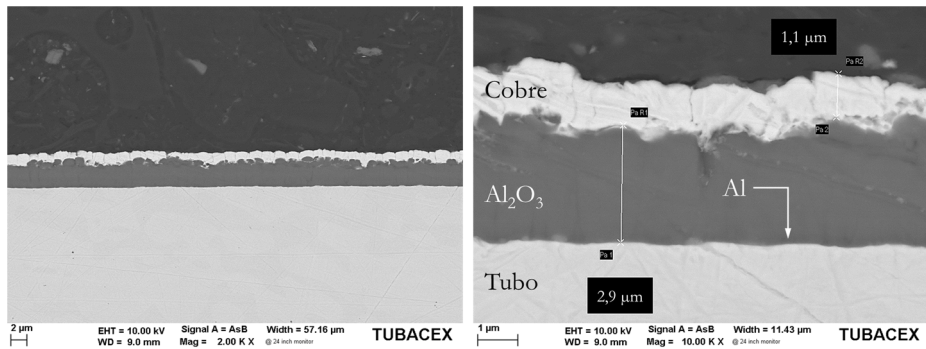


Figura III.33. Imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal del tubo pulido con las capas de alúmina y cobre.

El análisis en la superficie exterior también mediante SEM (Figura III.34) muestra el crecimiento columnar de la capa de alúmina, que posteriormente es replicado por el cobre. El hueco o grieta que podría formarse en localizaciones donde originalmente había fronteras de grano de esas columnas parece suficiente para que el cobre penetre hasta la superficie del tubo. Por tanto, aunque la alúmina se trate de un material aislante, su manera de crecer sobre el tubo está limitando su uso como capa aislante.

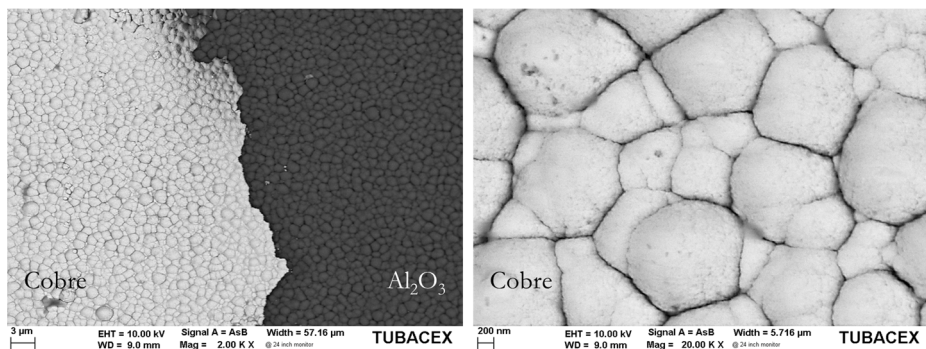


Figura III.34. Imágenes de electrones retrodispersados de la superficie del tubo pulido con las capas de alúmina y cobre.

### III.5.2 Multicapa de alúmina y nitruro de aluminio

Asumiendo que el crecimiento columnar y las grietas formadas a lo largo de fronteras de grano de la alúmina son la causa del contacto eléctrico entre el cobre y el sustrato, el siguiente paso ha sido crear barreras entre estos materiales. Para ello se ha decidido generar una multicapa, en vez de una monocapa, con el objetivo de incrementar el número de fronteras desde la superficie exterior hasta el sustrato, y anular en cierta medida la formación de grietas y defectos que se propaguen desde el primero al segundo.

Siguiendo este razonamiento, Djugum, 2006, en su tesis sobre la fabricación de galgas extensométricas de capa fina, evaluó las propiedades eléctricas de una multicapa basada en  $\text{AlN}_x$  y  $\text{Al}_x\text{O}_y$  para evitar el deterioro dieléctrico y las juntas de grano del crecimiento columnar de la monocapa de nitruro de aluminio ( $\text{AlN}$ ). Observo que para el mismo espesor total de multicapa ( $0,53 - 0,54 \mu\text{m}$ ), el incremento del número de monocapas alternas (de 2 a 12) de estos dos materiales incrementaba el valor de la tensión de ruptura (de 140 V a 340 V). Esto sería indicativo de que cada una de las monocapas, o sus intercaras, actúa como barrera al paso de corriente.

Recientemente, Shao et al., 2021, han fabricado sensores resistivos de platino (Figura III.35) sobre cintas flexibles de Hastelloy, una aleación de cobalto, cromo, níquel y molibdeno muy utilizada en las palas de turbinas para el sector aeroespacial, llegando a calibrar este sensor hasta los  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para el aislamiento eléctrico han fabricado una bicapa formada por oxinitruro de aluminio ( $\text{AlON}$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $1,2 \mu\text{m}$  de espesor total ( $200 \text{ nm}$  del oxinitruro y  $1 \mu\text{m}$  de la alúmina). Una capa intermedia de  $\text{NiCrAlY}$  y su óxido formado térmicamente (TGO o *thermally grown oxide*) también se han depositado de cara a amortiguar las tensiones debidas al estrés térmico.

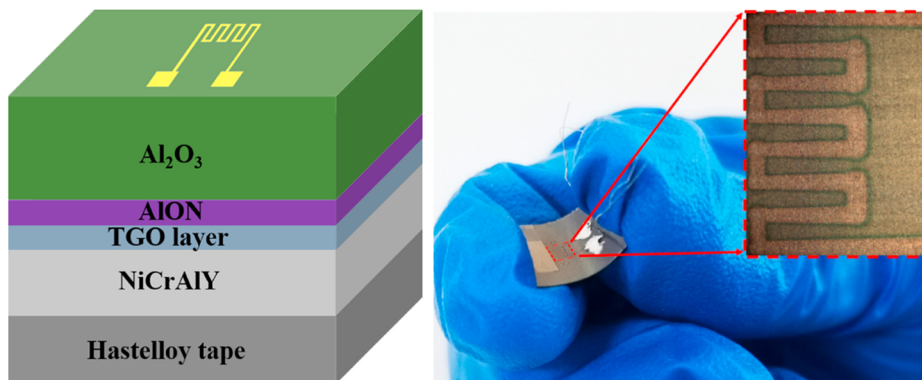


Figura III.35. Esquema (izquierda) y sensor real (derecha) de platino sobre cinta flexible de Hastelloy [Shao et al., 2021].

En este estudio se ha optado por la deposición de una multicapa formada por cuatro monocapas alternas de alúmina y nitruro de aluminio, con dos capas por cada material. Las condiciones de síntesis se recogen en la Tabla III.8.

Tabla III.8. Condiciones de síntesis de las capas de aluminio (*underlayer*), alúmina (2 capas alternas) y nitruro de aluminio (2 capas alternas).

Material depositado	Tipo de proceso	Potencia aplicada (W)	Tiempo de proceso
<b>Aluminio</b>	<i>magnetron sputtering</i>	1000	5 min
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	RMS	1000	1 h 30 min
<b>AlN</b>	RMS	1000	2 h 15 min
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	RMS	1000	1 h 30 min
<b>AlN</b>	RMS	1000	2 h 15 min

Para la aplicación de la multicapa se han replicado los pasos llevados a cabo en el apartado anterior, y en este caso también se ha verificado el aislamiento general de la capa mediante el polímetro. Tras esto, se han enmascarado las muestras, tanto áreas grandes como pequeñas, para que al depositar el cobre se generen sectores independientes (Figura III.36). Al medir la resistencia eléctrica entre los sectores de cobre y el tubo, se ha observado que más de la mitad de todos los sectores está en contacto eléctrico con el tubo.

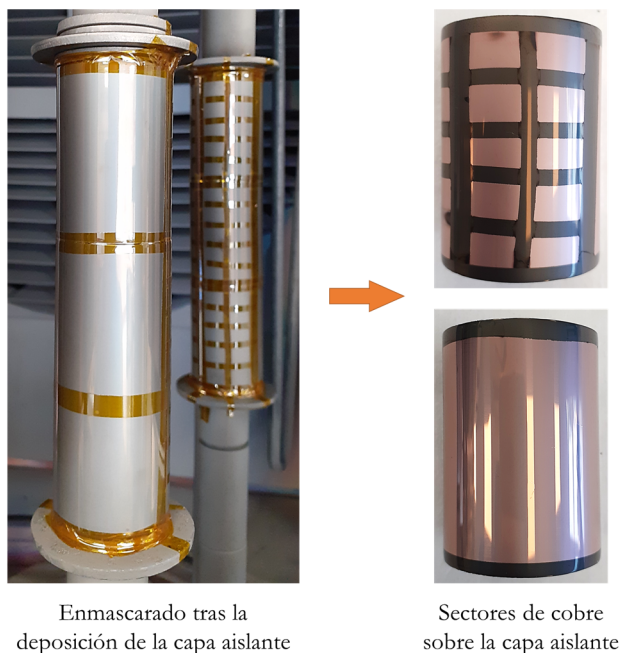


Figura III.36. Proceso de enmascarado (izquierda) y deposición del cobre sobre la multicapa aislante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{AlN}$  (derecha).

Uno de los testigos de silicio introducido en la cámara de vacío durante las síntesis de la capa aislante y conductora se ha analizado mediante microscopía SEM. En la Figura III.37 se muestra una imagen de electrones secundarios de la sección transversal del recubrimiento así como un mapa composicional de la misma (mapeo EDXS, imagen de la derecha). En la primera de ellas, se observa la estructura multicapa con un total de unas  $5\ \mu\text{m}$  de espesor, con fronteras bien diferenciadas tras cada cambio de material. El cobre depositado encima de la capa aislante a modo de capa sensora presenta un espesor cercano a los  $900\ \text{nm}$ . Por otro lado, se puede observar en el mapa composicional y con mayor detalle cada una de las capas de alúmina (unos  $800\ \text{nm}$  de espesor cada una de ellas) y las de nitruro de aluminio (con  $1,7\ \mu\text{m}$  de espesor también cada una), sobre la capa de  $200\ \text{nm}$  de aluminio (*underlayer*). Tanto las secciones de mayor contenido en oxígeno como las de nitrógeno han presenten composiciones cercanas a valores estequiométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{AlN}$ . Asimismo, se observa un crecimiento columnar que se propaga a lo largo de la estructura multicapa con espacios intercolumnares que pueden ser responsables del contacto eléctrico entre el cobre y el sustrato. Ese contacto eléctrico también puede estar favorecido por el aluminio presente en la capa de anclaje.

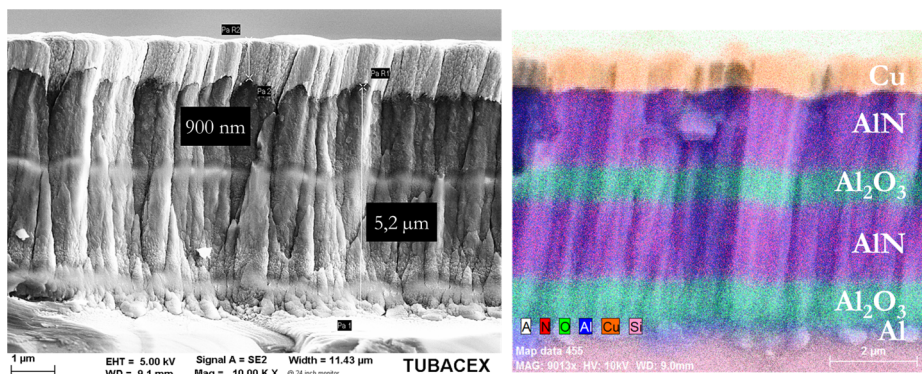


Figura III.37. Multicapa aislante formada por Al y una sucesión de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con AlN sobre oblea. Izq.: Imagen de electrones secundarios. Dcha.: Análisis EDXS.

### III.5.3 Monocapa de óxido de silicio

Tras los últimos resultados, y teniendo presente que el aluminio de la primera de las capas (capa de anclaje o *underlayer*) puede estar influyendo negativamente en el correcto aislamiento eléctrico de la capa, se ha optado usar un material que, de base, es decir, en su forma elemental, sea menos conductor eléctrico. Para ello, se ha escogido el silicio (Si) como candidato, dado que se trata de un material dieléctrico (conductividad de  $4,35 \times 10^{-4}$  S/m) y permite transicionar desde silicio puro a su forma oxidada o  $\text{SiO}_x$ . De esta forma, comparado con la transición desde aluminio a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se obtiene doble aislamiento.

En concreto, se han desarrollado capas aislantes basados en óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). En el estudio de Bartzsch et al., 2003, además de describirse los parámetros de síntesis y las propiedades eléctricas para el caso de la alúmina depositada por *magnetron sputtering*, también se estudia óxido de silicio como candidato para un recubrimiento con buenas propiedades de aislamiento eléctrico, obteniéndose resultados de resistividades del orden de hasta  $10^{17}$   $\Omega\text{cm}$ .

En el trabajo de Martínez-Perdiguero et al., 2015, también se estudia la propiedad dieléctrica de este material, pero en este caso en combinación con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un formato de estructura multicapa (así como diferentes tratamientos térmicos post-deposición). Mediante la aplicación de este recubrimiento sobre sustrato flexible de acero inoxidable y la posterior deposición de varios sectores de cobre, se mide la densidad de corriente de fuga al aplicar un máximo de 300 V. Los resultados de dicho trabajo demuestran, tal y como se observa en la Figura III.38 (a), la disminución de la corriente de fuga medida en el caso de las diferentes estructuras

multicapa en comparación con la alúmina y, en algunos casos, con el óxido de silicio, así como del tratamiento térmico realizado. También se analiza y compara la ruptura del campo eléctrico en función del espesor de las monocapas depositadas (Figura III.38 (b)), obteniéndose los mejores resultados para el óxido de silicio.

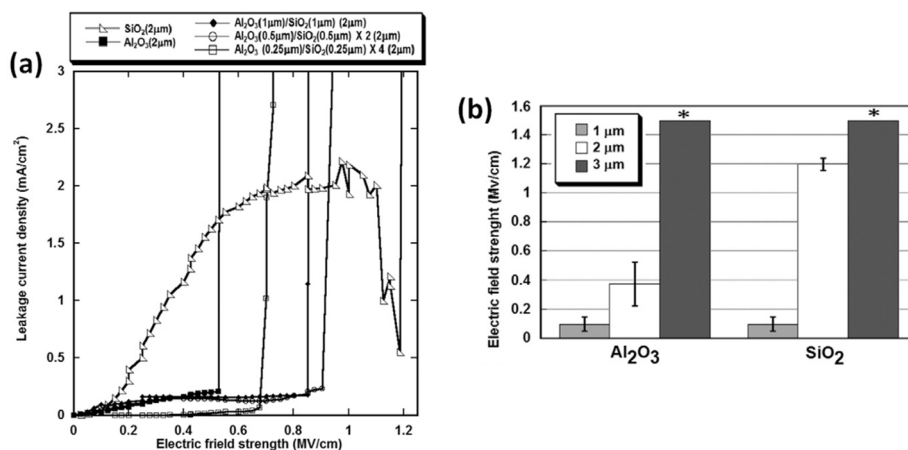


Figura III.38. (a) Densidad de corriente de fuga representada frente a la intensidad de campo eléctrico para diferentes capas y multicapas fabricadas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) Ruptura del campo eléctrico para capas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1, 2 y 3 μm de espesor [Martínez-Perdiguero et al., 2015].

En este trabajo se han depositado una serie de recubrimientos basados en óxidos de silicio con el objetivo de aislar eléctricamente el tubo metálico. En primer lugar, se ha trabajado en una monocapa de óxido de silicio. Para ello, tras limpiar con etanol y preparar varias obleas de silicio y muestras de tubo pulidas (la misma ruta de pulido que para la multicapa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y AlN), se ha depositado una capa de anclaje de silicio. Al igual que en caso de la alúmina con anclaje de aluminio, el objetivo de esta capa es mejorar la adhesión del recubrimiento de óxido de silicio. Las condiciones de síntesis de esta capa se recogen en la Tabla III.9.

Tabla III.9. Condiciones de síntesis de las capas de silicio (*underlayer*) y óxido de silicio.

Material depositado	Tipo de proceso	Potencia aplicada (W)	Tiempo de proceso (h)
<b>Silicio</b>	<i>magnetron sputtering</i>	500	1,75
<b>Oxido de silicio</b>	RMS	3500	8

Posteriormente, se ha depositado sobre ella una capa de óxido de silicio (con un valor muy próximo al estequiométrico,  $\text{SiO}_2$ ) de unas 10  $\mu\text{m}$  de espesor. En este caso también ha sido necesario realizar el proceso previo de caracterización de las rampas de oxígeno, tras los cuales se ha escogido un porcentaje de envenenamiento.

Finalmente, se han depositado varios sectores de aluminio a modo de capa sensora (Figura III.39), los cuales han resultado estar en circuito abierto con respecto del sustrato. Es decir, el aislamiento eléctrico mediante la monocapa de óxido de silicio ha sido satisfactorio.

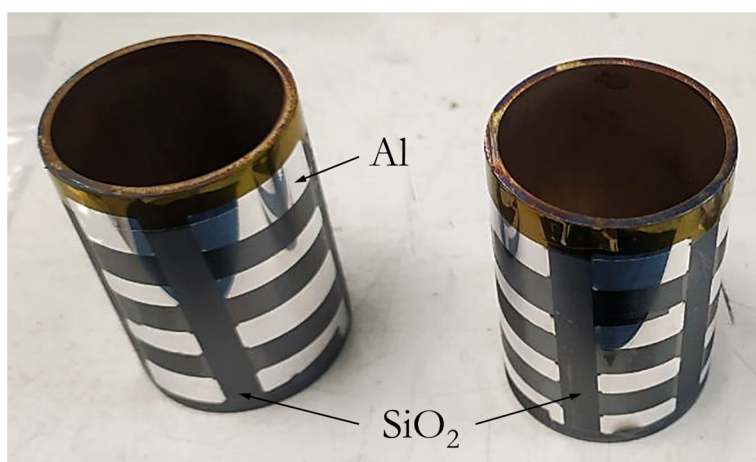


Figura III.39. Sectores de aluminio sobre tubos de acero inoxidable aislados con  $\text{SiO}_2$ .

Con el objetivo de caracterizar la microestructura y disposición del recubrimiento, y de la misma manera que se ha hecho con el resto de las capas, se ha realizado una caracterización mediante SEM. En la Figura III.40 se muestra una imagen de electrones secundarios del recubrimiento aislante depositado sobre silicio, junto con la *underlayer* de silicio y la capa sensora de aluminio. En la misma se observa un crecimiento de la capa aislante con mayor compactación con respecto a la alúmina, y la ausencia de grietas en el interior de esta. Mediante el EDX se ha medido la composición del óxido de silicio, el cual se encontraba cerca del valor estequiométrico ( $\text{SiO}_2$ ).

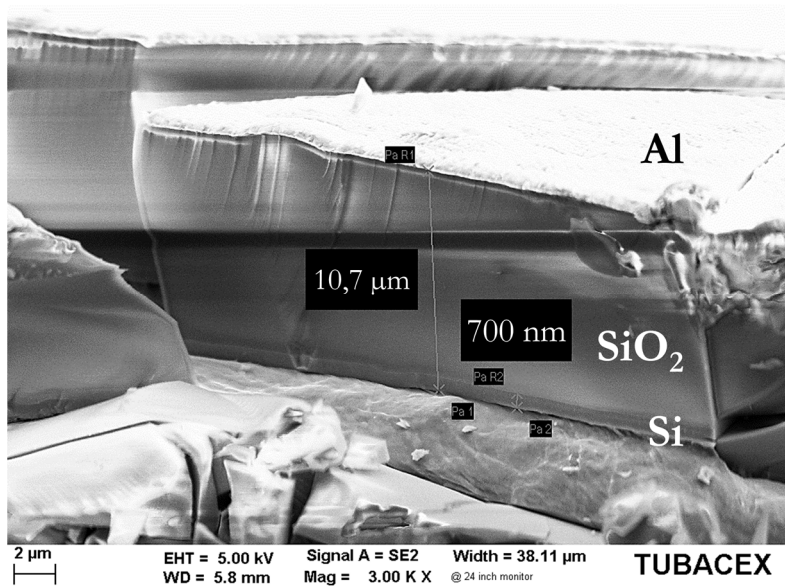


Figura III.40. Multicapa aislante de Si + SiO<sub>2</sub> con capa conductora de aluminio sobre Si.

Una vez evaluada la capacidad de aislamiento eléctrico de la capa se ha procedido a la deposición de sensores de cobre por *magnetron sputtering* sobre muestras de tubo de acero inoxidable pulidas y aisladas eléctricamente mediante este recubrimiento basado en óxido de silicio. La formación del patrón que se observa en la Figura III.41 se ha llevado a cabo mediante procesos de enmascarado lift-off (los cuales serán descritos en futuros capítulos).



Figura III.41. Tubo con capa protectora de óxido de silicio (izquierda). Sensor de cobre sobre lo anterior (derecha).



Tras ello, se han realizado medidas eléctricas mediante un polímetro. El resultado obtenido muestra que la capa de cobre está aislada del sustrato o tubo metálico. No obstante, a pesar de este buen resultado, la adherencia del cobre sobre el óxido de silicio no ha resultado ser óptima. Esto puede deberse a dos factores: a la baja rugosidad media del tubo tras el pulido (necesaria para limitar la aparición de defectos en el crecimiento del recubrimiento), y/o a una limitación en temperatura aplicada durante el crecimiento del cobre (limitante en el procedimiento *lift-off*).

### III.6 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han presentado las diferentes técnicas y materiales estudiados para la obtención de una capa aislante sobre el tubo de acero inoxidable. Este estudio se ha centrado en la caracterización de la continuidad de la propiedad aislante para cada caso tras depositar la capa sensora sobre la primera, realizando medidas cualitativas de la conductividad eléctrica mediante un polímetro conectado entre el tubo y la capa sensora.

Además, para el caso de la mejora de adherencia (tanto hacia el sustrato o tubo metálico, como para la posterior deposición de la capa sensora) y reducción de defectos superficiales del tubo, es necesaria la aplicación de tratamientos superficiales, los cuales se recogen en la Tabla III.10. Los resultados muestran que en todos los casos se ha logrado obtener el aislamiento superficial del tubo metálico con respecto de la capa sensora, aunque en el caso del óxido de silicio (RMS) sobre tubo pulido, la adherencia de la capa sensora sobre la alúmina no ha sido la óptima.

Tabla III.10. Tratamientos superficiales que son requeridos para obtener el aislamiento eléctrico y la adherencia de la capa sensora para cada tecnología de capa aislante.

Tecnología	Material	Pretratamiento	Postratamiento	Adherencia capa sensora
<b>Tubacoat</b>	Vidrio de borosilicato	Granallado	Granallado	Sí
<b>Proyección térmica</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Granallado	Sellante	Sí
<b>Sol-gel</b>	SiO <sub>2</sub>	Torneado	-	Sí
<b>RMS</b>	Si+SiO <sub>2</sub>	Pulido	-	No

De las otras tres tecnologías utilizadas para depositar materiales aislantes, el sol-gel presenta un compromiso óptimo entre aislamiento eléctrico y requerimiento de tratamientos superficiales. Sin embargo, es necesario realizar ensayos de ciclado

térmico para aseverar que esta capa, con la formulación utilizada en este caso, es apta para su uso como capa aislante en todo el rango de temperatura (25 – 250 °C).

Por su parte, el uso de proyección térmica para el aislamiento eléctrico requiere de un sellante posterior para bajar la porosidad del material, así como hacer viable depositar mediante método químicos autocatalíticos (*electroless*) la capa sensora a posteriori. Este sellante debería poder trabajar también en todo el rango de temperatura definido.

Finalmente, la capa cerámica de Tubacoat presenta tanto aislamiento eléctrico como buena adherencia en el rango de temperatura de este trabajo. No obstante, para ello se requiere de la aplicación de un postratamiento, mediante granallado, de la capa aislante. Asimismo, la utilización de Tubacoat a nivel industrial está justificada en ciertas aplicaciones bajo condiciones agresivas (entornos erosivos, temperaturas superiores a 500°C, etc.), las cuales están lejos de las condiciones de esta tesis. Sin embargo, dadas las bondades con respecto al resto de técnicas y materiales estudiados, Tubacoat ha sido la solución escogida para el desarrollo del resto de las capas descritas en los siguientes capítulos.

### III.7 Bibliografía

#### A

*Advanced Coating technology—Tubacoat.* (n.d).  
<https://www.tubacoat.com/>

Ahn, C. H., Park, H. W., Kim, H. H., Park, S. H., Son, C., Kim, M. C., Lee, J. H., & Go, J. S. (2013). Direct fabrication of thin film gold resistance temperature detection sensors on a curved surface using a flexible dry film photoresist and their calibration up to 450 °C. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23(6), 065031.  
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/6/065031>

#### B

Bartzsch, H., Glöß, D., Böcher, B., Frach, P., & Goedicke, K. (2003). Properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 174–175, 774–778.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00384-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00384-0)

#### D

Djugum, R. (2006). *Novel fabrication processes for thin film vapour deposited strain gauges on mild steel.*

Djugum, R., & Jolic, K. I. (2006). A fabrication process for vacuum-deposited

strain gauges on thermally sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(2), 457–462.  
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/16/2/032>

#### G

Gao, J., Duan, F. L., Yu, C., Meng, W., Liu, L., Ding, G., Zhang, C., & Wang, Y. (2016). Electrical insulation of ceramic thin film on metallic aero-engine blade for high temperature sensor applications. *Ceramics International*, 42(16), 19269–19275.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.093>

#### M

Martínez-Perdiguero, J., Mendizabal, L., Morant-Miñana, M. C., Castro-Hurtado, I., Juarros, A., Ortiz, R., & Rodríguez, A. (2015). Electrical insulation and breakdown properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin multilayer films deposited on stainless steel by physical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 595, 171–175.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.076>

#### O

Olding, T., Sayer, M., & Barrow, D. (2001). Ceramic sol-gel composite coatings for

electrical insulation. *Thin Solid Films*, 398–399, 581–586.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01322-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01322-0)

## P

Petrov, Yu. N. (2007). The influence of the electron structure into the stacking fault energy of noble metals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 160(1–3), 35–38.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2007.06.001>

## S

Shabareesh, N. (2019). *TUBACOAT – An Efficient and Cost Effective Advanced Coating Solution for Tubular Products in Extreme Refinery and Petrochemical Applications*. Refcomm, Mumbai.

Shakhova, I., Mironov, E., Azarmi, F., & Safonov, A. (2017). Thermo-electrical properties of the alumina coatings deposited by different thermal spraying technologies. *Ceramics International*, 43(17), 15392–15401.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.080>

Shao, L., Zhao, X., Gu, S., Ma, Y., Liu, Y., Deng, X., Jiang, H., & Zhang, W. (2021). Pt thin-film resistance temperature detector on flexible Hastelloy tapes. *Vacuum*, 184, 109966.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109966>

## W

Wang, Y., Zhang, C., Niu, D., Ding, G., & Duan, L. (2016). High temperature sensors fabricated on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic and nickel-based superalloy substrates. *Sensors and Actuators A: Physical*, 247, 75–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.048>

## IV. Desarrollo de la capa sensora

---

### IV.1 Introducción

Como se ha introducido en el primer capítulo, la función de la capa sensora es la de proporcionar información sobre los cambios de temperatura. Las capas sensoras usualmente consisten en un material metálico debido a que su buena conductividad eléctrica se ve afectada por dichos cambios. Aunque poseen valores de conductividades eléctricas muy altas a temperatura ambiente, del orden de  $10^7$  S/m, ocurre que a medida que aumenta la temperatura, estos valores de conductividad disminuyen. Es decir, con el aumento de temperatura también aumenta su resistividad eléctrica.

Esto se debe a que a medida que aumenta la temperatura del sólido metálico, aumenta la cantidad de fonones generados (cuantificación de las vibraciones de la red cristalina del sólido) y por tanto el número de interacciones electrón-fonón. La consecuencia es una reducción de la movilidad de los electrones que en última instancia se traduce en un incremento de la resistencia eléctrica. Por tanto, es posible aprovechar esta dependencia entre temperatura y resistencia eléctrica para su aplicación en un sensor de temperatura (Figura IV.1).

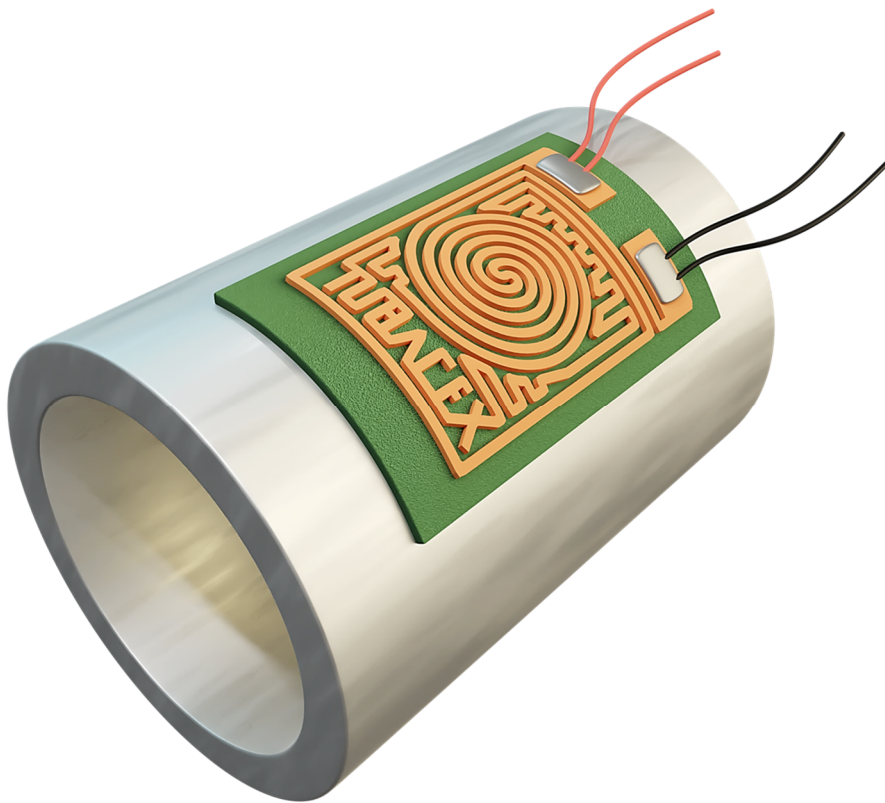


Figura IV.1. Ilustración de la capa sensora sobre la capa aislante.

Es sabido que la resistencia a temperatura ambiente (20-25°C) de un conductor eléctrico, cable o por qué no, circuito, depende por un lado de su resistividad a esa temperatura ( $\rho$ ), y por otro lado de los parámetros geométricos del mismo ( $l$ , longitud; y  $A$ , sección transversal). Suponiendo un material uniforme y con sección transversal constante se tiene la siguiente expresión:

$$R_0 = \rho \frac{l}{A} \quad [\text{Ec. 2}]$$

Para un amplio rango de temperatura, manteniendo las dimensiones del circuito ( $l$  y  $A$ ), se cumple la siguiente relación lineal [Kinnear & Lu, 1998; Stankevič &

Šimkevičius, 1998] entre la resistencia y la temperatura, donde  $a$  es el coeficiente de temperatura de la resistencia o TCR (*Temperature Coefficient of Resistance*):

$$R_T = R_0(1 + a(T - T_0)) \quad [\text{Ec. 3}]$$

Esto significa que, midiendo la resistencia eléctrica de un circuito eléctrico, se puede determinar la temperatura a la que se encuentra dicho elemento.

#### IV.1.1 Selección de materiales

Los sensores RTD de capa fina que se encuentran en el mercado presentan materiales sensores basados principalmente en platino y níquel. El platino proporciona una alta linealidad en su respuesta eléctrica en un rango amplio de temperatura de funcionamiento a la vez que presenta una excelente resistencia frente a la corrosión [Ibrahim, 2002]. La Tabla IV.1 recoge estas propiedades para el platino y otros tres metales [Mehmood et al., 2018; PR Electronics].

Tabla IV.1. Comparación cualitativa de propiedades de interés para sensora de varios metales.

Metal	Coste	Rango de funcionamiento	Resistencia a la corrosión	Linealidad entre R y T	Sensibilidad
Platino	€€€€€€	-200 – 850 °C	Alta	Buena	Media
Níquel	€€	-80 – 260 °C	Buena	Media	Alta
Cobre	€	-200 – 260 °C	Media	Alta	Buena
Aluminio	€	Hasta 220 °C	Buena	Media	Buena

Sin embargo, se trata de un material poco presente en la corteza terrestre, lo que eleva el coste de esta materia prima, convirtiéndolo, junto con el oro o el paladio, en un metal precioso. Para dar cierta perspectiva de las diferencias en cuanto a precios por cada material, la revista *Elements* ilustró en 2022 cuánto material en volumen se podía adquirir por 1000 \$ (utilizando los datos de *TradingEconomics*). Así, en la Figura IV.2 se observa el pequeño volumen que se adquiere de materiales preciosos con esa cantidad de dinero.



Figura IV.2. Visualización de la cantidad de material que se puede adquirir por 1000 \$, a fecha de 2022, basada en Conte, 2022.

Curiosamente, el platino (Pt), el rodio (Rh), el osmio (Os), el iridio (Ir), el paladio (Pd) y el rutenio (Ru) son metales considerados como pertenecientes al grupo del platino (PGM, *Platinum-Group Metals*), dada la similitud en sus propiedades fisicoquímicas. Estos seis metales, junto con el oro (Au) y, en ocasiones, la plata (Ag) forman el grupo de los metales nobles, caracterizados por su alta resistencia a la corrosión.



Por su parte el níquel, además de ser un material considerablemente más barato (más de 1000 veces más barato con respecto al platino), presenta una mayor sensibilidad. La sensibilidad en el caso de un sensor se cuantifica como la ratio entre la variación de resistencia y la variación de temperatura (Ec. 4). Cuanto mayor variación de resistencia permita un sensor con la menor variación de temperatura, mayor es su sensibilidad.

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad [\text{Ec. 4}]$$

La Figura IV.3 muestra la evolución de la resistividad normalizada de varios materiales en función de la temperatura [Ho et al., 1981]. Se puede observar que el níquel (Ni) destaca sobre el resto de los materiales con mayores valores de resistividad, indicativo de tener también mayor sensibilidad.

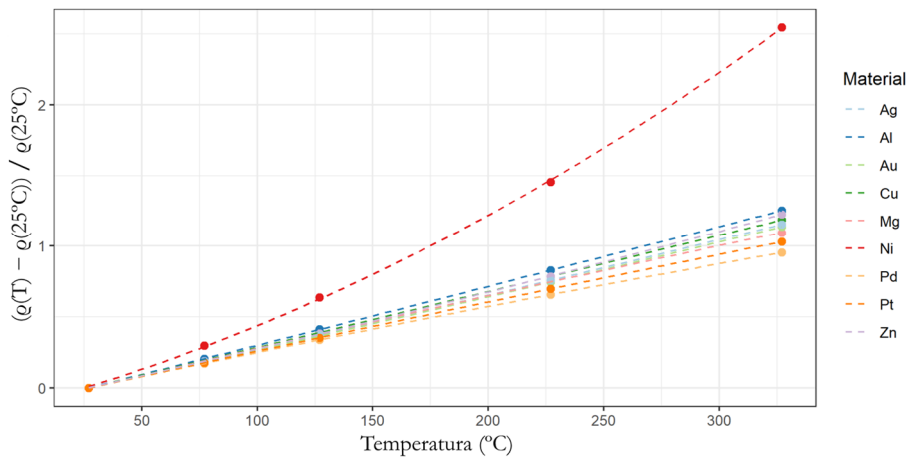


Figura IV.3. Evolución de la resistividad normalizada de varios metales en función de la temperatura.

Sin embargo, el níquel está siendo cada vez más demandado en el sector de la automoción, ligado al auge de los vehículos eléctricos y su uso en la fabricación de las baterías, por lo que su precio se está viendo afectado, generalmente al alza [Peters, 2023]. Con intención de reducir el impacto económico de este material, se suele combinar con otros metales, creando así aleaciones con propiedades eléctricas similares al níquel puro.

En la Figura IV.3 también se observa que la mayoría de los metales, entre ellos el aluminio (Al), el cobre (Cu) o el platino (Pt), son lineales en el rango de

temperatura ambiente hasta los 325°C. La linealidad indica lo constante que es la sensibilidad en ese rango de temperatura. Una sensibilidad constante implica una respuesta lineal del sensor, lo que facilita la obtención de modelos de regresión más simples.

Mientras que estos materiales (cobre, aluminio, platino, etc.) se pueden describir mediante modelos lineales o de primer grado ( $y = A \cdot x + B$ ) en el rango de temperatura de 25 °C a 325 °C, el níquel por su parte requiere una modelización de mayor grado (de segundo grado, por ejemplo,  $y = A \cdot x^2 + B \cdot x + C$ ). Esto implica mayor complejidad a la hora de relacionar el valor leído en el sensor (resistencia eléctrica) con el valor medido (temperatura).

Teniendo esto en cuenta, el cobre, se presenta como un material alternativo de interés dado que además de presentar la mencionada cualidad de linealidad para su respuesta eléctrica en un rango de temperatura que va desde -200 °C hasta los 260 °C [PR Electronics], también es ligeramente más sensible que el platino (mayor valor de resistividad, como indica la Figura IV.3) y con un coste unas 3000 veces inferior. Como contrapartida, el cobre sufre de fenómenos como la corrosión/oxidación y degradación en ciertos entornos agresivos, incluso a temperaturas cercanas a temperatura ambiente. Ello hace que requiera de protección para resistir la acción de estos entornos.

Otros materiales como el oro, molibdeno o tungsteno también han sido propuestos y estudiados en otros trabajos de investigación [He et al., 2006; Mehmood et al., 2018; Wang & Yu, 2015], motivados por sus propiedades eléctricas, el rango de funcionamiento o el coste del material, llegándose en algunos casos a comercializar estos sensores. En este sentido, el aluminio es un metal que presenta propiedades y costes parecidos al cobre: por un bajo coste se obtienen sensores con propiedades eléctricas aceptables y un rango de temperatura (de hasta 125 °C) que sigue siendo de interés en muchas aplicaciones industriales [Stankevič & Šimkevičius, 1998].

Al estar el sensor desarrollado en el marco de este trabajo en fases iniciales de investigación, se ha optado por usar materiales cuyo impacto económico fuese el menor posible y en base a premisas como,

- la disponibilidad de material,
- el coste, y
- las propiedades eléctricas que presentan bajo condiciones de aplicación.

Los materiales seleccionados para su implementación en la capa sensora han sido cobre, níquel y en menor medida aluminio.

### IV.1.2 Parámetros geométricos

Para llevar a cabo la medida de la resistencia eléctrica entre dos puntos es necesario la presencia de un medio que conecte los mismos, como una pista o circuito eléctrico por el que la corriente circule. Al tratarse de pistas metálicas, su conductividad es la propia del metal, y en el caso de pistas sobre placas de circuito impreso (comúnmente conocidos por sus siglas en inglés PCB) convencionales, la resistencia eléctrica del circuito es baja. En el caso del sensor de temperatura implica que las variaciones de resistencia a medir se encuentren en el rango de los miliohmios, necesitando un instrumental de medida con la resolución suficiente para medir adecuadamente estos cambios en resistencia eléctrica. Para maximizar los cambios en la resistencia del sistema y emplear electrónica de medida convencional es necesario aumentar el valor de la resistencia del circuito sensor al orden de  $10 \Omega$ . De la ecuación 2 se observa que la resistencia eléctrica de un elemento depende, entre otros, de su geometría. La longitud ( $l$ ) y el área en sección transversal ( $A$ ) son dos parámetros ajustables a la hora de diseñar el circuito, siendo el área dependiente a su vez del espesor y ancho de la pista o canal. La Figura IV.4 muestra un esquema con estos parámetros sobre un sensor plano.

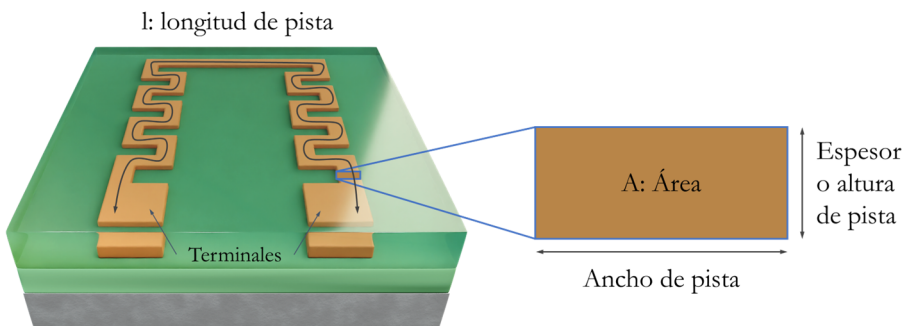


Figura IV.4. Esquema del sensor plano con los parámetros geométricos de la capa sensora. A: Área en sección transversal.

Por tanto, para aumentar la resistencia eléctrica del sensor se puede adoptar la siguiente estrategia:

- Aumentar la longitud de la pista ( $l$ ). Esta vía está condicionada por el tamaño máximo que se quiera dar al sensor.
- Disminuir la sección transversal ( $A$ ) reduciendo el espesor. En este caso será la técnica de deposición del material metálico la que definirá el mínimo espesor.

- Disminuir la sección transversal ( $A$ ) reduciendo el ancho de canal. Dependerá del método de generación de la pista.

También hay que tener en cuenta que en los extremos de las pistas es necesario dejar espacio para realizar las conexiones de los cables, es decir, los terminales (Figura IV.4). Estos serán del mismo material que la capa sensora, y tienen que permitir una buena conexión con los cables de la electrónica de medida. Su contribución a la resistencia eléctrica del sensor es prácticamente nula, debido a la mayor sección transversal que presentan.

Para este trabajo se ha determinado que la capa sensora cubra un área de unos 1000 mm<sup>2</sup> (25 x 40 mm) de la superficie del tubo, para medir la temperatura en una zona suficientemente representativa del mismo. Esta región contará, además de con la pista o circuito, con los terminales de la capa sensora. La longitud de la pista total se ha definido en unos 500 mm, con un ancho de canal en torno a 1 mm y dejando 0,5 mm de separación entre los diferentes canales. Estos parámetros son el resultado de varias pruebas que se realizaron para obtener una disposición óptima.

## **IV.2 Desarrollo del circuito sensor**

En este apartado se expondrán los diseños realizados para el circuito eléctrico (puramente resistivo), así como las estrategias llevadas a cabo para transferir el motivo<sup>5</sup> de este sobre la superficie del tubo. De forma general, la estrategia adoptada para el desarrollo ha sido:

1. Diseños de patrones de circuitos eléctricos sobre tubo.
2. Pruebas de transferencia del motivo o patrón.
3. Selección del diseño y método de transferencia más adecuado.
4. Generación del circuito mediante los métodos seleccionados.

### **IV.2.1 Diseño del motivo del sensor**

Como se ha visto en la Figura IV.4, la capa sensora forma un circuito o pista con una geometría definida y concreta. Esta geometría se llamará patrón o motivo del circuito sensor a partir de ahora, dado que el objetivo es crear una geometría con posibilidad de ser reproducida en todos los sensores fabricados. Este es un punto

---

<sup>5</sup> Entendiendo por motivo el patrón geométrico de la capa de metal encargada de transducir la temperatura a resistencia eléctrica.

muy importante para la industrialización del proceso de fabricación de sensores directamente sobre el tubo.

El diseño de este patrón ha estado ligado a la técnica para transferirlo o aplicarlo sobre la capa sensora. Estas técnicas se describen en el siguiente apartado, y en ellas se verá cómo se han utilizado inicialmente patrones simples basados en líneas de zigzag. El diseño geométrico de estos patrones se ha realizado mediante programas de CAD en ordenador.

Sin embargo, de cara a plantear nuevas geometrías y optimizar el área del sensor al máximo, se ha utilizado el software Eagle, habitualmente usado para diseñar PCBs. Gracias a esto, y basado en el logo del Grupo Tubacex, se ha diseñado la que será la geometría del sensor de este trabajo. Con él se han propuesto diferentes configuraciones del sensor, como las que se ven en la Figura IV.5.

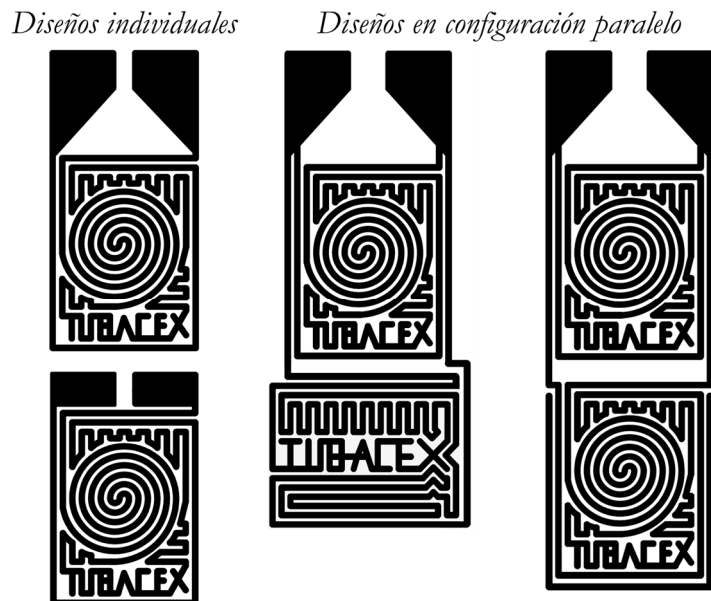


Figura IV.5. Diseños de sensor con los que se ha trabajado.

En dichos diseños se observan, por un lado, patrones individuales, con el logo de la empresa (Tubacex) y la parte destinada a la unión de los terminales, con el área suficiente para garantizar la adherencia de la soldadura entre los cables y el circuito eléctrico (utilizando formas rectangulares y trapezoidales). El motivo de realizar los terminales trapezoidales ha sido el de alejar la conexión de los cables del circuito sensor, para no dañarlos durante el proceso de soldadura. Por otro lado, también se han diseñado sensores en configuración paralelo con el objetivo de

demostrar la viabilidad de fabricar matrices de sensores. Estas matrices o *arrays* de sensores permitirían monitorizar y mapear la temperatura en toda el área del tubo.

## IV.2.2 Aplicación del patrón sobre tubo

Tras haber diseñado el patrón de la capa sensora, es hora de aplicarla o transferirla sobre la superficie del tubo o sustrato. Para ello, existen varias técnicas:

- Procesos de adición del material sensor directamente con la forma del patrón, por ejemplo, mediante la impresión 3D en donde se trata de agregar material capa a capa sobre una superficie determinada a través de una boquilla. Los procesos de fabricación aditiva están revolucionando los avances científicos en varios sectores, entre ellos en el sector de los sensores, y así lo recoge el trabajo de Xu et al., 2017. La rapidez con la que se imprimen nuevos diseños, la flexibilidad en cuanto a geometrías de esos diseños, la adaptación e integración en distintas superficies, o la alta sensibilidad de los sensores depositados, son algunas de las ventajas de esta tecnología (Figura IV.6). Aun así, hoy en día, los sistemas convencionales de fabricación son más aptos para la producción a gran escala de estos dispositivos, siendo la impresión 3D muy utilizada en procesos de prototipado rápido y pruebas de concepto de corta tirada.

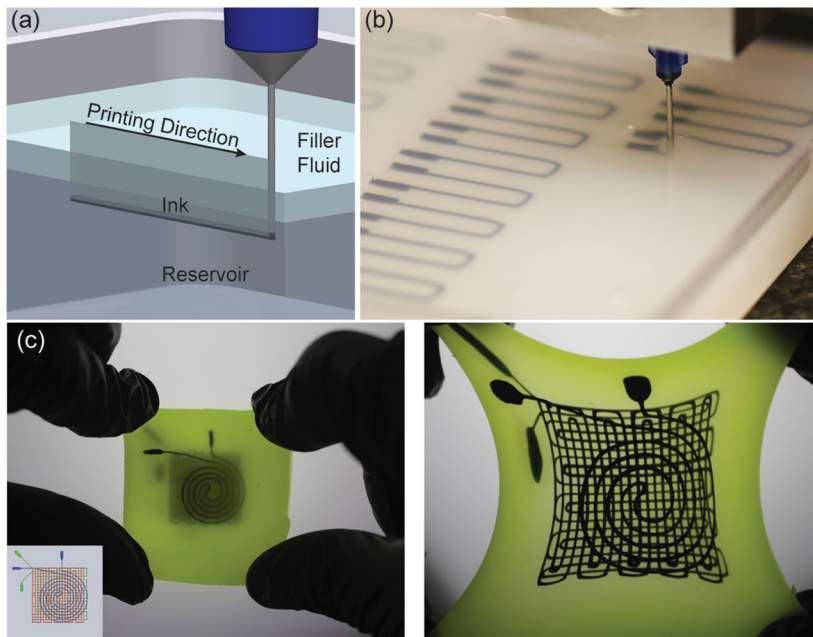


Figura IV.6. Impresión de sensores en el interior de un elastómero [Muth et al., 2014].

En el caso de impresión sobre geometrías complejas, existen soluciones como la que se muestra en la Figura IV.7, donde se presenta un tubo colocado en un soporte giratorio dentro de una cámara de impresión 3D. El sistema robotizado hace girar el tubo mientras que la boquilla va depositando material sensor.

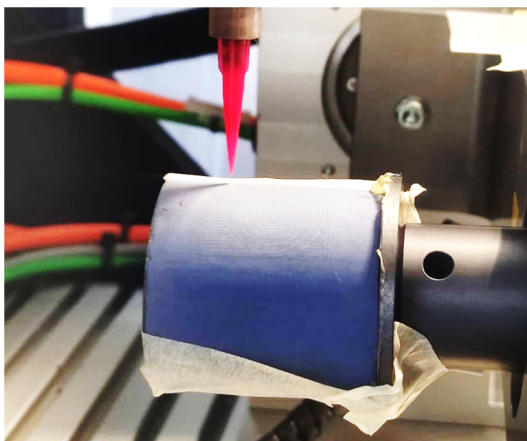


Figura IV.7. Proceso de impresión de material conductor sobre Tubacoat.

Paralelamente al trabajo expuesto en esta tesis, se ha probado la técnica de impresión de sensores sobre tubo. Así, sobre tubos de Tubacoat (Figura IV.8, izquierda) y sobre tubos recubiertos mediante la cerámica aislante depositada por sol-gel (Figura IV.8, derecha), se han imprimido varios sensores o capas conductoras basados en tinta de plata. Tras un curado para eliminar la componente orgánica de la tinta, se han obtenido sensores cuyo funcionamiento se ha validado hasta los 250 °C. Además, como la plata es resistente a fenómenos de corrosión/oxidación, no ha requerido de una capa protectora para funcionar bajo las condiciones de trabajo definidas.



Figura IV.8. Sensores basados en tinta de plata sobre Tubacoat (izq.) y cerámica por sol-gel (dcha.)

- Procesos de retirada de material una vez depositado sobre la superficie, por ejemplo, mediante ablación laser: consiste en la técnica de quitar material haciéndolo evaporar con pulsos de radiación laser. Barriendo este laser a lo largo de la superficie es posible generar formas o patrones determinados. En los últimos años se está utilizando en campos tan dispares como la microcirugía [Calvarese et al., 2023] o la fabricación de semiconductores [Marks et al., 2022].

En este trabajo, y con los recursos de los que se ha dispuesto, se han probado varios métodos de aplicación de patrones, tanto de transferencia del motivo del patrón como de la eliminación posterior mediante técnicas químicas (fresado químico). Pero previamente, se han realizado pruebas preliminares utilizando procesos de enmascarado.

#### *IV.2.2.1 Pruebas preliminares*

En las pruebas preliminares de transferencia del patrón se han llevado a cabo diferentes enmascarados, previos a la deposición de la capa sensora. Con esto, el objetivo ha sido crear el patrón durante la síntesis de la capa, sin la necesidad de retirar o quitar material más adelante.

##### *IV.2.2.1.1 Máscaras rígidas*

La primera opción propuesta ha sido la de fabricar una máscara en un material rígido (Teflón por ejemplo, debido a su fácil maquinabilidad y su resistencia a temperatura y a condiciones químicas severas) cuya cara interior coincida en diámetro con el exterior del tubo para que así se pueda anclar a la superficie de este antes de realizar la deposición del sensor. La Figura IV.9 muestra el proceso de fabricación de una capa sensora de cobre por *magnetron sputtering*, desde la colocación de la máscara (izquierda), pasando por la propia deposición (centro), hasta la retirada de la máscara y la obtención de la capa sensora con la geometría deseada (derecha).



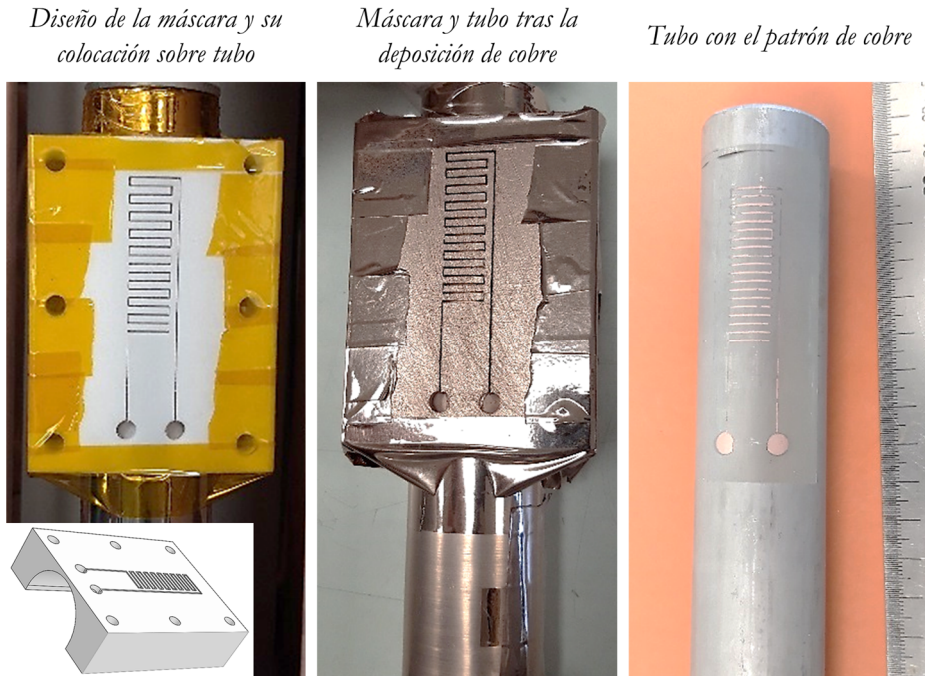


Figura IV.9. Proceso de enmascarado mediante máscara rígida y deposición de cobre.

Sin embargo, en este trabajo se han encontrado varias limitaciones. En primer lugar, condiciona a la hora de escoger la técnica de deposición, debido a que la máscara solo está apoyada sobre el tubo y no está adherida o pegada ni sellada. Por tanto, no se podría hacer uso de técnicas de deposición en la que se tengan líquidos (técnicas químicas), ya que estos entrarían a las zonas enmascaradas. Además, al tratarse de sustratos rígidos, son necesarias tantas máscaras como geometrías de tubos se disponga.

El segundo problema se observa tras la fabricación de la máscara. Si se replica el circuito completo haciendo un único canal sobre un material rígido ocurren fenómenos de voladizo debidos a la falta de rigidez de la zona mecanizada: al fabricar esta máscara se están generando tensiones en el material, que junto con las que ya pueda tener de partida, hacen que el material se deforme (Figura IV.10). Este fenómeno se observará concretamente en el área sobre la pieza de Teflón que solo está unido al resto de la pieza en un punto. El fenómeno de voladizos se refiere a que la máscara no está apoyada del todo sobre el tubo, por lo que hay zonas en los que el material depositado penetra a las zonas supuestamente enmascaradas mientras que en otras la propia deformación de la máscara impide que se deposite el material (efectos de sombreado), no consiguiendo así la definición o exactitud requerida.

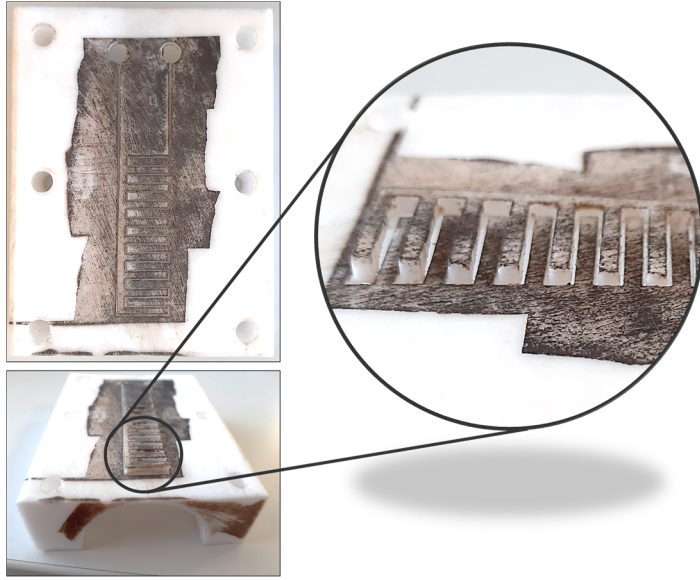


Figura IV.10. Máscara rígida donde se observa el problema de voladizo.

Una manera de solucionar este problema sería cambiando el diseño del sensor y separando los dos terminales ya que es la distancia entre estos dos lo que determina la rigidez de esa área. Aun así, no se estaría solventando por completo el problema de los voladizos, debido a que para cada una de las zonas del circuito donde se cruza una línea vertical y otra horizontal aparece este fenómeno.

En este trabajo se ha optado por una estrategia distinta para solventar el problema: separar en dos máscaras la geometría del sensor, una con las líneas horizontales y otra con las verticales, como se enseña en la Figura IV.11. Aunque se soluciona el problema, en contrapartida, en vez de necesitar de un único proceso de síntesis de la capa sensora, se necesitan dos, es decir, uno por máscara utilizada.

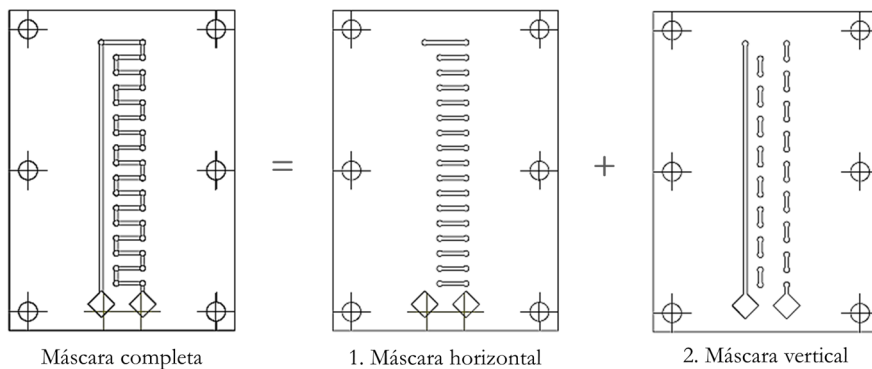


Figura IV.11. Diseño de las máscaras complementarias.

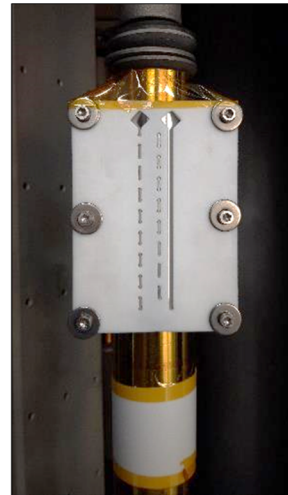
En la Figura IV.12 se muestra el procedimiento para la obtención del sensor mediante este tipo de máscaras, el cual consiste en colocar la primera máscara, depositar después el metal sobre él, retirar la máscara, y realizar el mismo procedimiento con la segunda máscara. El orden con el que se colocan las máscaras no tiene influencia en el sensor. Aun así, es importante prestar atención a la hora de colocar la segunda máscara, de manera que esta encaja perfectamente sobre los puntos de unión del diseño anterior.



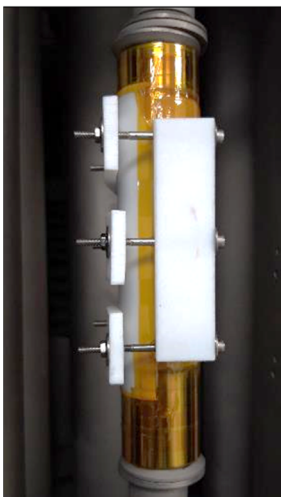
1. Tubo original



a.) Máscara horizontal



b.) Máscara vertical



c.) Sistema de sujeción de las máscaras



2. Tubo con sensor

Figura IV.12. Fabricación de sensor sobre tubo mediante máscaras rígidas.

## IV.2.2.1.2 Máscaras flexibles

Como se ha comentado, el diámetro interior de las máscaras rígidas tiene que ser el mismo que el diámetro exterior del tubo. Esto implica que se tiene que disponer de tantas máscaras como tubos distintos se fabriquen. Con el fin de solventar esta limitación, se han fabricado máscaras flexibles de poliamida (Figura IV.13). Estas se adaptan a un rango amplio de geometría de tubo, más que a una sola dimensión. Originalmente, se han fabricado las máscaras con un recubrimiento completo de cobre para darle cierta rigidez a la hora de adaptarlas al tubo. Sin embargo, se ha observado que para dimensiones pequeñas de tubo se hace difícil colocarlo sobre la superficie. Por eso, se han rediseñado las máscaras con un recubrimiento de cobre en estructura de malla, de cara a encontrar el equilibrio entre la rigidez y la conformabilidad.

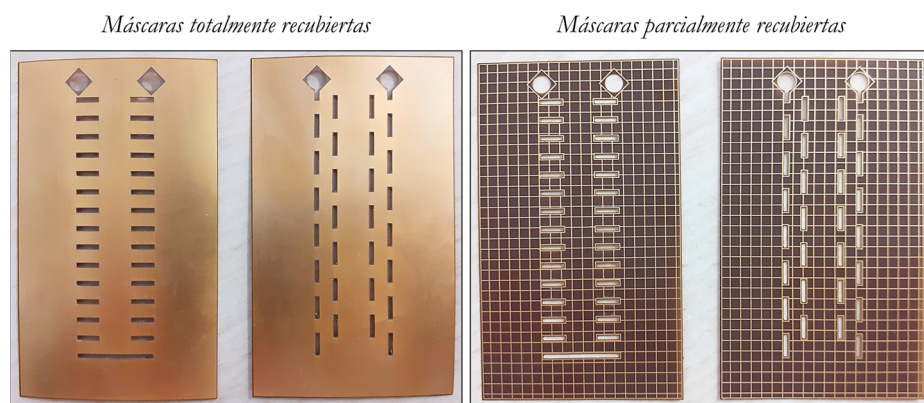
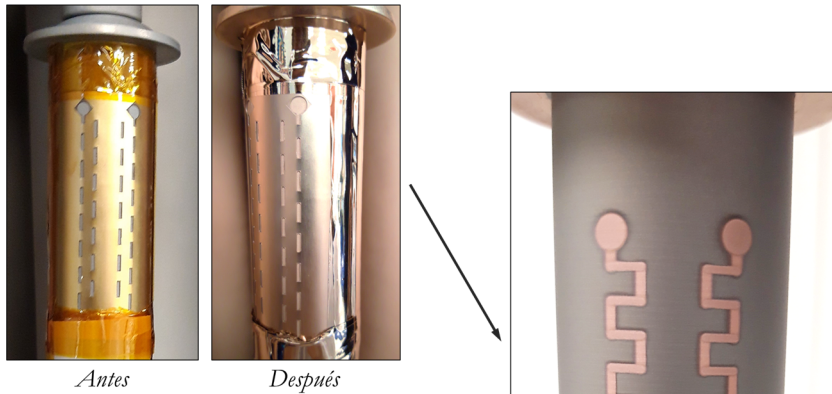


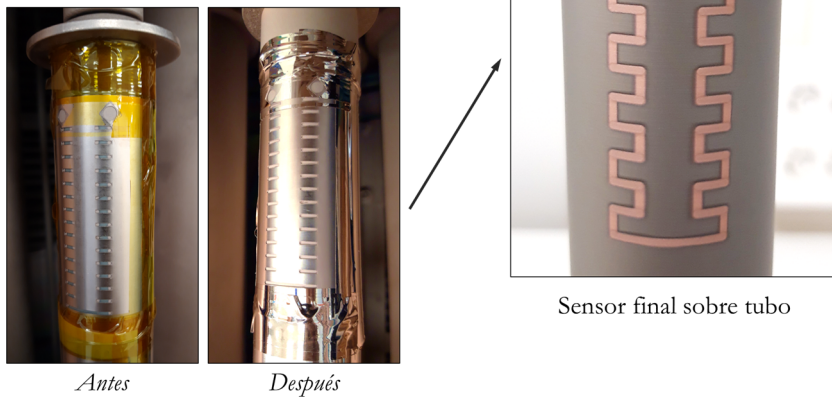
Figura IV.13. Máscaras flexibles de poliamida con patrones horizontales y verticales.

El procedimiento para la fabricación del sensor mediante el uso de estas máscaras es el mismo que con las máscaras rígidas, y se ilustra brevemente en la Figura IV.14. Dada su propiedad de flexibilidad, se adapta fácilmente a la geometría de tubo. Esto, junto con el hecho de que son fácilmente reutilizables, lo hace una solución viable para la obtención de circuitos de geometría simple [Herrero et al., 2021]. Aun así, está destinado a tecnologías de deposición físicas, y no tanto a deposiciones mediante disolución.

## a.) Máscara vertical durante el recubrimiento



## b.) Máscara horizontal durante el recubrimiento



Sensor final sobre tubo

Figura IV.14. Fabricación del sensor mediante máscaras flexibles.

## IV.2.2.2 Proceso de fresado químico

Tras observar los inconvenientes del enmascarado previo a la deposición del material sensor en las pruebas preliminares (limitación de la técnica de deposición del material sensor, poca flexibilidad de diseño de patrones, o la necesidad de diferentes máscaras para cada geometría de tubo), se ha optado por transferir el motivo posteriormente, de cara a realizar el proceso denominado como fresado químico.

El fresado químico o *chemical milling* consiste en realizar primero la deposición del metal (capa sensora) y generar a posteriori el patrón del circuito. Para ello se pinta, protege, o enmascara el metal con un diseño en positivo, es decir, con el mismo diseño que se quiera obtener, y posteriormente se ataca la muestra al completo con

una sustancia química o activa (cloruro férrico, ácido nítrico o sosa cáustica). Así se eliminan todas las partes del metal que no han quedado protegidos por la máscara.

Una de las sustancias activas más usadas es el cloruro férrico. Se utiliza habitualmente para atacar materiales como cobre, zinc, níquel, aleaciones varias de estos metales (latón, bronce, etc.), o aceros inoxidable. Para el aluminio se utiliza una mezcla de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, conocido como reactivo de Keller. La concentración de la disolución utilizada, así como el tiempo de exposición son muy importantes a la hora de atacar solo el material expuesto, sin que penetre por debajo de la máscara.

Al ser requeridas sustancias químicas corrosivas para retirar el material sobrante, se está exponiendo a la pieza o muestra a esas sustancias. En el mejor de los casos, si se consigue aislar al máximo el área expuesta, está claro que tanto el material usado para enmascarar como la capa aislante tienen que ser resistentes a estas sustancias químicas, ya que tendrán un contacto directo con ellas.

Además, algunos materiales se caracterizan por tener buenas propiedades anticorrosivas, por lo que se requiere de sustancias más activas y su manejo puede ser complicado. En materiales como el aluminio la presencia de hidrógeno en la disolución compromete sus propiedades si no se utilizan inhibidores, como se ha comprobado durante este trabajo. Otras consideraciones también pueden ser ambientales, debido a generación de residuos durante este proceso.

#### IV.2.2.2.1 Transferencia de tinta directa

El primero de los pasos es transferir el motivo a la superficie de la capa sensora y crear así la máscara. Para ello se han realizado pruebas de transferencia de tintas mediante varias técnicas, teniendo en cuenta que la tinta tiene que resistir el ataque con la sustancia activa.

Las primeras máscaras se han obtenido mediante transferencia directa sobre el sustrato con un rotulador permanente, debido a su fácil accesibilidad, su rápida aplicación y la buena resistencia química que presenta. El objetivo ha sido verificar la viabilidad de la técnica de transferencia de tinta de manera rápida. La Figura IV.15. presenta las imágenes del proceso llevado a cabo en la transferencia del motivo mediante rotulador permanente y el resultado tras el ataque con el cloruro férrico, obteniéndose así la capa sensora de la derecha de la figura.

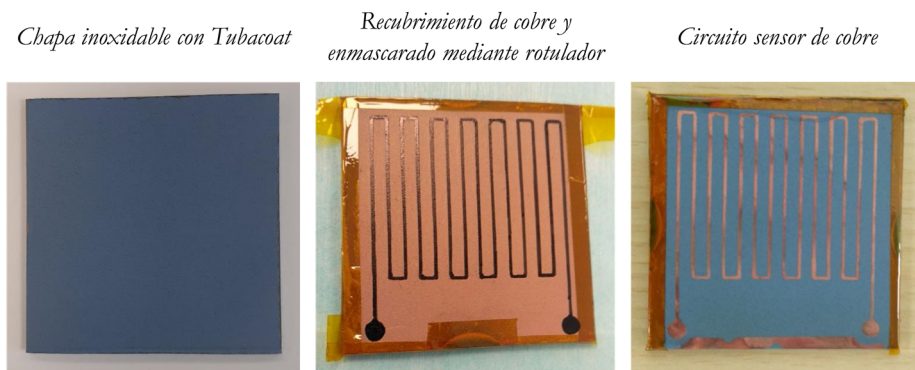


Figura IV.15. Proceso de enmascarado mediante tinta de rotulador y obtención del circuito sensor sobre chapa.

#### IV.2.2.2.2 Transferencia de tinta mediante proceso térmico

Otra opción de transferencia de tinta se puede realizar mediante la aplicación de temperatura, en lo que sería un proceso térmico. El proceso consistiría en transferir la tinta desde una superficie impresa a la superficie del material sensor depositado. En el caso de una geometría tubular, la tinta o, mejor dicho, el motivo o patrón, tendría que estar sobre una superficie flexible, como un acetato o papel, de manera que se pudiera colocar sobre la superficie del tubo.

La aplicación de calor tendría que realizarse con algún útil (una camisa térmica, por ejemplo) que envolviese al tubo con el papel impreso, de manera que la transferencia fuese óptima. En este trabajo, a falta de ese útil específico se ha descartado esta vía para realizar la transferencia del patrón.

#### IV.2.2.2.3 Transferencia de tinta mediante proceso químico

Tras verificar la viabilidad de la transferencia mediante el rotulador permanente, en este trabajo se ha optado por estudiar la transferencia de tintas mediante procesos químicos. Primero, de cara a ganar en precisión con geometrías complejas, se ha procedido a imprimir, en una impresora láser convencional, un diseño de circuito sobre papel estucado (con alto contenido en cera para facilitar la transferencia) como se muestra en la Figura IV.16, izquierda.





considerada un tipo de fresado químico, donde las estructuras temporales se fabrican en un material fotorresistente, con la ayuda de una máscara y luz ultravioleta. El proceso consta de varios pasos, pero antes se tratarán varios conceptos.

Un material fotorresistente es un material cuya estructura química cambia (cambiando también su acidez) cuando se expone a la luz. Cuando se trata de una fotorresistencia positiva, la luz hace que la región expuesta se vuelva más ácida, haciéndola soluble en una disolución alcalina al que se llama revelador. En el caso de una fotorresistencia negativa, la luz hace que las zonas expuestas de este material se conviertan en alcalinas y se vuelvan insolubles para este revelador.

Comparándola con la positiva, la fotorresistencia negativa es menos cara, presenta mejor adhesión y mayor resistencia química. Dependiendo el tipo de fotorresistencia utilizada se hace uso de máscaras con el diseño original del patrón (para la fotorresistencia positiva) o su inversa (para la fotorresistencia negativa). Es importante recordar que aquellas zonas enmascaradas durante la exposición a la luz mantienen las propiedades originales del material. Por tanto, se consigue tener dos zonas con resistencia diferente al revelador. El proceso para cada tipo de fotorresistencia se ilustra en la Figura IV.17.

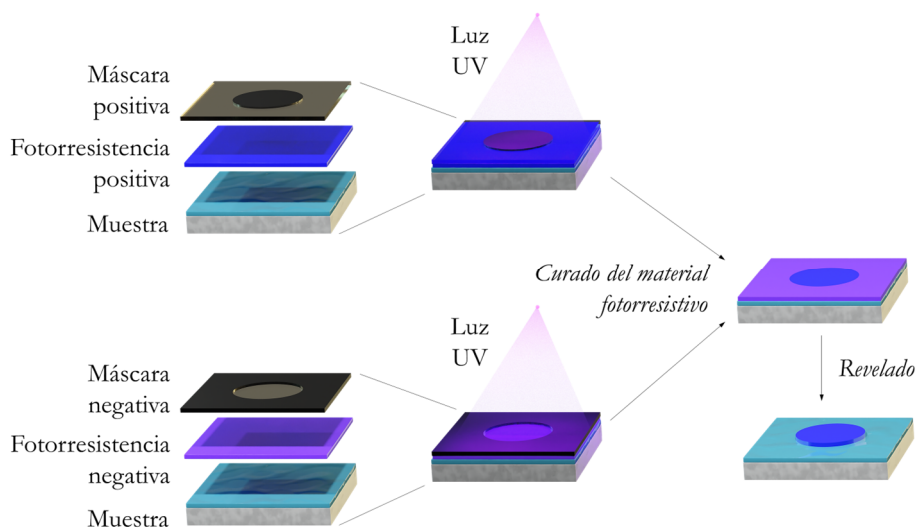


Figura IV.17. Combinaciones de máscaras y fotorresistencias para obtener estructuras temporales.

En este trabajo se ha utilizado una fotorresistencia negativa en forma de película seca (Figura IV.18, izquierda). La máscara con el motivo inverso o negativo del patrón se ha imprimido sobre acetato transparente (Figura IV.18, derecha). Así, la luz ultravioleta atraviesa las áreas transparentes del acetato incidiendo sobre la película, haciéndola insoluble al revelador. Las zonas opacas del acetato con el motivo inverso del patrón actúan como máscara en este caso. El hecho de tratarse de materiales flexibles ha jugado a favor en este desarrollo, donde el objetivo ha sido crear estas estructuras temporales sobre la superficie de un tubo.

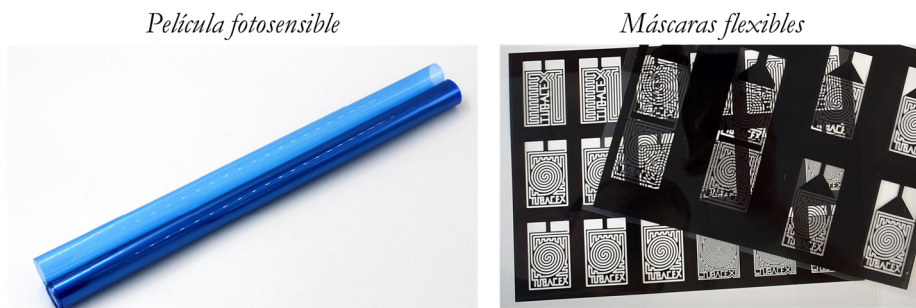


Figura IV.18. Película fotosensible y acetatos a modo de máscaras.

Se ha utilizado una disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH), también conocido como sosa cáustica, como revelador alcalino (pH elevado). Aquí, además de la concentración de la sosa cáustica, es importante el tiempo de exposición al que se expone la película fotosensible. Ocurre que, aun trabajando a concentraciones bajas, si se excede el tiempo de inmersión, se puede llegar a disolver las zonas no solubles. Es por ello por lo que se han realizado varias pruebas para ver dónde estaba el límite del tiempo de inmersión, a una determinada concentración, para quitar toda la parte soluble sin dañar la zona curada. Se ha observado como los pH por encima de 13 son muy agresivos para la película fotosensible, si no se tiene cuidado con el tiempo de exposición. A estos valores de pH, una inmersión rápida solo disuelve las zonas solubles, además, de una manera rápida y efectiva.

La resolución obtenida mediante esta técnica adquiere relevancia cuando se trabaja a escalas muy pequeñas. Es por eso por lo que la luz con la que se trabaja es de una corta longitud de onda, del espectro del ultravioleta (UV) y más cortas (como el ultravioleta extremo). Una opción muy interesante al aplicar la técnica de curado por ultravioleta es el uso de diodos de emisores de luz o LEDs (*Light-Emitting*

*Diode*), ya que su durabilidad es elevada en relación con su coste (del orden de años), no necesitan de equipamiento adicional, y permiten ser apagados y encendidos varias veces seguidas sin dañarlos. En este proyecto se ha usado una tira de LED de este tipo, alimentado con una fuente de corriente continua a 12 V y 1 A. Tanto la distancia entre el material fotosensible y los LEDs, como el tiempo de exposición son parámetros que controlar para que la luz UV no penetre en exceso a través de la máscara.

Sea como fuere, este es un proceso habitual en sectores como la aeronáutica para mejorar el acabado de piezas ya fabricadas, eliminando imperfecciones y mejorando la calidad superficial [Çakır, 2008], o en el sector de la electrónica para la fabricación de PCBs y semiconductores (donde en vez de disoluciones se usa plasma, en una técnica conocida como grabado en seco).

El proceso adaptado a las necesidades de este trabajo se puede observar en la Figura IV.19:

- Se comienza con un trozo de tubo o teja recubierto de Tubacoat (a) al que se aplica un tratamiento superficial de granallado local del que ya se ha hablado en el capítulo de la capa aislante, página 114 (b).
- Posteriormente se deposita el material sensor, como, por ejemplo, cobre (c).
- Tras cortar un trozo de la película seca fotosensible se procede a colocarlo con cuidado en la superficie del tubo (d, e), de manera que tape por completo el metal depositado. Este punto es crítico, ya que si no se realiza con mano de orfebre se pueden quedar bolsas de aire atrapadas entre la película y la superficie de Tubacoat. De cara a mejorar la adherencia entre estos dos elementos, se ha aplicado calor a la vez que se ha ejercido presión con la mano, garantizando así una correcta adhesión.
- La máscara con el patrón en negativo se coloca sobre el material fotoresistivo, adhiriéndola con cinta adhesiva (f). El tiempo entre que se corta un trozo del material fotosensible hasta llegar aquí tiene que ser el más breve posible, para que no se valla curando con la luz circundante mientras se trabaja o manipula. Es interesante también trabajar en un cuarto oscuro con luz roja, tal y como se hace en fotografía.
- En este punto del proceso se expone el sándwich compuesto por el tubo, el Tubacoat como material aislante, la película fotosensible y la máscara con el

patrón, a la fuente de luz UV mediante LEDs (g). Transcurrido el tiempo de exposición, se retira con cuidado la máscara (h), observándose como se han formado dos zonas distintas en el material fotosensible.

- Para crear la estructura con el positivo del patrón, se retira la parte no curada de la película sumergiendo todo el conjunto en la disolución con el revelador alcalino (i). Es importante verificar como se va quitando todo el material fotosensible sin curar. Así, se obtiene una zona de la capa sensora protegida con la película seca, y otra expuesta.
- Esta segunda zona de cobre es la que se retira mediante un ataque químico (j), tras el cual se elimina la película curada con un revelador aún más alcalino que el usado dos pasos más atrás (k).

Finalmente se lava con agua todo el conjunto y se realiza un chequeo del sensor obtenido. Es de recibo comentar que es un método que requiere mucho cuidado durante la ejecución y que se genera un elevado nivel de residuos debido a que se trabaja con varias disoluciones, donde además una de las sustancias activas (corrosivas) más utilizada para el ataque químico del cobre es el cloruro férrico, una disolución que se caracteriza por dejar manchas permanentes allá donde se derrama.



Figura IV.19. Proceso de fabricación de la capa sensora por fotolitografía.

## IV.2.2.3.1 Lift-off

Una variante de la fotolitografía utilizada en microtecnología es el proceso conocido como *lift-off*, el cual se base en crear estructuras de sacrificio previas a la deposición del metal, y no después, como lo hace la fotolitografía convencional. Esto evita la necesidad de agentes corrosivos para retirar el metal sobrante, dado que las estructuras a modo de máscara no permiten que se deposite material sobre el sustrato. En este caso, las máscaras tienen que ser positivas, es decir, tienen que contener el diseño del patrón tal cual (Figura IV.20). Esto permite crear estructuras temporales negativas o invertidas.



Figura IV.20. Máscaras positivas con varios diseños geométricos.

Hay que tener en cuenta que aquel elemento utilizado para hacer esa delimitación o estructura del circuito tendrá que pasar por todo el proceso de síntesis de la capa conductora. Por tanto, tendrá que soportar las condiciones de la técnica de síntesis, como las condiciones de agitación o pH ácidos en el caso del recubrimiento químico. En el proceso de *sputtering*, tendrá que soportar el propio proceso de deposición por pulverización.

Como ya se ha comentado, el proceso de *lift-off* es similar al proceso fotolitográfico y consta de varios pasos consecutivos (Figura IV.21):

- Se comienza con la preparación del sustrato (a, b).

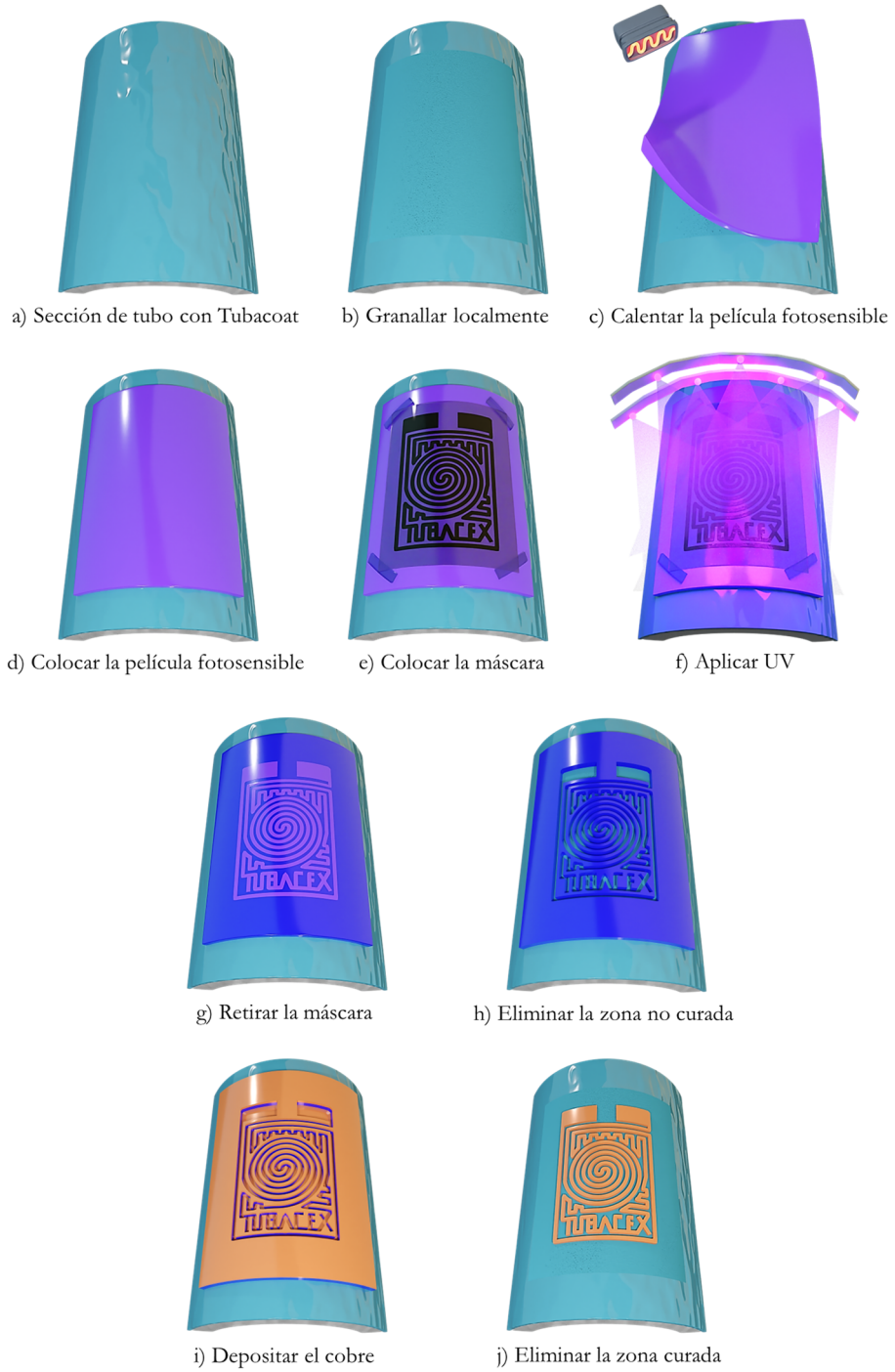


Figura IV.21. Proceso de fabricación de la capa sensora por *lift-off*.

- Posteriormente, se corta un trozo de material fotosensible ligeramente mayor al tamaño del patrón y se coloca sobre el tubo (c, d), con el cuidado y las consideraciones comentadas anteriormente.
- La máscara se coloca encima, en este caso adhiriéndola con cinta adhesiva transparente, de manera que la luz la pueda atravesar (e). Como ahora se quiere generar el patrón en negativo del diseño final, se utiliza una máscara negativa en el caso que el material fotosensible sea positivo, o positiva en caso contrario, tal y como se ha hecho en el contexto de este trabajo (película fotolitográfica negativa y máscara positiva).
- Tras aplicar luz ultravioleta sobre el conjunto con la máscara adherida a él (f), se retira la máscara (g) y se procede a la retirada del material no curado con el revelador alcalino (h).
- Finalmente se lava la muestra completa con agua para detener el proceso, y se seca con aire caliente dejándola lista para el proceso de síntesis de la capa sensora. Así, y tras la deposición del material metálico (i), se retira la película curada con el revelador, obteniendo así el circuito sensor final (j).

Con esta técnica y siguiendo esta metodología se ha conseguido tener mucha flexibilidad a la hora de generar el patrón. Sin embargo, es un proceso muy meticuloso, en el que se requiere prestar mucha atención si se hace manualmente. Además, hay que tener presente que la resistencia a la temperatura del material fotosensible es limitada, por lo que para procesos de *magnetron sputtering* es necesario ajustar este parámetro, con lo que ello supondrá para la capa desarrollada (perdida de adherencia, propiedades mecánicas comprometidas, etc.).

### IV.3 Síntesis del recubrimiento (material sensor)

Una vez presentados los materiales con los que se ha trabajado, así como las técnicas de enmascarado, se acometerá la síntesis de la capa sensora y la caracterización realizada sobre la misma. Los diferentes materiales utilizados se han depositado en forma de recubrimiento delgado mediante *magnetron sputtering* y por *electroless*.

#### IV.3.1 Deposición física en fase vapor – Magnetron Sputtering

La técnica de *magnetron sputtering* es por excelencia la técnica más utilizada a la hora de depositar o fabricar sensores basados en capa fina, y así lo confirman los



diferentes trabajos presentados en el capítulo I. El control sobre los espesores depositados, las estructuras generadas o la escalabilidad a nivel industrial, entre otros, lo convierten en la tecnología idónea para este fin.

En este trabajo se han depositado por un lado capas basadas en los materiales puros de cobre, níquel y aluminio. Además de la co-deposición de dos de estos materiales en estado puro, cobre y níquel.

La bibliografía recoge trabajos llevados a cabo en la fabricación de sensores con estos materiales puros, como por ejemplo sensores de temperatura basados en cobre [Kim et al., 2015], sensores RTD de níquel sobre sustratos flexibles (Figura IV.22) [Turkani et al., 2020], o sensores de temperatura y calefactores de capa fina de aluminio [Martinez-Quijada et al., 2013], entre otros.

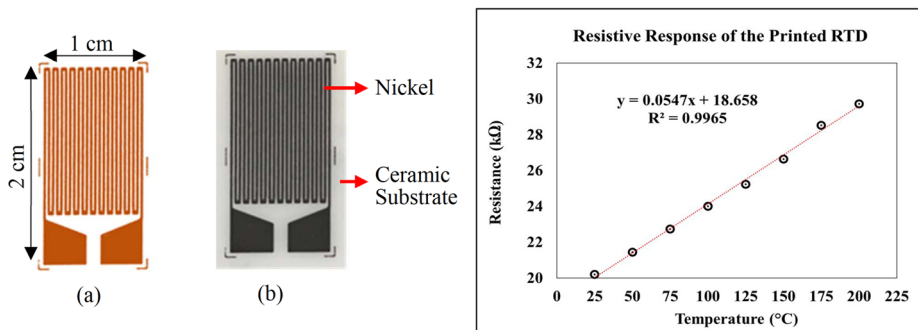


Figura IV.22. Izquierda: (a) diseño del sensor RTD y (b) sensor real de níquel. Derecha: Respuesta eléctrica del sensor durante la calibración [Turkani et al., 2020].

#### IV.3.1.1 Material sensor: cobre

##### Estudio de la influencia de la temperatura

Es conocido que las propiedades de los materiales sintetizados en unas condiciones determinadas pueden cambiar o verse alteradas bajo las condiciones de aplicación o servicio. Por ello en ocasiones se hace necesario un proceso de acomodación por el cual se da una reordenación de la estructura, eliminando tensiones residuales y modificando las propiedades físicas del material. Por ejemplo, la temperatura de servicio a la que se encuentran los tubos de acero inoxidable de Tubacex tiene un gran impacto sobre las propiedades, razón por la cual estos tubos son sometidos en fábrica a tratamientos térmicos, previo su uso en el destino final.

En este trabajo se han estudiado la influencia tanto de la temperatura de síntesis como del tipo de fuente de señal utilizada durante el proceso de *sputtering*. El uso de señales HiPIMS durante la síntesis produce recubrimientos más densos y un tamaño de grano mayor al de las señales DC y MF, y esto supone la ventaja de poder depositar recubrimiento de calidad a temperaturas inferiores con un ahorro en términos de coste energético, entre otros, tal y como se ha comentado en el capítulo II. De esta manera, se ha estudiado la síntesis del cobre por MF y HiPIMS, donde la Tabla IV.2 recoge las condiciones de síntesis.

Tabla IV.2. Condiciones de síntesis de las capas de cobre por *magnetron sputtering*.

Material depositado	Tipo de fuente	Potencia aplicada (W)	Tiempo de proceso (h)
<b>Cobre</b>	HiPIMS	3000	65
	MF	500	65

Asimismo, se han utilizado distintos tratamientos térmicos para estabilizar el material depositado:

- Temperatura propia del proceso (sin activar calefactores durante la síntesis). Se considerará este proceso como de baja temperatura.
- Tratamiento térmico posterior en vacío a 450 °C (por encima de la temperatura máxima de trabajo del sensor de 250 °C) durante 4 horas. A este tratamiento se le denominará como recocido de aquí en adelante.
- Alta temperatura durante el crecimiento del recubrimiento para el caso de MF, aplicando 4000 W a las resistencias calefactoras internas de la cámara de vacío.

El estudio se ha realizado sobre sustratos de silicio monocristalino, permitiendo realizar una rápida caracterización de las capas de cobre depositadas. Primero se han caracterizado mediante SEM. Así, la Figura IV.23 recoge el análisis microestructural tanto en superficie como en sección (el espesor de las capas de encuentra entre 1  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ ). Por un lado, las capas de cobre depositadas por HiPIMS presentan características densas y sin defectos, tanto antes como después del recocido. En el caso de la imagen en superficie tras el tratamiento térmico, se observan con mayor facilidad los granos que conforman la capa.

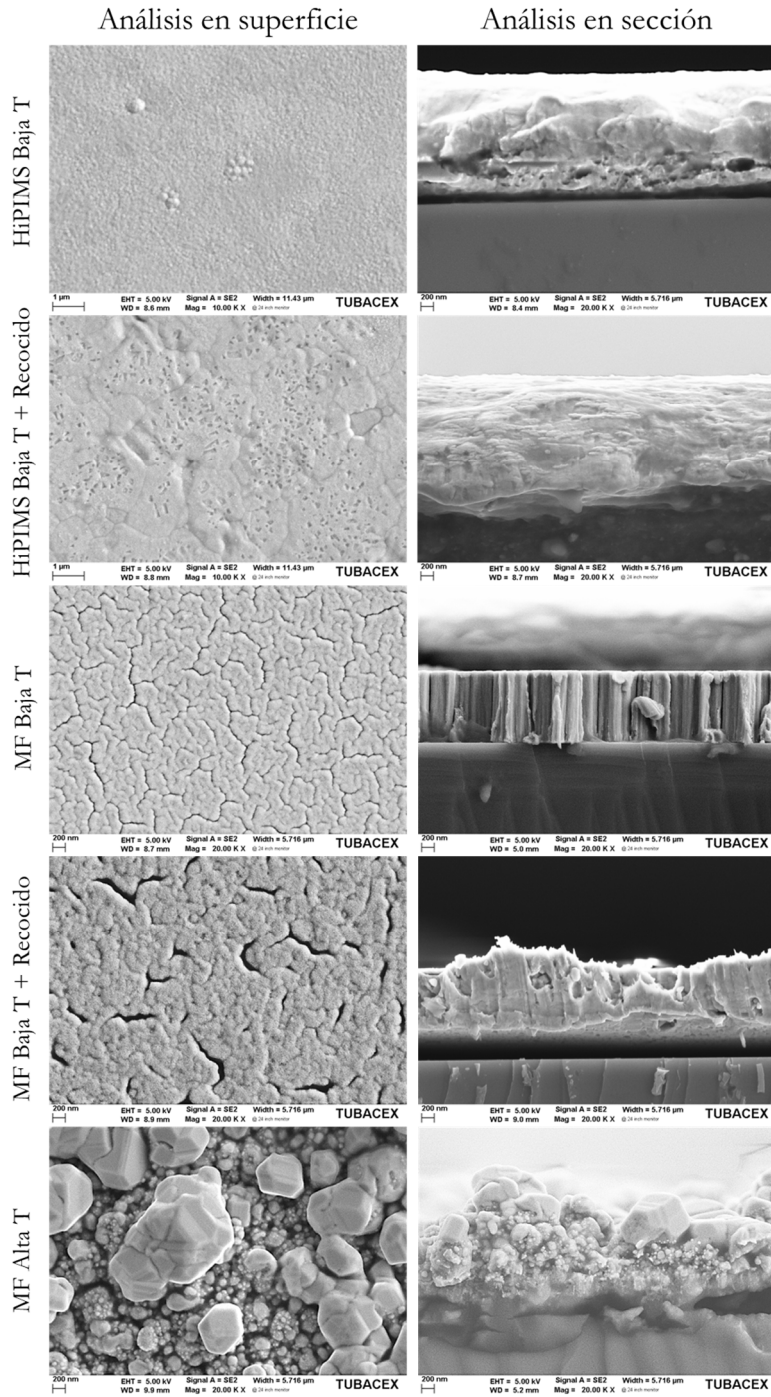


Figura IV.23. Imágenes de electrones secundarios de la superficie y sección del cobre sobre oblea de silicio depositado en diferentes condiciones.

Por otro lado, el cobre depositado por MF muestra mayor diferencia en función del tratamiento térmico recibido:

- El análisis en superficie de la muestra de cobre depositado por MF a baja temperatura (MF Baja T) muestra grietas alrededor de pequeñas agrupaciones de columnas de cobre. El análisis en sección viene a confirmar la presencia de columnas con poca interacción entre ellas, observándose en la zona de corte columnas intactas que crecen perpendicularmente a la superficie del sustrato.
- Con la aplicación de temperatura durante el recocido (MF Baja T + Recocido) las columnas se han reordenado, dando lugar a una estructura más deformable y de mayor cohesión (imagen en sección). Además, se da el agrupamiento de las columnas en estructuras o granos más grandes, observándose en superficie mayores grietas entre estos granos.
- Finalmente, en la muestra depositada a alta temperatura (MF Alta T) se observa una microestructura granular, con los granos más grandes en la superficie exterior de la capa, y los granos más pequeños en contacto con el sustrato de silicio. De hecho, estos granos presentan en su composición (determinada mediante EDXS) cobre y silicio, indicando que la alta temperatura ha favorecido fenómenos de difusión.

La Figura IV.24 recoge los difractogramas de rayos X de estas cinco muestras de cobre sintetizadas. En ellos, la característica principal es elafilamiento de los picos de difracción para los casos en los que se ha aplicado temperatura, ya sea durante la síntesis (Alta T) o a posteriori (Baja T + Recocido). Además, en el caso de la muestra de alta temperatura se identifican dos picos de menor tamaño a  $45^\circ$ , los cuales corresponderían con la fase intermetálica de  $\text{Cu}_3\text{Si}$  que se forma por la interdifusión de estos dos elementos a alta temperatura [W. J. Chen & Lai, 2022; Liu et al., 2006; Mitrašínovi, 2010].

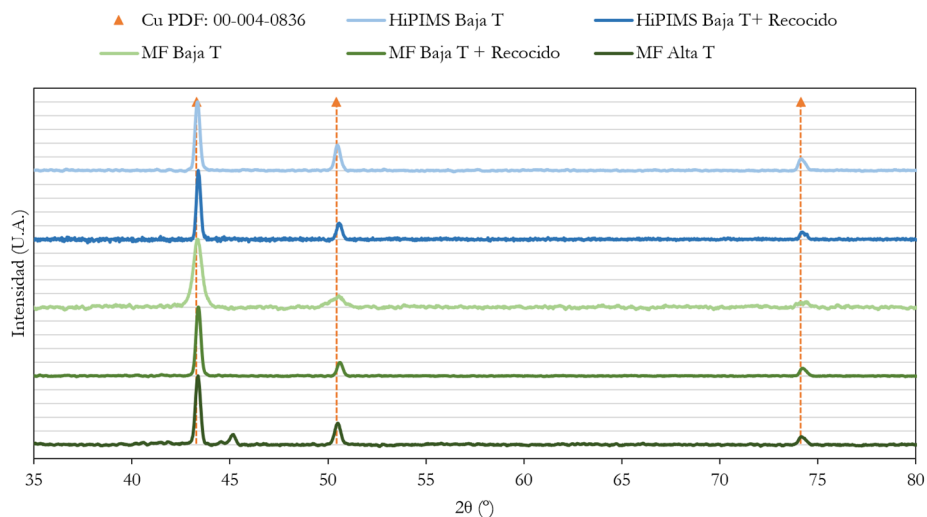


Figura IV.24. Difractogramas de rayos X de las muestras de cobre depositadas por *sputtering* en diferentes condiciones. Referencia del cobre PDF: 00-004-0836.

Mediante estos difractogramas y la ecuación de Scherrer se ha calculado el tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados ( $D$ ), recogido en la Tabla IV.3. Además, se han calculado los incrementos obtenidos con respecto a ese tamaño tras cada tratamiento térmico y con respecto al mismo tipo de fuente a baja temperatura.

Tabla IV.3. Tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados ( $D$ ) del cobre según diferentes condiciones de síntesis.

Muestra	$\beta$ (rad)	$2\theta$ (°)	$D$ (nm)	Incremento*
HiPIMS Bajo T	0,0052	43,35	29	-
HiPIMS Bajo T + Recocido	0,0044	43,38	34	18 %
MF Bajo T	0,0088	43,32	17	-
MF Bajo T + Recocido	0,0052	43,38	29	69 %
MF Alto T	0,0055	43,38	27	59 %

\* Comparándolo con la baja temperatura de la misma fuente de alimentación

Así, de estos datos se deduce que el mayor incremento en el tamaño de los cristales se da para el caso de las muestras de MF, con un incremento del 69% tras el recocido y un 59% con la aplicación de temperatura durante la síntesis. Tampoco es despreciable el 18% de incremento que sufre la muestra de cobre depositada por HiPIMS tras el recocido. Por tanto, la temperatura también tiene influencia en el caso del HiPIMS.

Para concluir este estudio, se han analizado mediante SEM las superficies de dos capas sensoras de cobre fabricados sobre tubos de Tubacoat granallado. Una capa ha sido fabricada mediante HiPIMS a baja temperatura, mientras que la otra se ha depositado por MF y a alta temperatura (haciendo uso de las resistencias calefactoras). Analizando la Figura IV.25 de las imágenes obtenidas en superficie por el detector de electrones secundarios, se observa que tal y como se ha visto en la Tabla IV.3, ambas muestras tienen un tamaño de cristal similar. Aun así, presentan una estructura diferente: en el cobre depositado por HiPIMS se observan las cabezas de las columnas de cobre aglomeradas para formar los granos, mientras que en el de MF a alta temperatura se identifican con más facilidad los granos de los dominios cristalinos del cobre.

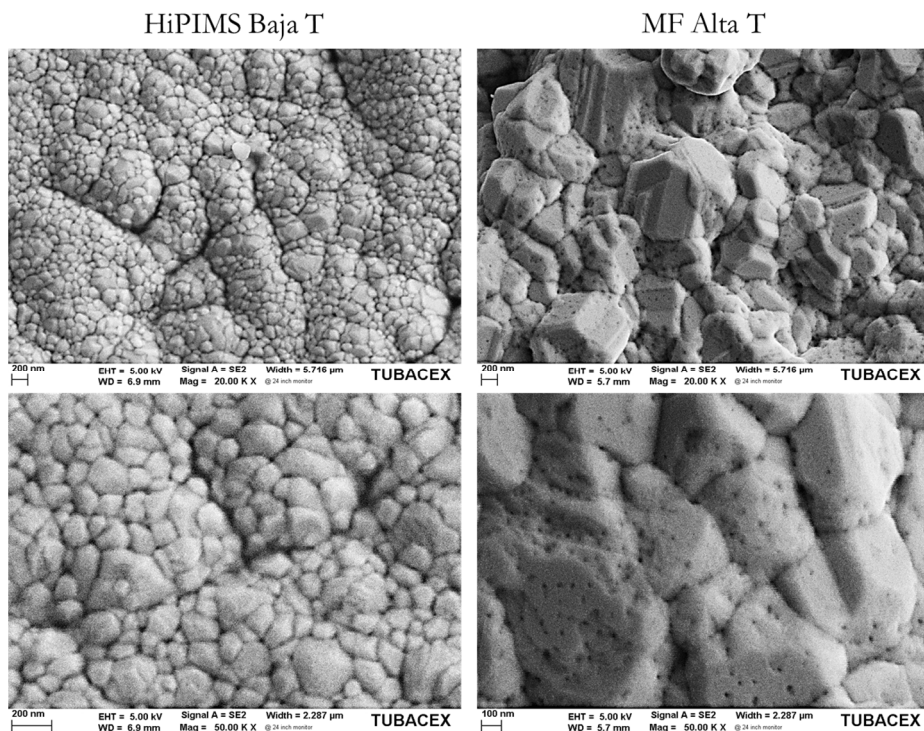


Figura IV.25. Imágenes de electrones secundarios del cobre depositado con diferentes condiciones, sobre trozos de tubo recubiertos con Tubacoat.

Tras este estudio, queda claro que la señal de HiPIMS incrementa el tamaño cristalino de la capa depositada, y esto es beneficioso en la estabilidad posterior. Aun así, se observa que la temperatura sigue teniendo algo de influencia sobre la estructura de la capa. Por ello, y para simplificar el proceso y reducir parámetros de síntesis, en este trabajo se recurre a la fuente de MF, reduciendo considerablemente el coste de las fuentes y el tiempo de proceso.

Fabricación de circuitos de cobre

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, se han fabricado circuitos sensores sobre tubos utilizando las diferentes técnicas de enmascarado fotolitográfico. En la Figura IV.26 se recoge parte del proceso real llevado a cabo a la hora de implementar la técnica convencional de fotolitografía.



Figura IV.26. Proceso real de síntesis del circuito sensor de cobre mediante fotolitografía convencional.

Se comienza con un tubo aislado eléctricamente en la superficie (capa aislante), en este caso el tubo de Tubacoat, y se recubre con cobre por *magnetron sputtering* (imagen de la izquierda), aplicando temperatura durante o después del proceso de deposición de este. Después, se realiza el enmascarado siguiendo el esquema de la Figura IV.19. , hasta obtener la máscara del patrón en positivo sobre la superficie metálica (imagen del centro). Así, y tras el ataque químico para retirar el cobre sin enmascarar, se elimina la máscara fotosensible, dejando el circuito sensor final (imagen de la derecha).

De la misma manera, y siguiendo el procedimiento esquematizado en la Figura IV.21, se han fabricado capas sensoras de cobre por lift-off, tal y como muestra la Figura IV.27 en la que se recoge parte del proceso real. En este caso, se ha

comenzado con un trozo de Tubacoat granallado el cual se ha enmascarado con el patrón en negativo (izquierda) y se ha depositado el cobre sobre él (centro). Tras la eliminación de la máscara mediante el reactivo alcalino, se ha obtenido la capa sensora final (derecha).

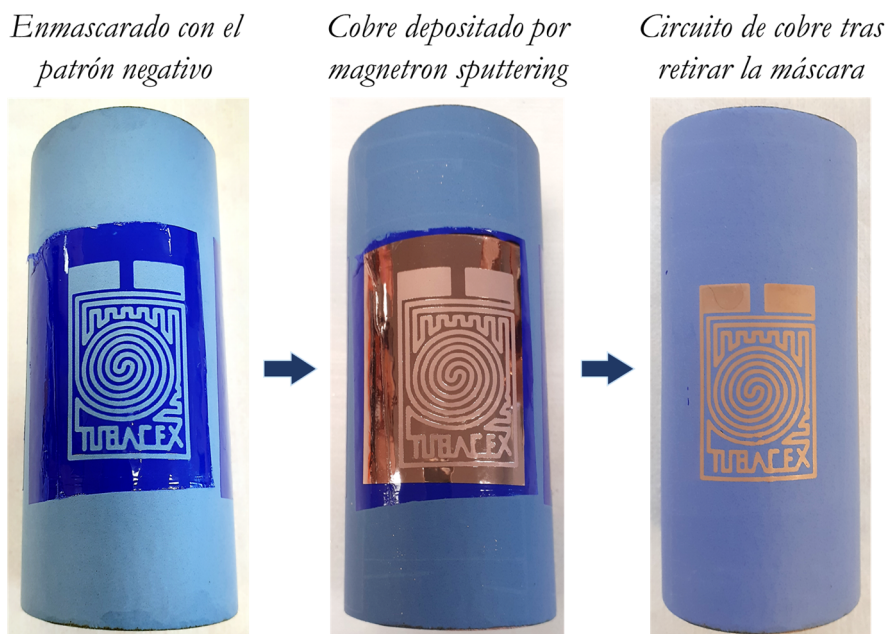


Figura IV.27. Proceso real de síntesis del circuito sensor de cobre mediante el proceso de *lift-off*.

#### IV.3.1.2 Material sensor: níquel y aluminio

Como se ha mencionado en el apartado de selección de materiales, además de cobre se han producido sensores utilizando níquel y aluminio como material sensor. En este caso, se ha optado por realizar el enmascarado del circuito eléctrico mediante *lift-off*, razón por la cual las capas se han depositado con el equipo de media frecuencia a baja temperatura. En la Tabla IV.4 se recogen los parámetros de síntesis para los dos materiales depositados.

Tabla IV.4. Condiciones de síntesis de las capas de níquel y aluminio depositadas por *magnetron sputtering*.

Material depositado	Tipo de fuente	Potencia aplicada (W)	Tiempo de proceso (h)
<b>Níquel</b>	MF	2000	90
<b>Aluminio</b>		1000	60



En la caracterización mediante SEM de estos materiales (Figura IV.28, detector de electrones secundarios) se observa gran cantidad de poros, sobre todo para el caso del níquel. Además, para este material se identifica un crecimiento columnar (con un espesor de 700-800 nm), tanto en superficie como en el análisis en sección. Sin embargo, en el caso del recubrimiento de aluminio se observa, en el análisis superficial, ciertas formaciones o aglomeraciones de material en forma granular. En este caso, la capa depositada tiene un espesor cercano a 1,2  $\mu\text{m}$ .

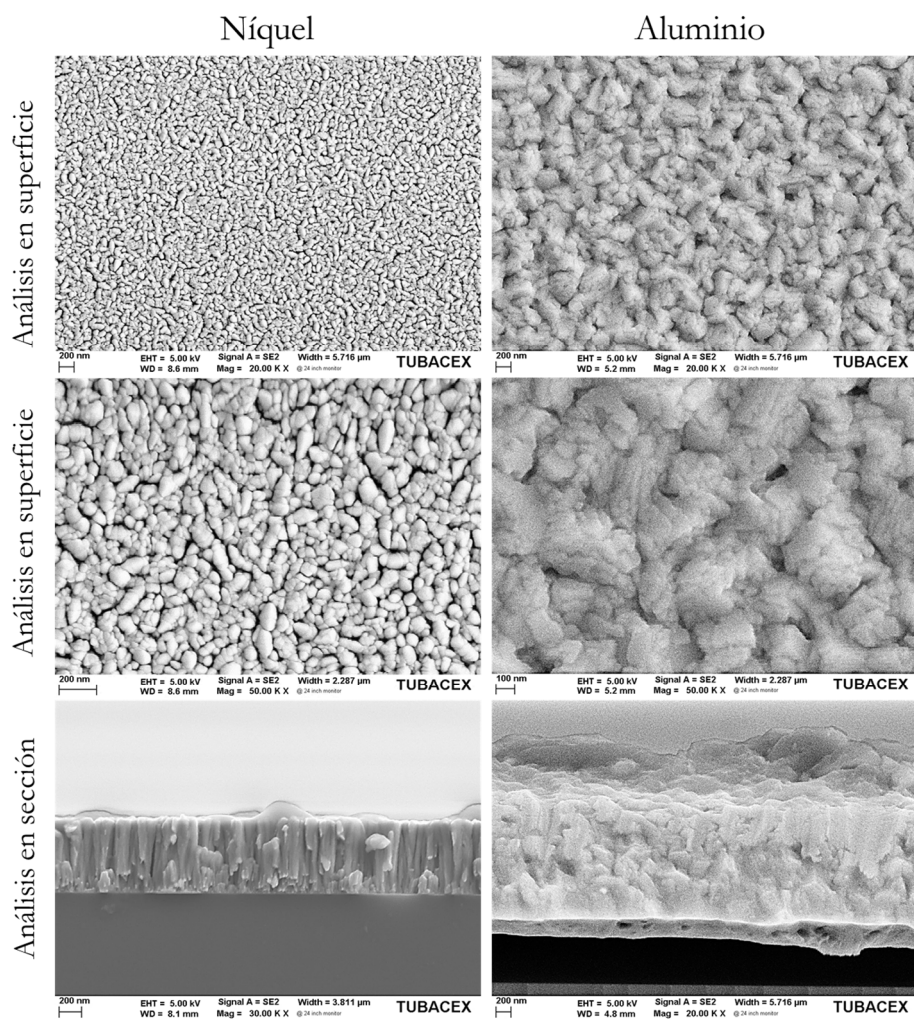


Figura IV.28. Imágenes de SEM de los recubrimientos de níquel y aluminio sobre obleas de silicio.

Siguiendo con la caracterización análoga a la aplicada a las capas de cobre, la Figura IV.29 recoge los difractogramas de rayos X de estos dos materiales (níquel y aluminio).

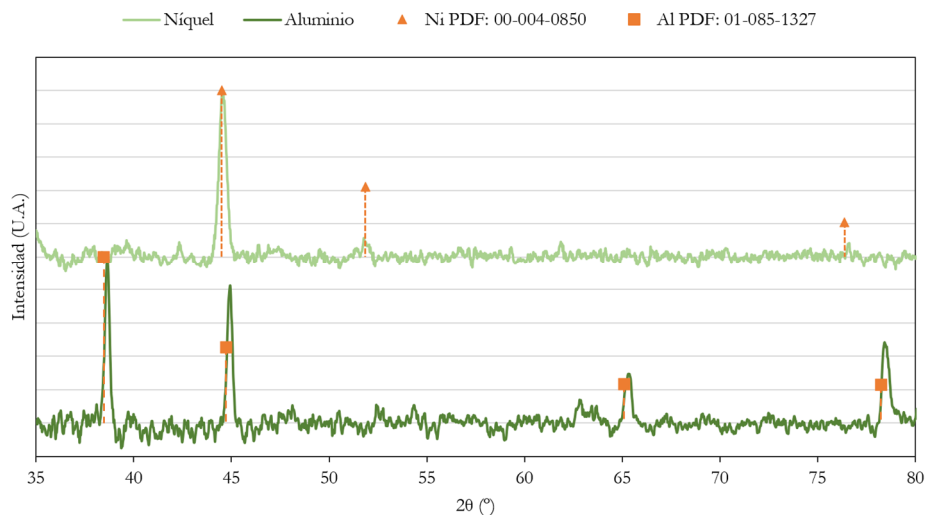


Figura IV.29. Difractograma de rayos X de las muestras de níquel y de aluminio, depositados por *magnetron sputtering*. Referencias del níquel PDF: 00-004-0850 y aluminio PDF: 01-085-1327.

De la misma manera que en el caso de la muestra de cobre, se han calculado los tamaños medios de los dominios cristalinos ordenados ( $D$ ) para estos materiales (Tabla IV.5), observándose un menor tamaño para el caso del recubrimiento de níquel (comparado con el de aluminio), tal y como se mostraba en las imágenes de SEM de la Figura IV.28.

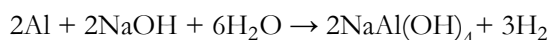
Tabla IV.5. Tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados ( $D$ ) del níquel y del aluminio.

Material	$\beta$ (rad)	$2\theta$ (°)	$D$ (nm)
Níquel	0,0079	44,58	19
Aluminio	0,0047	38,64	31

Para la fabricación de circuitos sensores de níquel es posible seguir tanto el proceso convencional de fotolitografía (mediante el ataque químico con cloruro férrico para retirar el níquel sobrante) como el proceso de *lift-off*. En el caso de los circuitos de aluminio, se ha preferido evitar, por temas de seguridad, el ataque químico con el reactivo Keller (mezcla de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico) mencionado previamente y que es necesario en el proceso convencional de fotolitografía.

Por ello, para el caso del recubrimiento de aluminio se ha optado por el proceso *lift-off*, aunque cambiando el reactivo de sosa cáustica (NaOH) altamente concentrada utilizada en la última etapa del proceso (retirada de la máscara) por

acetona. Esto se debe a que el aluminio y la sosa cáustica reaccionan para producir hidrógeno en forma de gas, degradando así la capa de aluminio. Mediante la acetona se consigue atacar y degradar la máscara fotosensible final, en un proceso más lento comparado con el realizado mediante sosa cáustica, pero sin dañar la capa de aluminio.



#### *IV.3.1.3 Capa de aleación de cobre y níquel*

Como se ha comentado anteriormente, el cobre como material sensor presenta la ventaja de ser lineal en su respuesta eléctrica, aunque sufre de fenómenos de corrosión/oxidación a temperaturas cercanas a temperatura ambiente. Por otro lado, el níquel es un material mucho más resistente a entornos corrosivos, además de ser más sensible a los cambios de temperatura que el cobre. Sin embargo, su resistividad no es lineal frente a la temperatura.

Teniendo esto en cuenta, y de cara a obtener las ventajas que aporta cada material, se ha decidido crear una aleación de cobre y níquel. Para ello, se han depositado recubrimientos mediante co-sputtering partiendo de blancos de cobre y níquel puros colocados en el interior de la cámara de vacío, en un proceso de síntesis de 120 minutos y aplicando 400 W y 1000W a los blancos de cobre y níquel, respectivamente.

En la Figura IV.30 se muestra, por un lado, el análisis en superficie (izquierda) del recubrimiento de cobre/níquel depositado sobre oblea de silicio, donde se observan las cabezas de las columnas del recubrimiento que crecen en forma de agrupaciones y dejando entre ellos huecos o cavidades. El análisis en sección (derecha) muestra el crecimiento columnar del recubrimiento con 1,2  $\mu\text{m}$  de espesor. El análisis composicional por EDX ha confirmado una ratio en peso atómico de cobre y níquel de 40/60.

En este caso, el proceso llevado a cabo para la obtención del patrón sobre la capa metálica aleada ha sido la fotolitografía convencional, tal y como muestran las imágenes de la Figura IV.31. El circuito final obtenido muestra marcas de agua por toda la superficie, identificándose con mayor facilidad en el área de los terminales. Este efecto puede ser causado por los diferentes pasos en los que la muestra es sumergida en una disolución química (ataque con sosa del material

fotorresistente, y ataque con cloruro férrico de la aleación metálica) o también puede deberse al proceso de limpieza con agua tras cada paso de ataque químico.

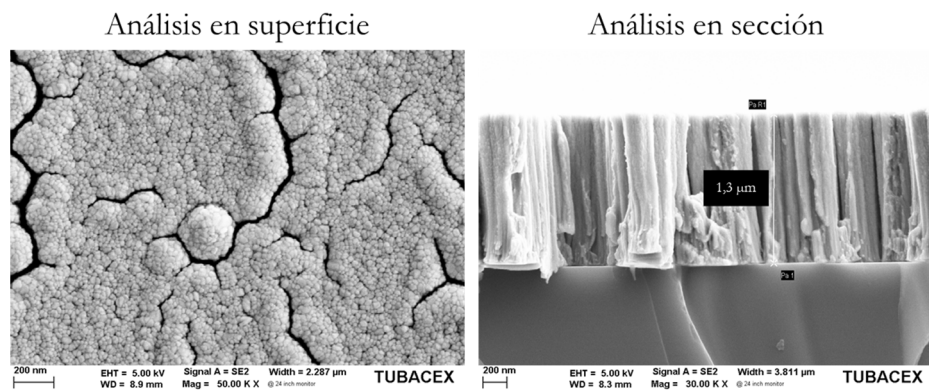


Figura IV.30. Imágenes de electrones secundarios de la aleación de cobre y níquel depositada por *magnetron sputtering*.

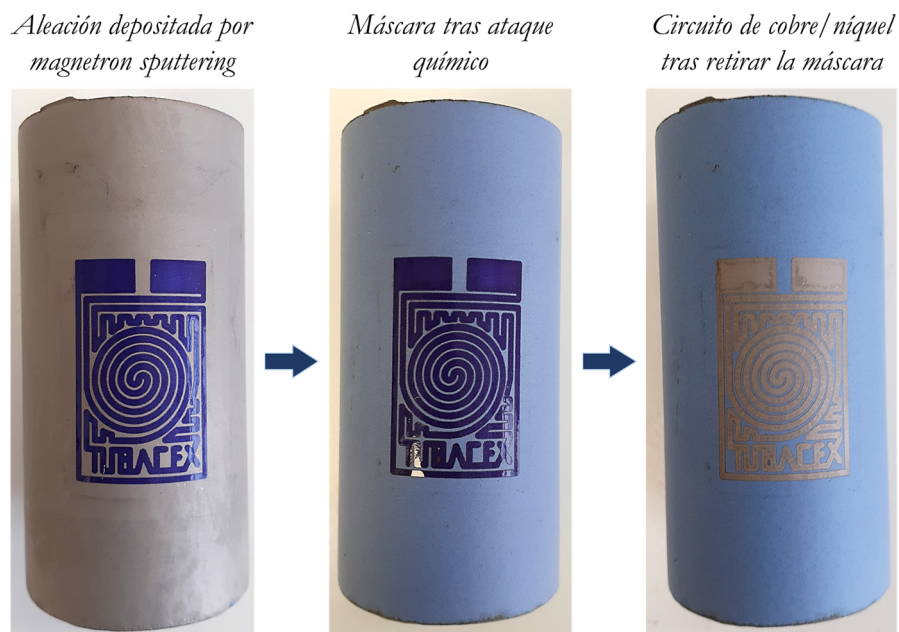


Figura IV.31. Proceso de síntesis del circuito sensor de la aleación de cobre/níquel mediante fotolitografía convencional.

### IV.3.2 Electroless Plating

Dada la capacidad de recubrir sobre sustratos no conductores (de electricidad) a costes competitivos, el proceso autocatalítico o *electroless* se ha convertido en un proceso utilizado en el sector de la electrónica. Sobre sustratos plásticos, cerámicos o de papel se fabrican PCBs (*Printed Circuit Board*), MEMS (*microelectromechanical systems*), tarjetas RFID (*Radio-frequency identification*) o sensores [Muraliraja et al., 2023].

Así, se encuentran trabajos como el de R. Xu et al., 2019, los cuales fabricaron sensores de presión sobre un sustrato polimérico mediante la deposición de plata por *electroless*, obteniendo sensores que producen señales (con alta linealidad y sensibilidad, además de una rápida respuesta) detectando movimientos del cuerpo humano. Sensores para la detección de hidrógeno también han sido reportados, como el de C. Zhang et al., 2013 (Figura IV.32), basados en nanopartículas de platino (depositadas autocatalíticamente) sobre óxido de wolframio ( $\text{WO}_3$ ). También mediante la deposición de nanopartículas sobre vidrio, pero en este caso de oro, Kobayashi & Ishii, 2013 demostraron la posibilidad de sensorizar la constante dieléctrica de las disoluciones.

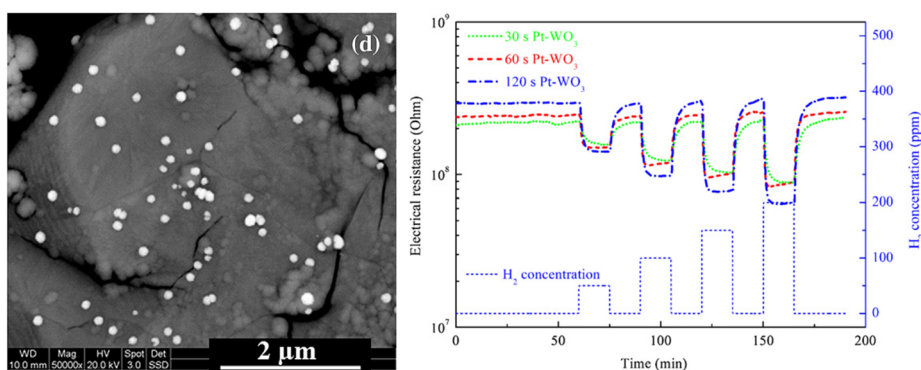


Figura IV.32. Izquierda: nanopartículas de platino sobre  $\text{WO}_3$  tras la deposición durante 120s. Derecha: respuesta de la resistencia eléctrica de los sensores en presencia de hidrógeno [C. Zhang et al., 2013].

#### IV.3.2.1 Proceso de síntesis

Siguiendo el procedimiento detallado del apartado II.1.2.1 (página 57) de los pasos, etapas (funcionalización, catálisis, y deposición del metal) y condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso de recubrimiento químico sobre tubos de Tubacoat, se han fabricado capas sensoras de cobre y níquel mediante la técnica de

enmascarado por *lift-off*. El esquema del proceso adaptado para el cobre se puede ver en la Figura IV.33.

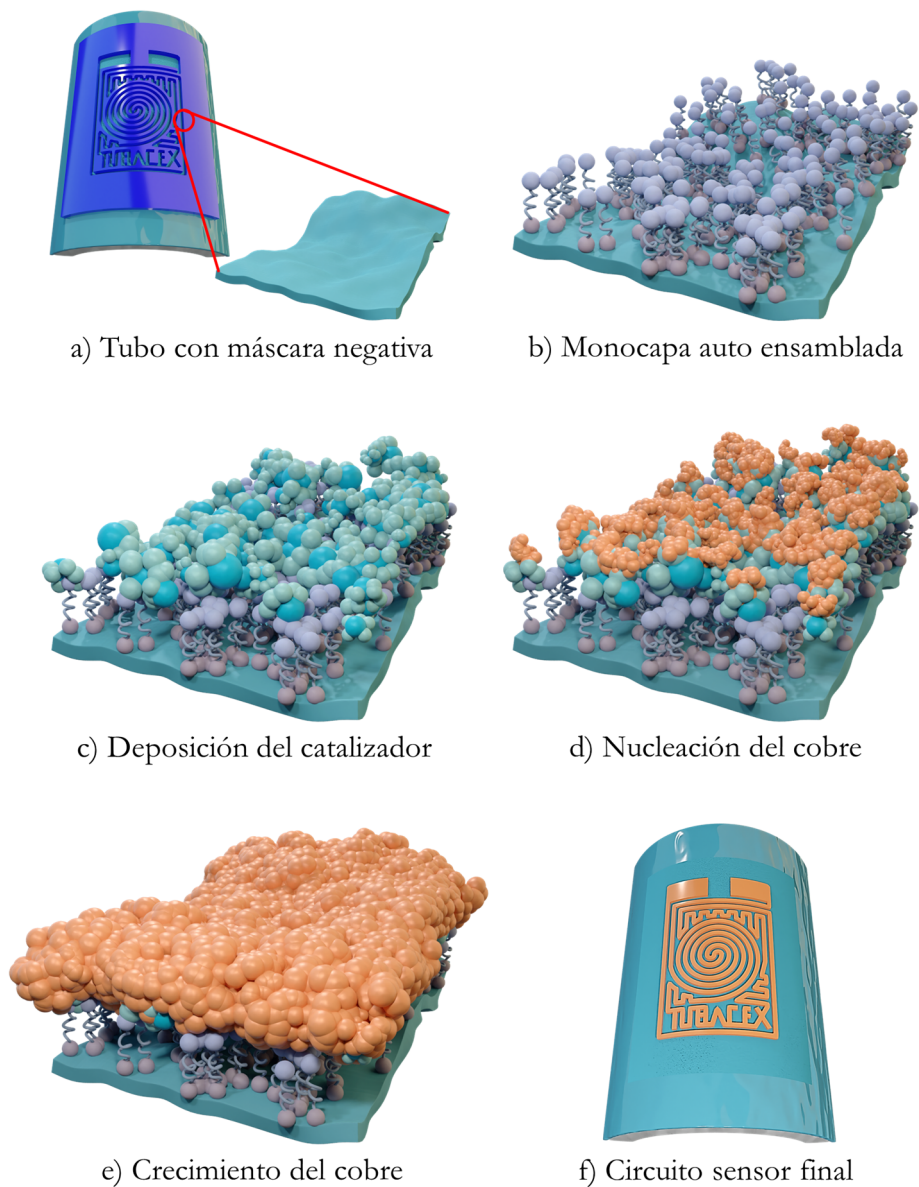


Figura IV.33 Esquema del proceso de deposición de la capa sensora por *electroless*.

El proceso se desarrolla siguiendo los siguientes pasos:

- Inicialmente se prepara el sustrato (granallado y limpieza, tal y como se ha comentado en apartados anteriores) y aplicando la máscara para crear el patrón en negativo del circuito (a).
- Posteriormente, se continúa con la etapa de funcionalización, creando sobre la superficie de Tubacoat una monocapa auto ensamblada o SAM (b).
- A continuación, se deposita el catalizador de estaño y paladio (c), para luego seguir con la etapa de deposición del metal, en este caso cobre. Tras el estadio inicial en el que el cobre nuclea sobre la superficie (d), se da el crecimiento del cobre (e).
- Finalmente, se extrae la muestra y se lava con agua, obteniendo el circuito final (f).

Las diferentes etapas del proceso de recubrimiento por *electroless* se han llevado a cabo en cantidades pequeñas de disolución, unos 250 ml en cada caso, lo que ha permitido trabajar con vasos de precipitado de laboratorio (Figura IV.34). Las muestras se han mantenido sumergidas y sujetas mediante pinzas convencionales, lo que ha permitido la rápida extracción de las muestras una vez concluido el tiempo de síntesis para cada etapa. En el caso de la catálisis, el proceso ha durado unos 10 minutos, y para el recubrimiento de cobre y níquel, entre 15 y 20 minutos. Por su parte la funcionalización de la superficie se ha llevado a cabo siguiendo las pautas descritas previamente en el capítulo II.

Funcionalización de la superficie → Catálisis de la superficie → Recubrimiento de la superficie

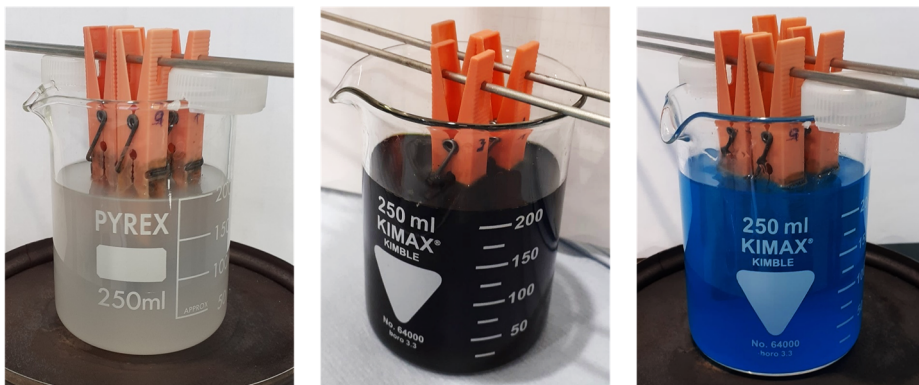


Figura IV.34. Proceso real de fabricación de la capa sensora de cobre por *electroless*.

En la Figura IV.35 se observa la evolución de la muestra desde el enmascarado en negativo del patrón sobre la superficie de Tubacoat (izquierda), pasando por el proceso completo de recubrimiento autocatalítico del cobre, hasta obtener el circuito final (centro). Después de soldar los cables mediante el curado de la pasta epoxi (este proceso se desarrollará en el siguiente subcapítulo), el cobre sufre un cambio de color en superficie debido a la oxidación (derecha), que no afecta a su resistencia eléctrica a temperatura ambiente.

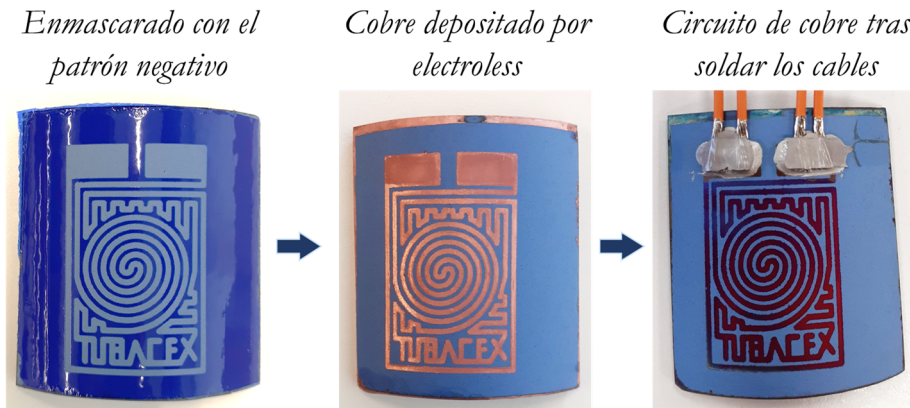


Figura IV.35. Evolución de la muestra durante la fabricación del circuito sensor de cobre por *electroless*.

Por su parte, la fabricación del circuito sensor de níquel se ha realizado siguiendo los mismos pasos que para el caso del cobre, en este caso cambiando únicamente la disolución de la última etapa (deposición del metal de níquel). El circuito sensor de níquel tras la fabricación se presenta en la Figura IV.36, donde además se muestran marcas de agua en ciertas zonas.



Figura IV.36. Sensor de níquel por *electroless* tras su fabricación.



### IV.3.2.2 Caracterización estructural

De la misma manera que en los recubrimientos metálicos producidos por *magnetron sputtering*, en este caso también se han extraído los difractogramas de las capas de cobre y níquel depositadas sobre obleas de silicio mediante *electroless* (Figura IV.37).

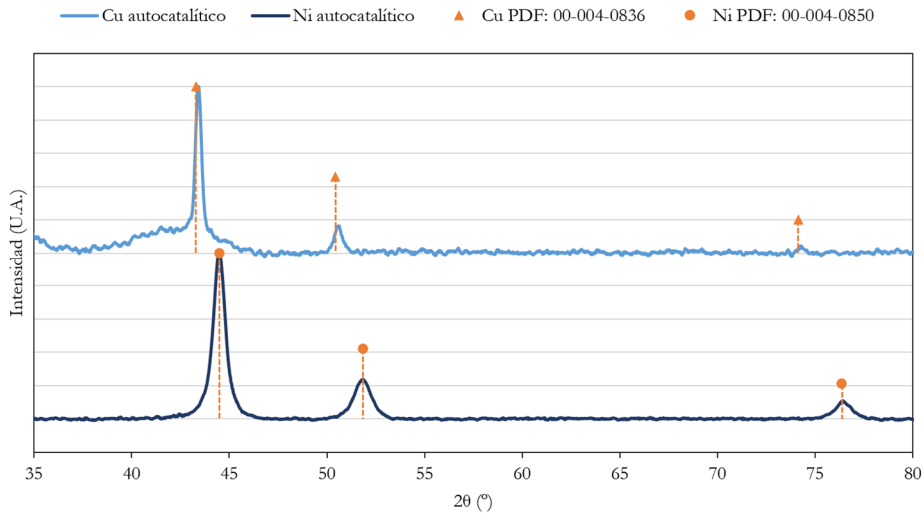


Figura IV.37. Difractograma de rayos X de los recubrimientos de cobre y níquel autocatalíticos.

Los tamaños medios de los dominios cristalinos ( $D$ ) también se han calculado, los cuales se muestran en la Tabla IV.6. Comparando con el cobre y el níquel depositados por *magnetron sputtering* (Tabla IV.3 y Tabla IV.5) en este caso se han obtenido tamaños de cristal ligeramente inferiores, dado que el proceso *electroless* se ha llevado a cabo a temperaturas considerablemente inferiores (40 – 70 °C frente a 450 °C). Particularmente para el cobre, previamente se han reportado tamaños de cristal de entre 20 a 25 nm [Seong et al., 2016].

Tabla IV.6 Tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados ( $D$ ) del cobre y níquel por *electroless*.

Material	$\beta$ (rad)	$2\theta$ (°)	$D$ (nm)
Cobre	0,007	43,44	21
Níquel	0,013	44,46	12

Las imágenes de SEM (obtenidas mediante los detectores de electrones secundarios) de la Figura IV.38 y la Figura IV.39 corresponden a los sensores de

cobre y de níquel, respectivamente, fabricados por *electroless* sobre una muestra del tipo teja de Tubacoat. En ambos casos las imágenes se han tomado a los mismos aumentos en la zona centro del sensor correspondiente a la espiral del patrón de cada uno (imagen a). Dado que se observan grandes diferencias, se analizarán las figuras de manera conjunta.

Las imágenes b) y c) de cada figura muestran las diferencias en el crecimiento a gran escala de cada material. Así, mientras que para el níquel se da un crecimiento homogéneo y uniforme, que cubre la superficie de Tubacoat sin dejar poros, en el caso del cobre se detecta una presencia importante de zonas expuestas de Tubacoat con un crecimiento del tipo escama o copo.

En este punto es importante prestar atención a los pasos llevados a cabo durante la formación del recubrimiento. Tras la formación durante la catálisis de puntos catalíticos de partículas de Pd-Sn distribuidos en la superficie, en la etapa de recubrimiento, el cobre se nuclea sobre ellos en primer lugar y tras ello, este comienza a crecer [Cui et al., 2012]. Durante el crecimiento, las partículas de cobre crean islas o escamas que, dependiendo de la velocidad de deposición, van dejando más o menos cantidad de huecos o cavidades entre ellas. La temperatura, el pH o la adición de aditivos, entre otros, pueden afectar considerablemente a la tasa de deposición [Zhang & Ding, 2016].

Es conocido que el valor de pH tiene influencia en la tasa de crecimiento, dado que a mayor pH mayor tasa de deposición, obteniéndose depósitos rugosos con grandes defectos [Kulyk et al., 2012]. Asimismo, el uso de diferentes aditivos es muy útil durante el proceso de crecimiento debido a un mejor control de la tasa de deposición, lo que mejora la morfología de la capa depositada en términos de recubrimientos compactos y de menor rugosidad [Anik et al., 2014; M'hanni et al., 2017; Oita et al., 1997]. Como solución adicional para evitar la formación de zonas sin recubrimiento, el proceso de catálisis también puede optimizarse aumentando la temperatura y el tiempo de inmersión, para obtener así más zonas susceptibles para que se dé la nucleación de cobre. La velocidad del proceso de deposición también influye en las propiedades mecánicas, como adhesión, dureza o ductilidad, del recubrimiento obtenido.

En las imágenes (d), (e) y (f) de la Figura IV.38 correspondiente al sensor de cobre se pueden observar los aglomerados de grano obtenidos con las condiciones de ensayo descritas. Tal y como ha revelado el análisis mediante difracción de rayos X, el tamaño de grano esperado para el cobre es mayor que para el del níquel (Figura IV.39). Además, en el caso del níquel se observa un crecimiento tipo coliflor, la cual está compuesta a su vez de estructuras tipo dendríticas o placas planas. Una caracterización exhaustiva de la superficie de níquel depositado mediante la técnica autocatalítica fue realizada por Genova et al., 2019, donde se observa y reporta el mismo tipo de crecimiento de tipo flor con espigas. Esta

estructura en espiga para el níquel fue fabricada y utilizada para favorecer la reacción de evolución del hidrógeno (HER, *hydrogen evolution reaction*) en el trabajo de Ogihara et al., 2014, en el contexto de la mejora de componentes para la electrolisis del agua.

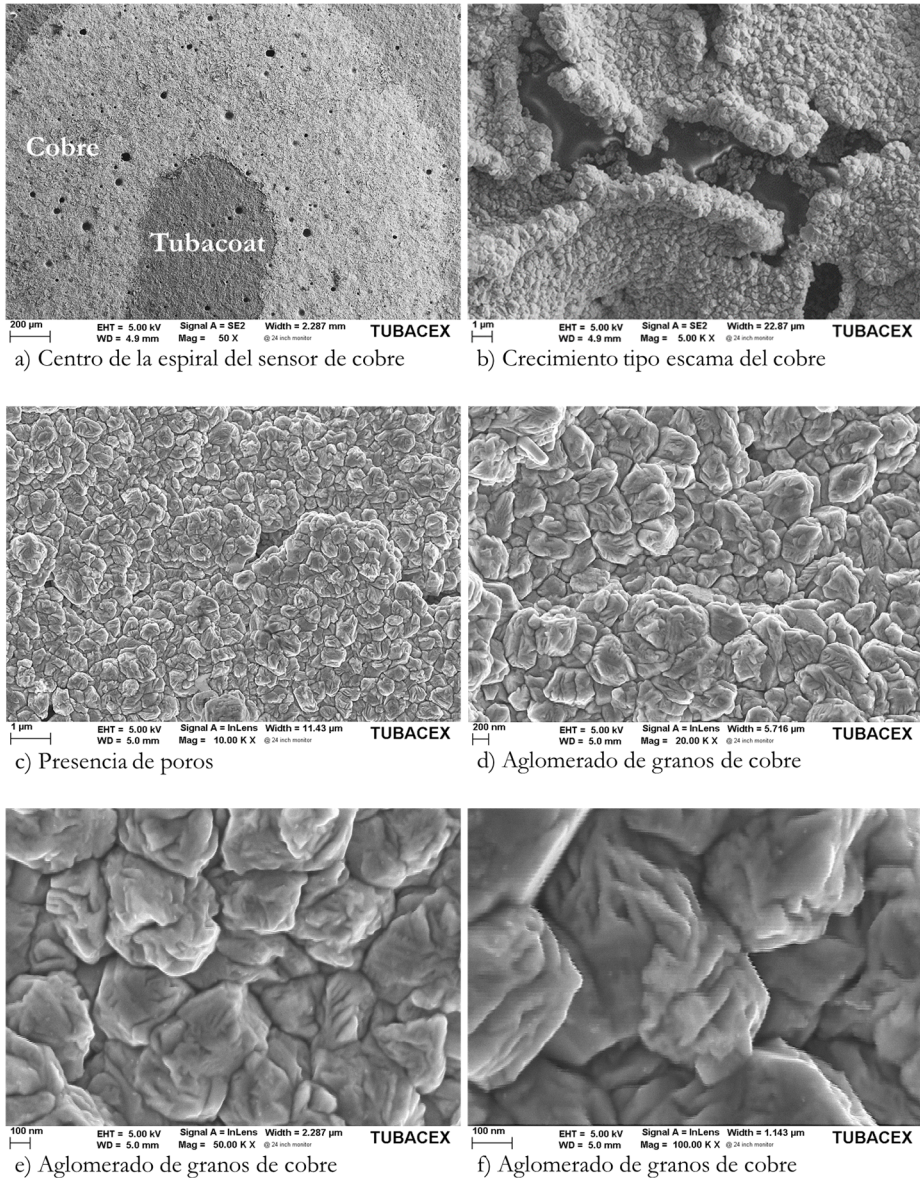


Figura IV.38: Imágenes de SEM de la superficie del sensor de cobre depositado mediante la técnica de revestimiento químico sobre tubo de Tubacoat.

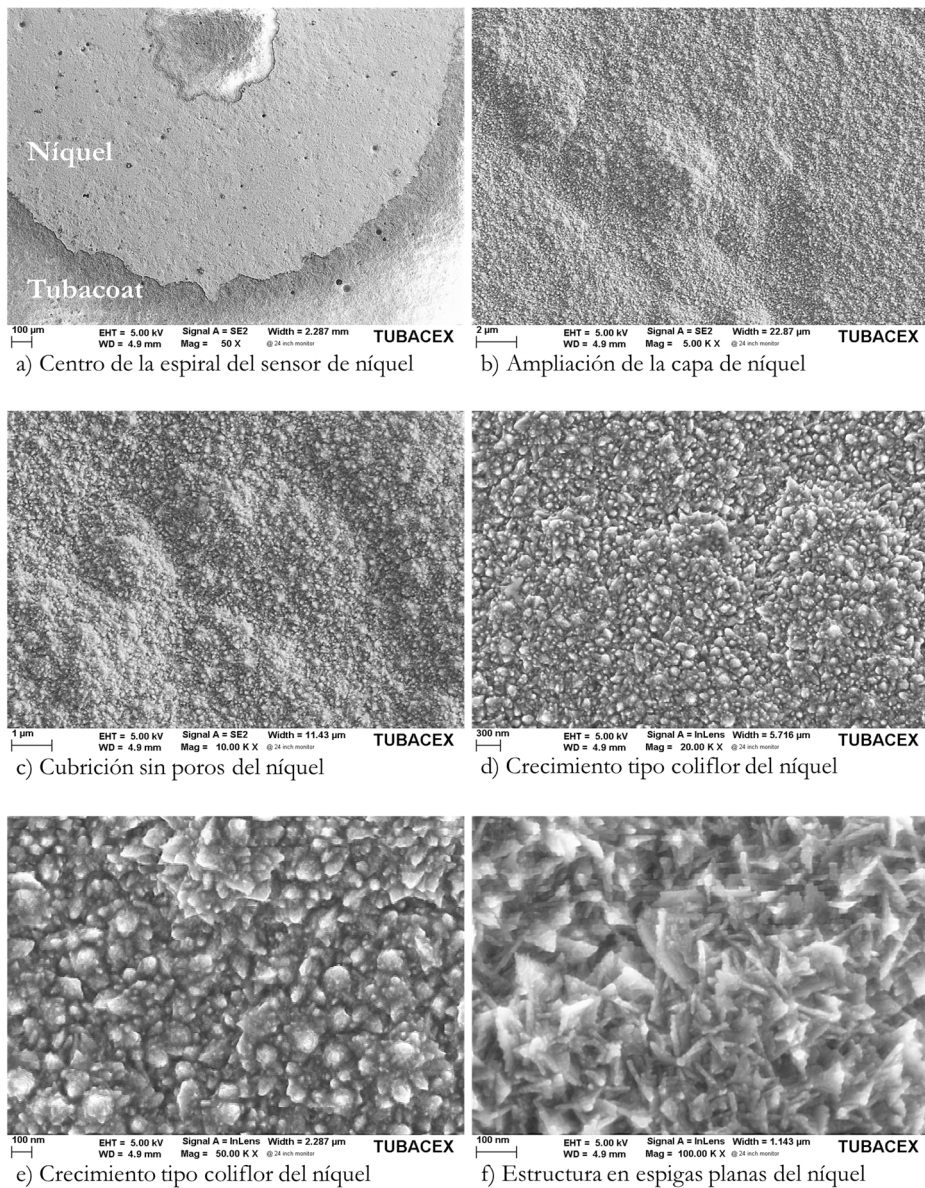


Figura IV.39: Imágenes de SEM de la superficie del sensor de níquel depositado mediante la técnica de revestimiento químico sobre tubo de Tubacoat.

#### IV.4 Conexión de los terminales

A continuación, se expondrán las diferentes técnicas llevadas a cabo para la conexión entre los terminales y el equipo de medición. El autor de este trabajo es consciente de que existirán técnicas más avanzadas y adecuadas a las presentadas aquí, sin embargo, al no ser este punto crítico para la tesis, los esfuerzos se han desviado a otras partes del desarrollo.

Generalmente, la conexión de los sensores se realiza a través de cables conductores que unen el componente electrónico con el equipamiento de medición. Durante la etapa de diseño del sensor de este trabajo se ha previsto la necesidad de crear un área para realizar dicha conexión de los cables a través de los cuales circulara la corriente eléctrica. En este trabajo se ha hecho uso de cables de cobre recubiertos de níquel (AlphaWire, AWM STYLE 11540, 300°C, 600V), cuya conexión al multímetro se ha realizado mediante pinzas tipo cocodrilo. Se ha apostado por este tipo de conectores dada su rapidez para cambiar entre distintos sensores.

Para la conexión entre estos cables y el sensor se han estudiado diferentes estrategias. Por un lado, están las conexiones no permanentes, que garantizan la unión sin alterar la superficie del sensor y con los que se consigue reutilizar los cables. Al estar trabajando con geometrías tubulares, se requiere de abrazaderas (eléctricamente aislante y que soporten las condiciones de trabajo) para que mantengan el contacto entre los cables y los terminales (Figura IV.40).

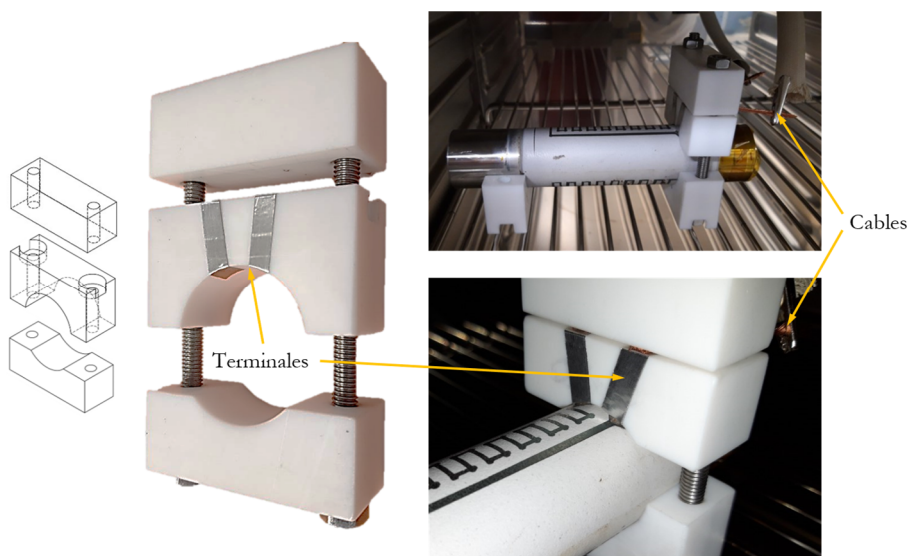


Figura IV.40. Conexiones no permanentes por presión.

Por otro lado, están las conexiones permanentes con las que se consiguen uniones más efectivas (unión metal-metal) y compactas (desde el punto de vista geométrico). Una soldadura entre los dos componentes metálicos es una solución de gran robustez. En este trabajo se realizó una primera tentativa de soldadura mediante una aleación metálica ( $\text{Pb93Sn5Ag2}$ , del proveedor FELDER GMBH Löttechnik) cuya temperatura de fusión ( $298\text{ }^\circ\text{C}$ ) era mayor que la temperatura máxima de trabajo ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, en este caso hay que tener en cuenta los fenómenos de oxidación que puede sufrir el circuito sensor a causa del calor generado durante la soldadura, tal y como se ha observado en este trabajo.

Otro tipo de soldadura es la que se consigue con pastas del tipo epoxi conductores, generalmente de dos componentes (base y endurecedor) que se mezclan y que con el pertinente proceso de curado (ya sea por temperatura o por luz ultravioleta) se obtiene una unión firme, siendo éste un procedimiento muy habitual en electrónica y fabricación de PCBs.

Tras haber estudiado las tres técnicas descritas, esta última ha sido la opción escogida en este trabajo para realizar la conexión de la mayoría de los sensores, obteniendo soluciones muy robustas y resistentes, capaces de soportar las condiciones de trabajo. Un ejemplo de estas uniones se presenta en la Figura IV.41.

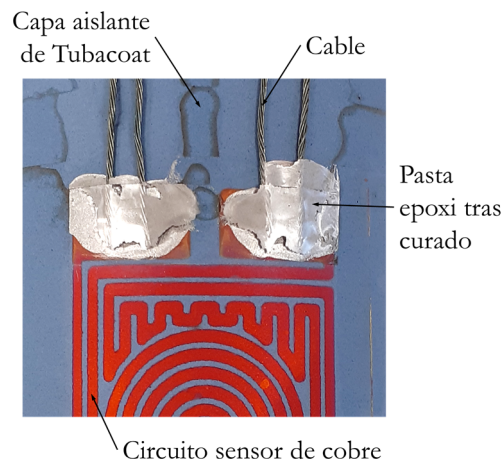


Figura IV.41. Circuito de cobre con las soldaduras de los cables a los terminales mediante pasta epoxi.

La pasta conductora epoxi utilizada para alta temperatura (con resistencia a una temperatura máxima de  $316\text{ }^\circ\text{C}$ ) ha sido G6E-HTC High Temperature Nanocarbon (Figura IV.42), basado en una solución bicomponente que ha requerido de un curado de 2 horas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener una solución estable.



Figura IV.42. Pasta conductora epoxi para alta temperatura G6E-HTC.

## IV.5 Respuesta eléctrica

Una vez depositada la capa sensora, y tras haber realizado la conexión de los terminales, se ha procedido a la caracterización eléctrica de la misma con el objetivo de obtener la relación que presentan los materiales entre los cambios de temperatura y resistencia bajo las condiciones de trabajo definidas al comienzo de la tesis, y así poder comparar comportamientos tanto de los materiales como de las técnicas utilizadas para su síntesis. Esta caracterización se ha realizado previa la protección de los circuitos sensores. Los nombres de las muestras que se incluyen en este apartado se han recogido en la Tabla IV.7.

Tabla IV.7. Nomenclatura de las muestras caracterizadas eléctricamente previa la deposición de la capa protectora.

Nombre muestra	Capa aislante	Capa sensora	
		Material	Técnica
TC_CuMS1	Tubacoat	Cobre	<i>Magnetron sputtering</i>
TC_NiMS1	Tubacoat	Níquel	<i>Magnetron sputtering</i>
TC_AIMS1	Tubacoat	Aluminio	<i>Magnetron sputtering</i>
TC_CuEL1	Tubacoat	Cobre	<i>Electroless</i>
TC_NiEL1	Tubacoat	Níquel	<i>Electroless</i>

Esta caracterización eléctrica se ha llevado a cabo mediante el banco de ensayos presentado en el capítulo II.3 (página 90), el cual es capaz de registrar, tanto en estado transitorio como en estado estacionario, la resistencia eléctrica del circuito en diferentes puntos mientras es calentado desde los 25 °C (o temperatura ambiente en el momento de la caracterización) hasta 250 °C. Este límite superior puede variar en cada caso, puesto que el parámetro controlado ha sido la temperatura en el interior del casquillo y no la temperatura en superficie.

A modo de nomenclatura para las figuras de la respuesta eléctrica se seguirán las siguientes reglas:

- Los valores transitorios del proceso de calentamiento se indicarán por un gradiente de color que va del amarillo al granate.
- Cada punto estacionario corresponderá al valor medio de 10 minutos de datos adquiridos.
- Asimismo, se mostrará el intervalo de confianza del 95% para estos puntos estacionarios (de la media de los datos) en el caso de la resistencia eléctrica. Dado que, en la mayoría de los intervalos de confianza, los valores son pequeños comparados con la variación de resistencia en el rango de temperatura medido, se ha incrementado cien veces su valor para facilitar la visualización.

### IV.5.1 PVD-MS

En la Figura IV.43 se muestra la curva característica de la muestra TC\_CuMS1 con la capa sensora de cobre depositada por *magnetron sputtering*. Además, se incluye una imagen de dicha muestra. Durante el ensayo de caracterización eléctrica se han registrado los valores de resistencia eléctrica en cuatro puntos estacionarios de temperatura, identificándose para el cuarto punto (a 243 °C) la mayor inestabilidad de la resistencia eléctrica.



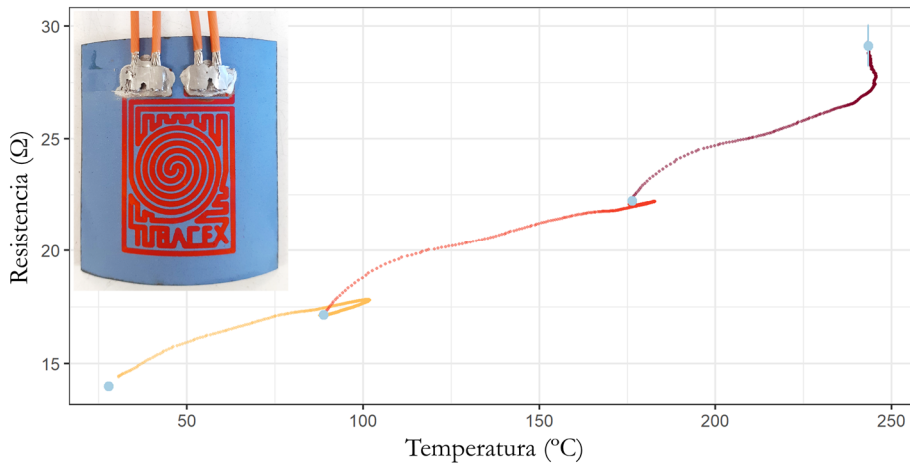


Figura IV.43. Respuesta eléctrica del sensor TC\_CuMS1 de cobre sin proteger, depositado por *magnetron sputtering*.

De su respuesta eléctrica se destaca la linealidad por debajo de los 200 °C, dando el modelo lineal de los tres primeros puntos estacionarios (Tabla IV.8, Modelo lineal 1) un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,999. En el cuarto punto estacionario, a 243 °C sobre la superficie del tubo, la resistencia aumenta para una temperatura constante, cayendo el valor de  $R^2$  hasta 0,975 y aumentando el error de los coeficientes de las regresiones (Tabla IV.8, Modelo lineal 2). Según el primer modelo lineal, el de los tres primeros puntos, el valor de la resistencia a 243 °C debería ser de 25,9 Ω. Sin embargo, en este caso, tras 20 minutos de medida se ha registrado un valor de 29,1 Ω. Esto podría implicar que se dan fenómenos de oxidación o deterioro de la capa que aumentan su resistencia, dado que el óxido formado sería menos conductor que el metal en estado puro. De ser así se tornaría necesaria una capa protectora para el cobre.

Tabla IV.8. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC\_CuMS1. Modelo lineal 1: correspondiente a los tres primeros puntos estacionarios. Modelo lineal 2: teniendo en cuenta los cuatro puntos estacionarios.

$y = A * x + B$					
Modelo	A	error A	B	error B	$R^2$
Modelo lineal 1	0,0557	0,0019	12,36	0,21	0,999
Modelo lineal 2	0,069	0,008	11,4	1,2	0,975

En cuanto a la respuesta de la capa sensora TC\_NiMS1 de níquel (Figura IV.44) se destaca la rápida respuesta de la resistencia eléctrica a los cambios de

temperatura para las dos medidas consecutivas realizadas (curvas M0' y M1'), al coincidir la respuesta transitoria de cada uno de los calentamientos (en color gradiente del amarillo al granate) con el ajuste cuadrático (con guiones discontinuos). Sin embargo, no se ha obtenido buena repetitividad en los dos ensayos. Esto puede deberse a la degradación que sufre el material a elevadas temperaturas, lo que incrementa la resistencia inicial (a temperatura ambiente) tras cada ensayo consecutivo (912,5  $\Omega$  en M0', frente a 955,9 en M1').

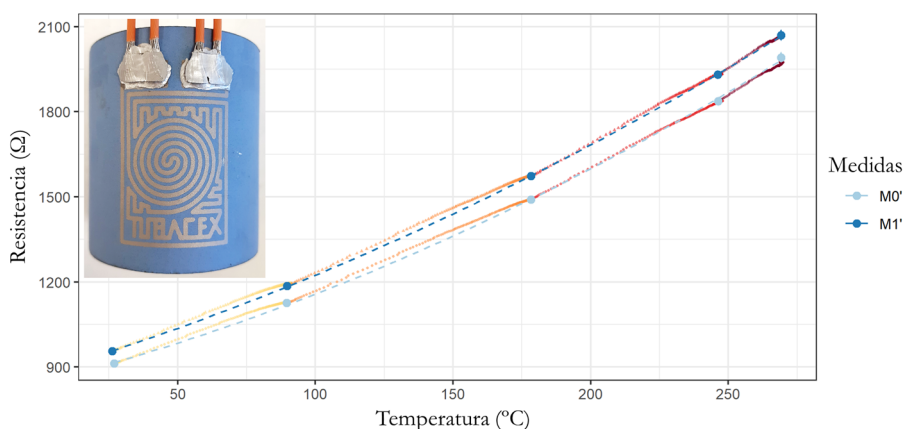


Figura IV.44. Respuesta eléctrica del sensor TC\_NiMS1 de níquel sin proteger, siendo M0' y M1' dos ensayos o medidas consecutivas.

También se comprueba el comportamiento cuadrático de este material sobre las dos medidas realizadas, dando el valor de  $R^2$  para los ajustes mayor de 0,999. La dependencia cuadrática de la resistencia eléctrica con la temperatura se da en el rango en el que este material mantiene las propiedades ferromagnéticas [Silber, 2018], es decir, por debajo de la temperatura de Curie ( $T_c$ ), que en este caso se encuentra en torno a 360 °C a 1 atmósfera. Los parámetros de los ajustes cuadráticos se recogen en la Tabla IV.9.

Tabla IV.9. Parámetros de las regresiones cuadráticas de las medidas M0' y M1' del sensor TC\_NiMS1.

$y = A * x^2 + B * x + C$							
Medida	A	error A	B	error B	C	error C	R2
M0'	0,0065	0,0009	2,5	0,3	844	17	0,999
M1'	0,0056	0,0003	2,91	0,09	877	5	1

Tras observar el comportamiento eléctrico del cobre y el níquel como materiales puros, se ha decidido no exponer la aleación de cobre/níquel a altas temperaturas sin previamente haberlo protegido, dado que no se espera obtener información adicional de provecho o interés.

Finalmente, el aluminio presenta un rango de temperaturas menor, como se puede ver en la Figura IV.45. Por encima de los 150 °C la resistencia del aluminio comienza a aumentar considerablemente, registrándose valores de varios cientos de ohmios a 200 °C, pudiendo deberse a fenómenos de deterioro o degradación de la capa. Sin embargo, parece que esto no afecta al sensor, dado que la resistencia inicial vuelve a valores normales tras el primer ensayo. Aun así, es necesario protegerlo para crear así una barrera frente a la oxidación.

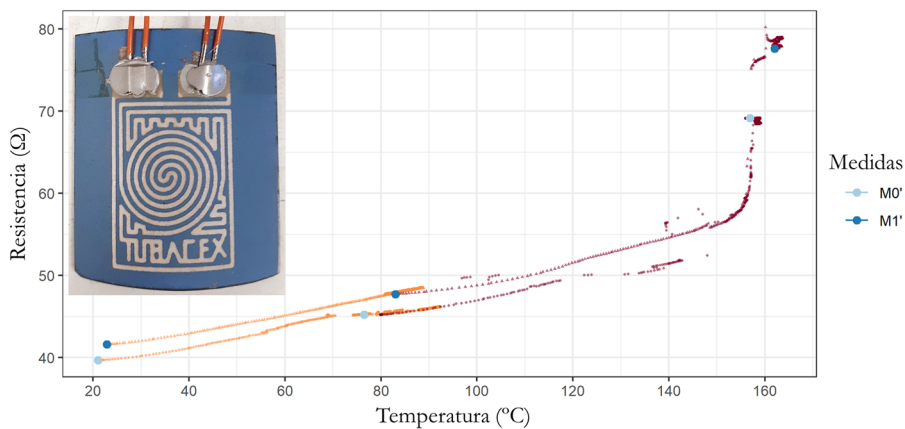


Figura IV.45. Respuesta eléctrica del sensor TC\_ALMS1 de aluminio sin proteger, siendo M0' y M1' dos ensayos o medidas consecutivas.

### IV.5.2 Electroless

Continuando con la muestra TC\_CuEL1, con el cobre depositado por electroless, en la Figura IV.46 se grafica su respuesta eléctrica en las dos medidas realizadas (M1 y M2). Se observan fluctuaciones en la medida de la resistencia durante los calentamientos de los que se desconoce su origen. Cabe recordar que esta capa de cobre en realidad es multicomponente como consecuencia del procesos de síntesis (proceso autocatalítico), y en este trabajo no se ha investigado la influencia que la presencia de los precursores puede tener en la respuesta eléctrica. No obstante, se observa un comportamiento similar al sensor basado en el cobre por *magnetron sputtering*, dado que a partir de los 200°C se observa el aumento de la resistencia

eléctrica, muy probablemente causado por fenómenos de oxidación que derivan en el deterioro del sensor. Esto incluso se aprecia visualmente en el sensor, dado que de presentar un color cobre uniforme inicial, se obtienen tonalidades amarillentas y anaranjadas.

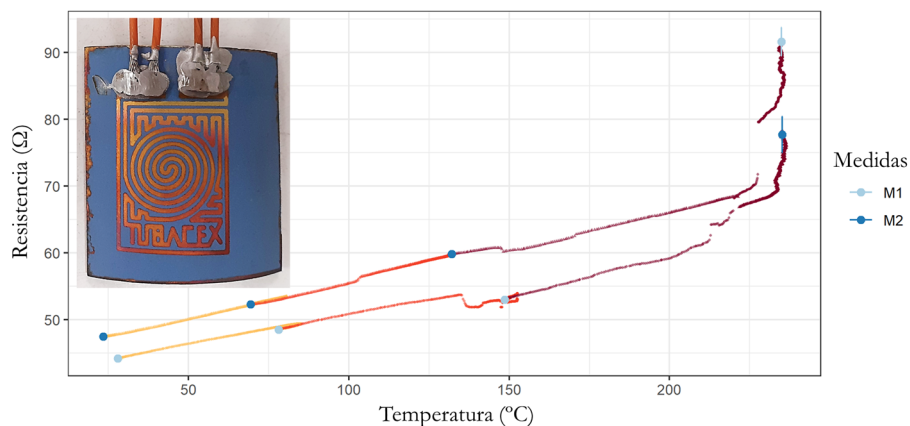


Figura IV.46. Respuesta eléctrica del sensor TC\_CuEL1 de cobre sin proteger, depositado por *electroless*, siendo M1 y M2 dos ensayos o medidas consecutivas.

Para las dos medidas se ha realizado el ajuste lineal desde temperatura ambiente hasta los 150 °C, recogiendo los parámetros de estos ajustes en la Tabla IV.10. Los coeficientes de  $R^2$  para el ajuste lineal utilizando los tres primeros puntos estacionarios de las medidas M1 y M2 son de 0,993 y de 0,999.

Tabla IV.10. Parámetros de las regresiones lineales de las medidas M1 y M2 del sensor TC\_CuEL1, realizadas con los tres primeros puntos estacionarios (por debajo de 150 °C).

$y = A * x + B$					
Medida	A	error A	B	error B	$R^2$
M1 (< 150°C)	0,073	0,006	42,4	0,6	0,993
M2 (< 150°C)	0,114	0,004	44,6	0,4	0,999

La resistencia eléctrica a temperatura ambiente de la segunda medida (punto inicial azul oscuro, Figura IV.46) es 3,27 Ω superior a la primera (44,17 Ω frente a 47,44 Ω), puesto que tras la primera medida el recubrimiento de cobre ha sufrido

modificaciones estructurales, ya sea por la reordenación microestructural del material o por el deterioro causado fenómenos de oxidación a temperaturas por encima de los 200 °C.

Por su parte, la capa sensora de níquel TC\_NiEL1 depositada por métodos autocatalíticos se presenta en la Figura IV.47. A este circuito en particular no se han soldado cables dado que se ha querido llevar al límite el estudio de la repetitividad del sensor. Para ello se han colocado sobre los terminales los cuatro cables, garantizando el contacto mediante el uso de cinta de Kapton. Con esta configuración se han realizado las tres medidas consecutivas M1, M2 y M3. En ellas, la temperatura máxima se ha ido incrementando de manera consecutiva, hasta llegar a los 250 °C en la tercera medida.

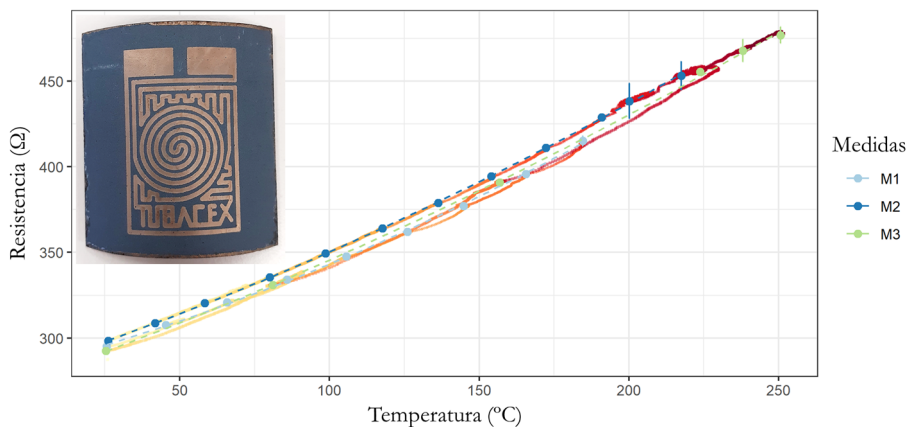


Figura IV.47. Respuesta eléctrica del sensor TC\_NiEL1 de níquel sin proteger, depositado por *electroless*, siendo M1, M2 y M3 tres ensayos o medidas consecutivas.

El circuito presenta una respuesta cuadrática en todo el rango de medida ( $R^2 = 0,999$  en M1, M2 y M3). Las medidas en transitorio (color en gradiente) coinciden con estos ajustes cuadráticos de los puntos estacionarios calculados, indicando la rápida respuesta de la capa sensora. Los parámetros de los ajustes cuadráticos de las medidas se recogen en la Tabla IV.11.

Tabla IV.11. Parámetros de las regresiones cuadráticas de las medidas M1, M2 y M3 del sensor TC\_NiEL1.

$y = A * x^2 + B * x + C$							
Medida	A	error A	B	error B	C	error C	R2
M1	0,00128	0,00016	0,47	0,03	283,2	1,6	0,999
M2	0,00097	$6 * 10^{-5}$	0,577	0,015	282,9	0,8	0,999
M3	0,00077	0,00019	0,62	0,06	276	3	0,999

Analizando más a fondo las curvas de la Figura IV.47, en los puntos estacionarios calculados de los valores de resistencia eléctrica a partir de los 200 °C para la segunda (M2) y tercera (M3) medida, se observa un aumento en el intervalo de confianza con respecto a los puntos anteriores. Su origen puede ser debido a efectos de acomodación del material, dado que no se aprecian efectos o fenómenos debidos a degradación del sensor. De hecho, los resultados demuestran la gran repetitividad del sensor de níquel (comparando los parámetros de los ajustes) bajo las condiciones de ensayo, indicando que no requeriría de capa protectora para las condiciones de ensayo.

#### IV.5.2.1 Cambios estructurales

Una de las diferencias de los procesos de síntesis para las capas obtenidas por PVD y *electroless*, es el rango de temperatura con el que se puede trabajar durante el crecimiento: mientras que en la cámara de vacío de un sistema PVD es posible aplicar elevadas temperaturas durante el crecimiento (varios cientos de grados), los baños químicos tienen una limitación de temperatura máxima a partir de la cual se da su degradación (por encima de los 100 °C). Por tanto, los recubrimientos obtenidos por *electroless* tienen la posibilidad de modificar o alterar su estructura a posteriori por la influencia de la temperatura, siendo menos estable su respuesta eléctrica, tal y como se ha comentado previamente.

Como durante los ensayos de caracterización eléctrica se ha llevado la capa sensora obtenida por *electroless* (o métodos autocatalíticos) a temperaturas de trabajo superiores a las temperaturas de síntesis, es de esperar que las capas tanto de cobre como níquel hayan sufrido modificaciones estructurales. Por eso se han analizado mediante microscopia electrónica las superficies de ambas antes y después de estos ensayos.

Además de detectarse cantidades de oxígeno de entre un 20% y un 25% en la superficie del cobre tras el ensayo, las imágenes de SEM de la Figura IV.48 muestran la relajación estructural de la capa de cobre. Se aprecia como los copos de cobre que forman el recubrimiento se han unido entre ellos, disminuyendo en cierto grado la cantidad de poros o cavidades presentes en el sensor. Los granos de cobre que se apreciaban tras la deposición también se han unido entre ellos, de manera que forman una estructura más cohesionada.

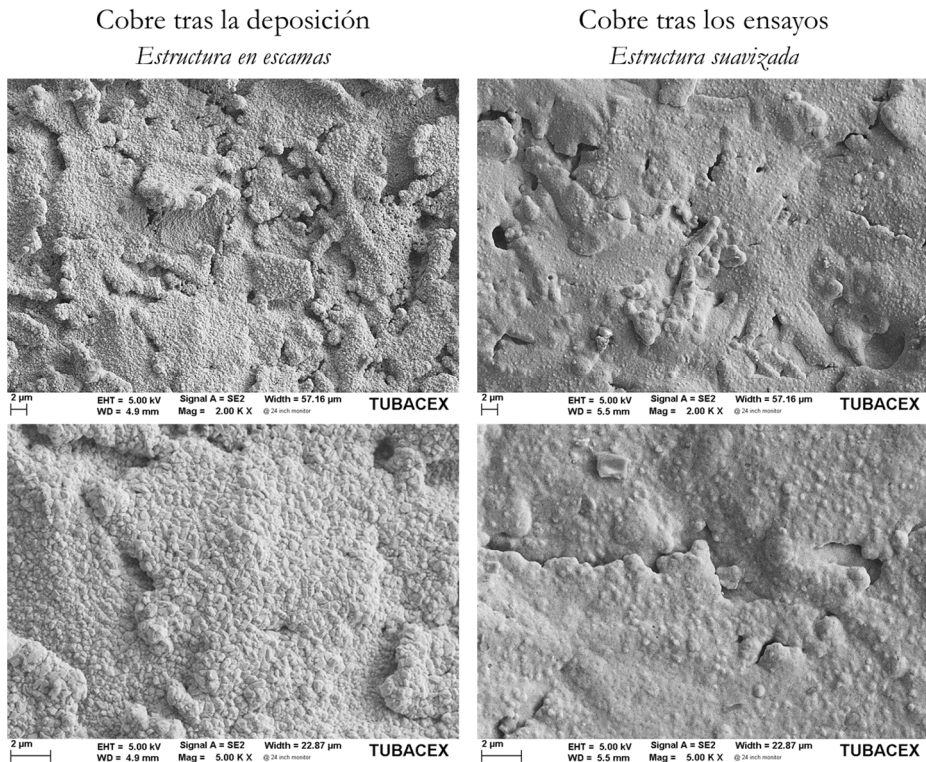


Figura IV.48. Imágenes de SEM de la superficie del sensor TC\_CuEL1 de cobre (*electroless*) antes y después de los ensayos de caracterización eléctrica.

Dado que el sensor de níquel no presentaba poros o defectos originalmente, no se han visto cambios estructurales significativos en ese sentido. Sin embargo, tal y como se observa en la Figura IV.49, la estructura en espiga original ha evolucionado a una estructura más suavizada. Es decir, gracias al efecto del tratamiento térmico se han relajado las tensiones residuales presentes en el recubrimiento. El trabajo de Arai et al., 2010 reporta el efecto de un tratamiento

térmico a 400 °C en la morfología de la estructura en espiga, observando un cambio similar pero más acusado que en la Figura IV.49 por estar expuesto el recubrimiento a una mayor temperatura.

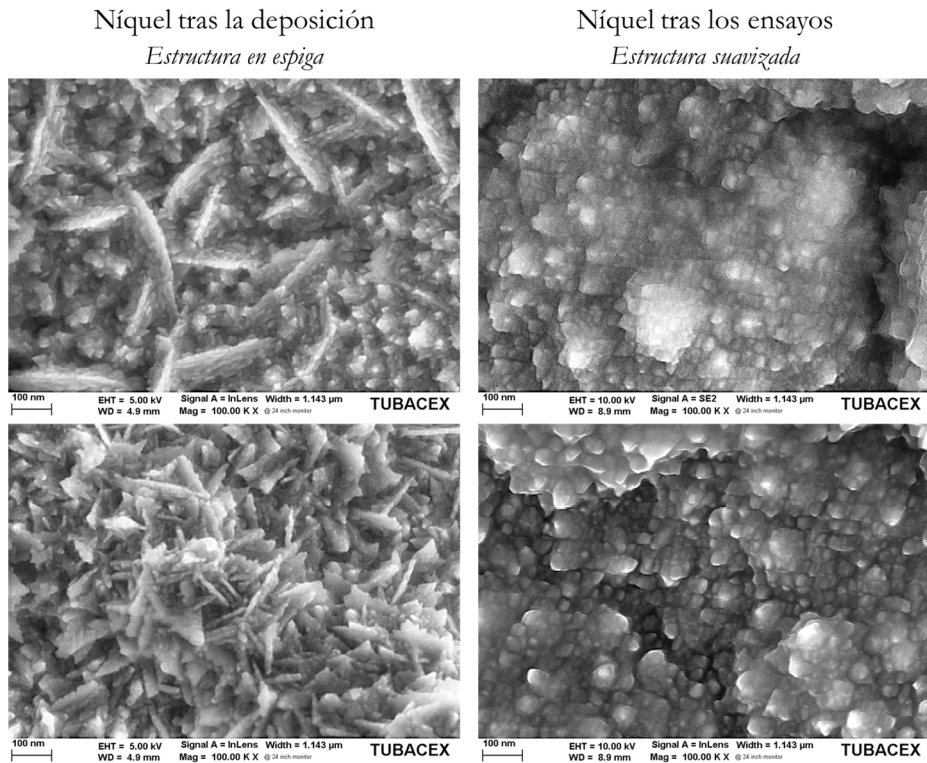


Figura IV.49 Imágenes de SEM de la superficie del sensor TC\_NiEL1 de níquel (*electroless*) antes y después de los ensayos de caracterización eléctrica.

## IV.6 Conclusiones

En este capítulo se han recogido el trabajo realizado para la obtención de una capa sensora (metálica) aplicada sobre el material aislante eléctrico seleccionado en el capítulo previo (Tubacoat) así como la caracterización microestructural que presentan. Por último, una vez obtenidos los sensores (sin protección adicional) éstos han sido caracterizados exponiéndolos a temperaturas de 250 °C en el banco de ensayos.



Para la generación de la geometría del sensor, se han estudiado diferentes métodos de transferencia del motivo del patrón sobre la superficie del tubo. Tras realizar pruebas preliminares con máscaras rígidas y flexibles, se han investigado los procesos de transferencia de tinta directa, así como métodos térmicos y químicos. El uso de procesos fotolitográficos, adaptados a la superficie tubular, ha supuesto una mejora significativa en términos de ratio de éxito a la hora de transferir el motivo y de la definición del circuito obtenido.

Adicionalmente, se han validado las dos tecnologías escogidas para la síntesis del circuito sensor: *magnetron sputtering* y *electroless*. Ambas han requerido de una puesta a punto de los parámetros de síntesis y condiciones de trabajo:

- Para el caso de *magnetron sputtering* se ha estudiado el efecto de la temperatura, durante y después de la síntesis de la capa metálica en su microestructura. Los materiales depositados mediante esta técnica han sido cobre, níquel, aluminio, y una aleación de cobre y níquel (relación 40/60 en peso atómico, respectivamente).
- En cuanto al *electroless*, se han llevado a cabo el conjunto de pasos o etapas (funcionalización, catálisis y deposición del metal) de cara a obtener capas de cobre y níquel. Para ello, se ha adaptado el proceso a la tipología de muestra (teja de Tubacoat) utilizada como sustrato.

Finalmente, de la caracterización eléctrica realizada se han extraído varias conclusiones. Por un lado, para el caso de cobre y aluminio, tanto por *magnetron sputtering* como por *electroless* (para el caso del cobre) se destaca el comportamiento lineal de la respuesta eléctrica hasta un valor umbral de temperatura, tras el cual la resistencia eléctrica aumenta considerablemente, percibiéndose en la superficie del cobre daños por oxidación. Esta fenomenología sugiere la necesidad de disponer una capa protectora sobre el sistema para poder utilizar estos materiales como capa sensora.

Por otro lado, en el caso de níquel, se ha observado una respuesta cuadrática (depositados por ambas técnicas). No obstante, en el caso del níquel depositado por *magnetron sputtering* existe un incremento en la respuesta eléctrica que puede asociarse con una degradación a alta temperatura. Al igual que con los materiales previos, también sería conveniente la aplicación de una capa protectora que evitase el deterioro de la capa sensora. Por el contrario, el circuito de níquel obtenido por *electroless* ha presentado una respuesta eléctrica estable y con gran repetitividad en las condiciones de trabajo evidenciando la posibilidad de prescindir de una capa protectora, lo que significaría una importante ventaja competitiva.

---

## IV.7 Bibliografia

### A

Anik, T., EL Haloui, A., Ebn Touhami, M., Touri, R., Larhzil, H., Sfaira, M., & Mcharfi, M. (2014). Influence of N-N dimethyl formamide on electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent. *Surface and Coatings Technology*, 245, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.026>

Arai, S., Kobayashi, M., Yamamoto, T., & Endo, M. (2010). Pure-Nickel-Coated Multiwalled Carbon Nanotubes Prepared by Electroless Deposition. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(12), D94. <https://doi.org/10.1149/1.3489535>

### C

Çakır, O. (2008). Chemical etching of aluminium. *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1–3), 337–340. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.08.012>

Calvarese, M., Meyer-Zedler, T., Schmitt, M., Guntinas-Lichius, O., & Popp, J. (2023). Recent developments and advances of femtosecond laser ablation: Towards image-guided microsurgery probes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 117250. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117250>

Chen, W. J., & Lai, T.-Y. (2022). Effectiveness of tungsten addition on the performance of electroplated nickel diffusion barriers for copper metallization on textured silicon. *Thin Solid Films*, 746, 139122. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139122>

Conte, N. (2022, December 26). *Visualizing the Metals you can Buy with \$1,000*. Elements. <https://elements.visualcapitalist.com/visualizing-the-metals-you-can-buy-with-1000/>

Cui, X., Hutt, D. A., & Conway, P. P. (2012). Evolution of microstructure and electrical conductivity of electroless copper deposits on a glass substrate. *Thin Solid Films*, 520(19), 6095–6099. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.068>

### G

Genova, V., Paglia, L., Marra, F., Bartuli, C., & Pulci, G. (2019). Pure thick nickel coating obtained by electroless plating: Surface characterization and wetting properties. *Surface and Coatings Technology*, 357, 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.049>

### H

He, S., Mench, M. M., & Tadigadapa, S. (2006). Thin film temperature sensor for real-time measurement of electrolyte

temperature in a polymer electrolyte fuel cell. *Sensors and Actuators A: Physical*, 125(2), 170–177.

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.05.021>

Herrero, D., Bikarregi, A., Brizuela, M., & Domínguez, S. (2021). *Pipe with resistance temperature detection sensor* (Patent WO2021130328A1).

Ho, C. Y., Ackerman, M. W., Wu, K. Y., Havill, T. N., Bogaard, R. H., Matula, R. A., Oh, S. G., & James, H. M. (1981). *Electrical resistivity of ten selected binary alloy systems* (p. 449). CINDAS-Center for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis.

## I

Ibrahim, D. (2002). Chapter 4—RTD Temperature Sensors. In D. Ibrahim (Ed.), *Microcontroller Based Temperature Monitoring and Control* (pp. 87–106). Newnes. <https://doi.org/10.1016/B978-075065556-9/50004-9>

## K

Kim, S.-Y., Kim, J.-D., Kim, Y.-S., Song, H.-J., & Park, C.-Y. (2015). Resistance Temperature Detector Sensor with a Copper Pattern on the Printed Circuit Board. *International Journal of Control and Automation*, 8(8), 67–74. <https://doi.org/10.14257/ijca.2015.8.8.08>

Kinnear, K., & Lu, F. (1998, June 15). Design, calibration and testing of transient

thin film heat transfer gauges. *20th AIAA Advanced Measurement and Ground Testing Technology Conference*. 20th AIAA Advanced Measurement and Ground Testing Technology Conference, Albuquerque, NM, U.S.A.

<https://doi.org/10.2514/6.1998-2504>

Kobayashi, Y., & Ishii, Y. (2013). Electroless Deposited Gold Nanoparticles on Glass Plates as Sensors for Measuring the Dielectric Constant of Solutions. *Journal of Nanoparticles*, 2013, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2013/841582>

Kulyk, N., Cherevko, S., & Chung, C.-H. (2012). Copper electroless plating in weakly alkaline electrolytes using DMAB as a reducing agent for metallization on polymer films. *Electrochimica Acta*, 59, 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.053>

## L

Liu, W. L., Chen, W. J., Tsai, T. K., Hsieh, S. H., & Liu, C. M. (2006). Effect of tin-doped indium oxide film thickness on the diffusion barrier between silicon and copper. *Thin Solid Films*, 515(4), 2387–2392. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.042>

## M

Marks, M. R., Cheong, K. Y., & Hassan, Z. (2022). A review of laser ablation and dicing of Si wafers. *Precision Engineering*, 73, 377–408.

<https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2021.10.001>

Martinez-Quijada, J., Caverhill-Godkewitsch, S., Reynolds, M., Gutierrez-Rivera, L., Johnstone, R. W., Elliott, D. G., Sameoto, D., & Backhouse, C. J. (2013). Fabrication and characterization of aluminum thin film heaters and temperature sensors on a photopolymer for lab-on-chip systems. *Sensors and Actuators A: Physical*, *193*, 170–181.

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.01.035>

Mehmood, Z., Mansoor, M., Haneef, I., Ali, S. Z., & Udrea, F. (2018). Evaluation of thin film p-type single crystal silicon for use as a CMOS Resistance Temperature Detector (RTD). *Sensors and Actuators A: Physical*, *283*, 159–168.

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.09.062>

M'hanni, N., Galai, M., Anik, T., Ebn Touhami, M., Rifi, E. H., Asfari, Z., & Tourir, R. (2017). Influence of additives selected calix[4]arenes on electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent. *Surface and Coatings Technology*, *310*, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.042>

Mitrašinovi, A. (2010). *Characterization of the Cu-Si System and Utilization of Metallurgical Techniques in Silicon Refining for Solar Cell Applications*. 231.

Muraliraja, R., Anthoni Sagaya Selvan, R., Selvakumar, A., Franco, M., Tamilarasan, T. R., Sanjith, U., Sha, W., & Sudagar, J. (2023).

A review of electroless coatings on non-metals: Bath conditions, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, *960*, 170723. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170723>

Muth, J. T., Vogt, D. M., Truby, R. L., Mengüç, Y., Kolesky, D. B., Wood, R. J., & Lewis, J. A. (2014). Embedded 3D Printing of Strain Sensors within Highly Stretchable Elastomers. *Advanced Materials*, *26*(36), 6307–6312.

<https://doi.org/10.1002/adma.201400334>

## O

Ogihara, H., Fujii, M., & Saji, T. (2014). Hydrogen evolution reaction (HER) over electroless-deposited nickel nanospikes arrays. *RSC Adv.*, *4*(102), 58660–58663. <https://doi.org/10.1039/C4RA11646A>

Oita, M., Matsuoka, M., & Iwakura, C. (1997). Deposition rate and morphology of electroless copper film from solutions containing 2,2'-dipyridyl. *Electrochimica Acta*, *42*(9), 1435–1440. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00367-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00367-2)

## P

Peters, G. (2023, March 13). *With confidence in the nickel market so low, what's next? Fastener + Fixing* Magazine. <https://www.fastenerandfixing.com/insight>

/with-confidence-in-the-nickel-market-so-low-what-s-next/

PR Electronics. (n.d.). *RTD temperature sensors—The fundamentals*. Retrieved 10 August 2023, from <https://www.prelectronics.com/the-fundamentals-of-rtd-temperature-sensors/>

## S

Seong, H., Kim, S.-C., Choi, D. J., Lee, J.-Y., Ko, Y.-J., Yoon, S., Seo, M., & Kim, Y.-H. (2016). Effects of Bath Composition on the Adhesion Characteristics of Electroless Cu Layers on Epoxy-Based Polymer Substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, *163*(6), D250–D255. <https://doi.org/10.1149/2.0721606jes>

Silber, R. E. (2018). *Electrical resistivity of nickel, iron and iron-silicon alloy melts at high pressure with implications for the thermal conductivity of the Earth's core*.

Stankevič, V., & Šimkevičius, Č. (1998). Application of aluminum films as temperature sensors for the compensation of output thermal shift of silicon piezoresistive pressure sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, *71*(3), 161–166. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(98\)00178-2](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00178-2)

## T

Turkani, V. S., Maddipatla, D., Narakathu, B. B., Altay, B. N., Fleming, D., Bazuin, B. J., &

Atashbar, M. Z. (2020). A Screen-Printed Nickel Based Resistance Temperature Detector (RTD) on Thin Ceramic Substrate. *2020 IEEE International Conference on Electro Information Technology (EIT)*, 577–580.

## W

Wang, J., & Yu, J. (2015). Multifunctional Platform with CMOS-Compatible Tungsten Microhotplate for Pirani, Temperature, and Gas Sensor. *Micromachines*, *6*(11), 1597–1605. <https://doi.org/10.3390/mi6111443>

## X

Xu, R., Wang, W., Sun, J., Wang, Y., Wang, C., Ding, X., Ma, Z., Mao, Y., & Yu, D. (2019). A flexible, conductive and simple pressure sensor prepared by electroless silver plated polyester fabric. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *578*, 123554. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.096>

Xu, Y., Wu, X., Guo, X., Kong, B., Zhang, M., Qian, X., Mi, S., & Sun, W. (2017). The Boom in 3D-Printed Sensor Technology. *Sensors*, *17*(5), 1166. <https://doi.org/10.3390/s17051166>

## Z

Zhang, C., Kanta, A.-F., Yin, H., Boudiba, A., D'Haen, J., Olivier, M.-G., & Debligny, M. (2013). H2 sensors based on WO3 thin

films activated by platinum nanoparticles synthesized by electroless process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(6), 2929–2935.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.017>

Zhang, W., & Ding, D. (2016). Electroless Copper Plating on Liquid Crystal Polymer Films Using Dimethylamine Borane as Reducing Agent. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 63(2), 222–228.  
<https://doi.org/10.1002/jccs.201500412>

## V. Desarrollo de la capa protectora

---

---

### V.1 Introducción

Como se ha visto en los resultados de las respuestas eléctricas de los circuitos sensores de este trabajo, a partir de cierta temperatura la medida de la resistencia no es estable, produciéndose para la mayoría una degradación de la capa metálica visible al ojo humano. El único caso en el que no se da tal degradación es el sensor de níquel fabricado por *electroless*, razón por la cual no es necesaria aplicar una capa protectora para el estudio de su respuesta eléctrica.

Para el resto de los materiales sensores y técnicas de los que se ha estudiado su comportamiento eléctrico, se han protegido con una cerámica a modo de barrera frente a la oxidación y el deterioro. Asimismo, no solo hay que tener en cuenta la alta temperatura a la que son expuestos, sino que también a la contaminación orgánica como consecuencia de la manipulación. Un esquema del tubo con el sensor protegido se recoge en la Figura V.1.

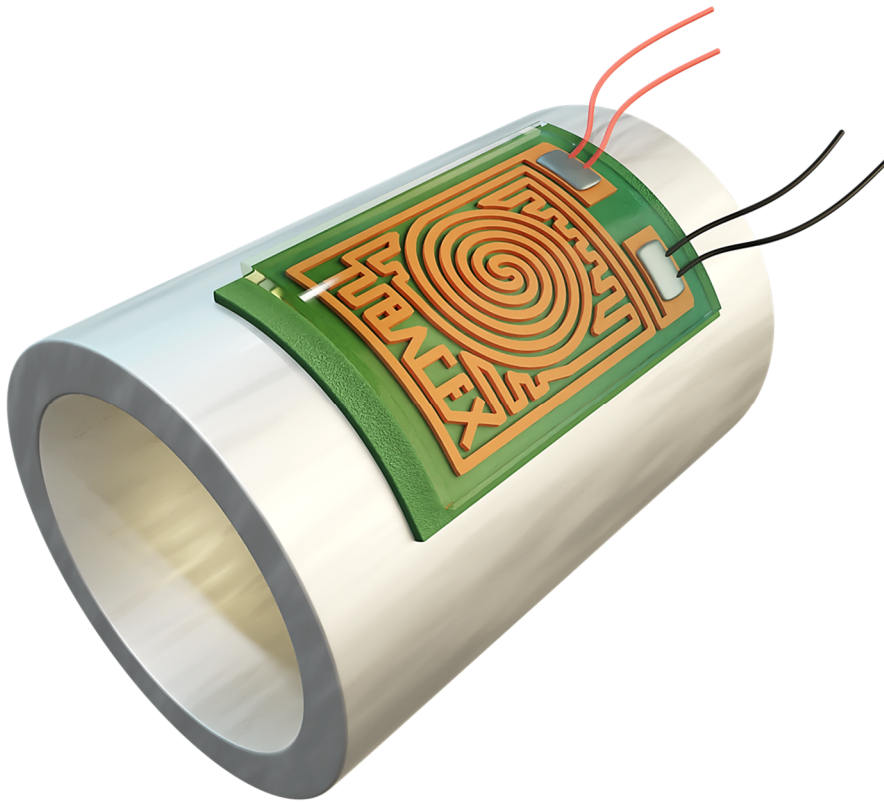


Figura V.1. Ilustración del sensor sobre tubo.

En cuanto a las técnicas de síntesis apropiadas para depositar la capa protectora se han escogido aquellas que no dañen ni deterioren la capa sensora durante la deposición:

- Sol-gel: se ha realizado la aplicación de una solución a temperatura ambiente, que ha requerido de un curado a mayor temperatura para densificar y curar la capa de xerogel. El efecto de esa temperatura de curado también ha sido estudiado en este trabajo.
- *Reactive magnetron sputtering* (RMS): se ha llevado a cabo la deposición de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) a mayores temperaturas (más de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ), dado que, al tratarse de un proceso en vacío, la aplicación de temperatura no debería dañar la capa sensora.



El recubrimiento protector depositado, además de resistir las temperaturas de trabajo, tiene que cumplir con dos requisitos más, uno funcional y otro estético:

- Por un lado, debe resistir y operar bajo entornos corrosivos, y proteger por tanto a la capa sensora.
- Por otro lado, debe ser transparente y que permita ver el circuito sensor previamente depositado. Este último requisito es meramente estético y está justificado desde un punto de vista de estrategia de marketing.

## V.2 Sol-gel

La técnica de deposición de recubrimientos sol-gel es estudiada y utilizada para su uso como capa protectora o barrera frente a la corrosión, tal y como recogen Mishra et al., 2021, quienes además recogen técnicas como la proyección por plasma o la proyección térmica con propiedades auto-limpiables y anticorrosivas respectivamente. Este estudio recopila trabajos en los que se han utilizados materiales como óxido de zinc ( $ZnO$ ), óxido de silicio ( $SiO_2$ ), alúmina ( $Al_2O_3$ ), y combinaciones de ellos, entre otros.

Asimismo, el trabajo de Rodič et al., 2018, estudia las propiedades de recubrimientos transparentes basados en TEOS y depositados por sol-gel sobre aluminio para actuar como barrera frente a la corrosión, estudiando propiedades como la transparencia, la morfología, la composición química, la topografía y la mojabilidad. También realizan ensayos electroquímicos en medios salinos para evaluar los recubrimientos (Figura V.2), concluyendo la importancia de los reactivos durante la preparación del sol, dado que esto definirá las propiedades del futuro recubrimiento.

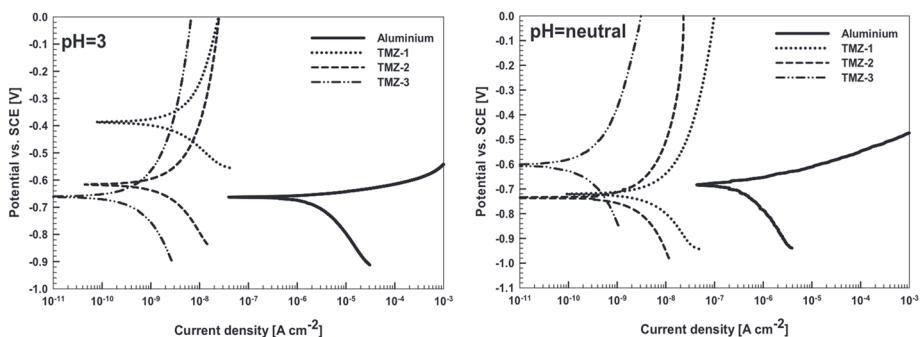


Figura V.2. Curvas de polarización potenciodinámica medidas sobre aluminio sin recubrir y con recubrimientos TMZ (basados en TEOS; MAPTMS, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano; y ZPT, circonio (IV) propóxido) en 0,1 N NaCl a diferentes pH.  $dE/dt = 1$  mV/s.

Las opciones de estructura multicapa por sol-gel también han sido reportadas, por ejemplo, sobre una aleación FeCrAl (hierro-cromo-aluminio), primero mediante síntesis de tres capas de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  (óxido de cerio) y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (óxido de itrio) [Chęćmanowski & Szczygieł, 2018] y posteriormente por cinco capas de  $\text{SiO}_2$  con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Chęćmanowski et al., 2019], para testearlas después en ensayos cíclicos de alta temperatura (900 °C).

### V.2.1 Condiciones de síntesis

De cara a obtener recubrimientos basados en  $\text{SiO}_2$ , la solución precursora se ha preparado en base a lo presentado en el subcapítulo II.1.2.2 (página 69), disolviendo los reactivos TEOS, MTES y ácido nítrico, en una relación molar de 1:2:5, en etanol. La Figura V.3 muestra el proceso de recubrimiento adaptado a la tipología de muestra de teja utilizada en el trabajo, donde todo comienza por aplicar el sol sobre el circuito sensor. Para ello, existen las opciones de:

- inmersión
- pulverización

optando por la primera de ellas en este trabajo dada la tipología de muestra pequeña.

La inmersión y extracción de la muestra, con el circuito sensor sobre él y los cables soldados o unidos, se realiza de manera que todo el circuito (incluidos los terminales) quedan completamente sumergidos durante el proceso. Los pasos 1 y 2, respectivamente, de la imagen superior izquierda de la Figura V.3 muestran este proceso. Después, se da la evaporación del solvente a temperatura ambiente, formándose sobre la muestra de tubo una película de xerogel. Finalmente, se procede a realizar un curado a 200 °C para obtener un recubrimiento cerámico sobre la capa sensora (imagen inferior derecha de la Figura V.3).

Recubrimiento por **inmersión**

Recubrimiento por **pulverización**

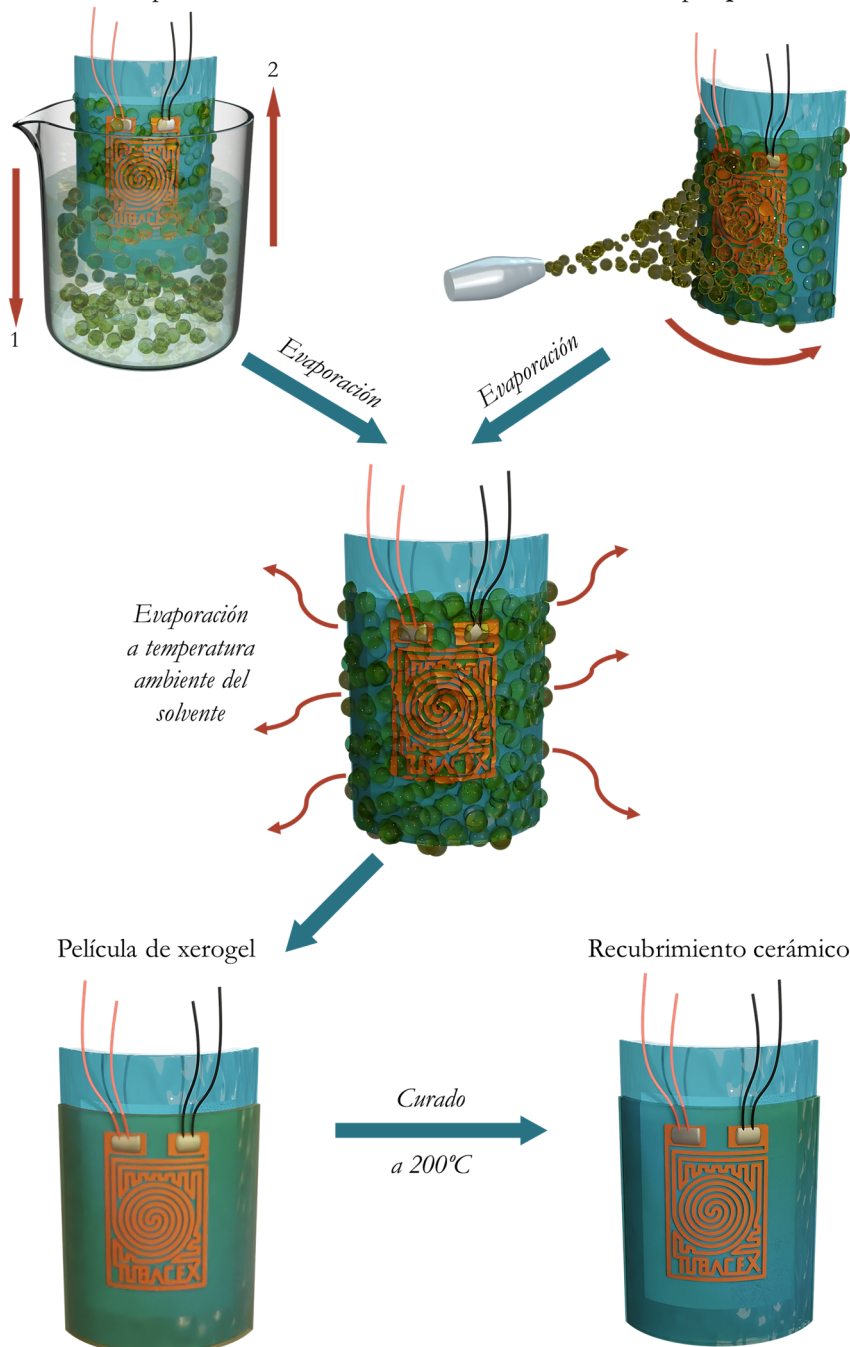


Figura V.3. Proceso real de recubrimiento protector sobre muestras de tubos sensores.

La Tabla V.1 recoge la nomenclatura de algunas de las muestras utilizadas para la caracterización, tanto microestructural como eléctrica, realizada durante el estudio de la capa protectora de óxido de silicio obtenido mediante la técnica de sol-gel, y que a continuación se muestran. Mientras que para el caso de la capa sensora de níquel se ha utilizado la muestra cuya respuesta eléctrica se ha estudiado en el capítulo anterior (TC\_NiMS1), para el caso del circuito del cobre se han sintetizado nuevos circuitos sensores (TC\_CuMS2, TC\_CuMS3, TC\_CuMS4 y TC\_CuMS5).

Tabla V.1. Nomenclatura de las muestras o sensores utilizadas durante el estudio de la capa protectora de SiO<sub>2</sub> sintetizada por sol-gel.

Nombre muestra	Capa aislante	Capa sensora		Capa protectora	
		Material	Técnica	Material	Técnica
TC_CuMS2_SG	Tubacoat	Cobre	MS	SiO <sub>2</sub>	Sol-gel
TC_CuMS3_SG	Tubacoat	Cobre	MS	SiO <sub>2</sub>	Sol-gel
TC_CuMS4_SG	Tubacoat	Cobre	MS	SiO <sub>2</sub>	Sol-gel
TC_CuMS5_SG	Tubacoat	Cobre	MS	SiO <sub>2</sub>	Sol-gel
TC_NiMS1_SG	Tubacoat	Níquel	MS	SiO <sub>2</sub>	Sol-gel

### V.2.2 Sensor de cobre

La primera aplicación de esta capa protectora se ha realizado sobre un circuito sensor (TC\_CuMS2) de cobre depositado por *magnetron sputtering*. Tras el curado de la capa de sol-gel, la muestra TC\_CuMS2\_SG, y el conjunto de las capas que lo conforman, se ha caracterizado mediante SEM, previo el estudio de la respuesta eléctrica del sensor completo. La Figura V.4 muestra una sección transversal del sensor investigado mediante microscopio óptico (izquierda) y SEM (derecha). Se puede apreciar el efecto nivelador del sol-gel, frente a la capacidad del cobre de replicar la rugosidad superficial. Mientras que este último tiene un espesor constante de 1,5  $\mu\text{m}$ , el espesor del sol-gel varía desde unos pocos nanómetros hasta unos 4,4  $\mu\text{m}$ , cubriendo todo el sensor y disminuyendo la rugosidad superficial.

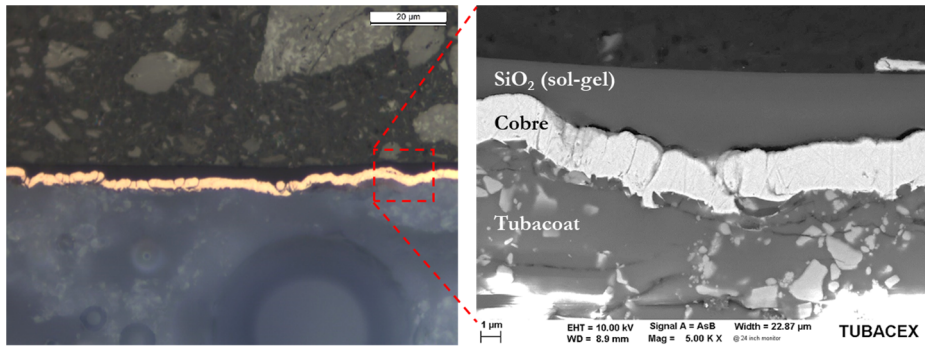


Figura V.4. Caracterización del sensor TC\_CuMS2\_SG de cobre con las capas aislante (Tubacoat) y protectora ( $\text{SiO}_2$  por sol-gel). Izquierda: Microscopio óptico. Derecha: SEM.

Dado que la caracterización anterior es destructiva, se ha preparado un nuevo sensor (TC\_CuMS3\_SG) para poder caracterizarlo en el banco de ensayo. Su respuesta eléctrica se muestra en la Figura V.5, donde se pueden observar las tres curvas o medidas (M1, M2 y M3) de calibración que se han realizado. Para obtener la ecuación empírica que más se ajusta a la respuesta eléctrica se registró cada punto estacionario durante 10 minutos, y se ha calculado el intervalo de confianza al 95% de la media de los valores de resistencia eléctrica en esos puntos. Como ya se ha comentado en el apartado de la capa sensora, al ser el valor de estos errores muy pequeño en comparación con el rango de resistencia que abarca la gráfica, se ha aumentado en cien veces su valor para mostrarlo en las curvas de calibración. Aun así, sólo son ligeramente apreciables para los puntos de alta temperatura, siendo esto indicativo de que se ha alcanzado el estado estacionario en cada punto registrado.

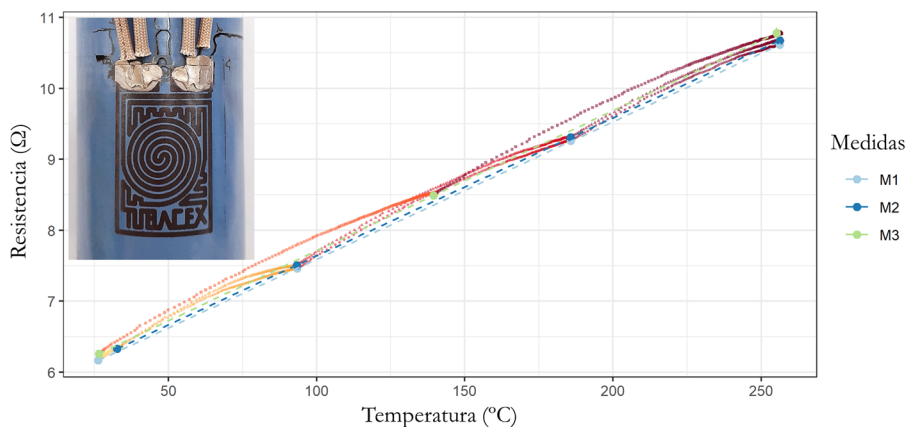


Figura V.5. Respuesta eléctrica del sensor TC\_CuMS3\_SG de cobre depositado por *magnetron sputtering* protegido con óxido de silicio (sol-gel).

Observando las curvas de calentamiento (representadas en gradiente de amarillo a granate) se deduce una rápida respuesta del sensor a los cambios de temperatura, teniendo en cuenta la tendencia a mantenerse cerca de las regresiones lineales, en cada caso. Para verificar la estabilidad térmica del sensor en el límite del rango de temperatura, se ha mantenido durante al menos una hora a unos 250 °C, tras cada medida de calibración, completando así la caracterización eléctrica del sensor que se muestra en la Figura V.5.

Además, se han trazado (en líneas discontinuas) las regresiones lineales de los puntos estacionarios para cada una de las mediciones, siendo  $R^2$  (coeficiente de determinación) del valor de 0,999 para las tres medidas. Los parámetros de los ajustes lineales se han recogido en la Tabla V.2.

Tabla V.2. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC\_CuMS3\_SG para las tres medidas consecutivas M1, M2 y M3.

$y = A * x + B$					
Modelo	A	error A	B	error B	R <sup>2</sup>
M1	0,01936	$4 * 10^{-5}$	5,657	0,006	1
M2	0,019441	$8 * 10^{-6}$	5,6956	0,0012	1
M3	0,019751	$2,1 * 10^{-5}$	5,738	0,004	1

Con todo ello, se han extraído de las curvas de calibración varios parámetros adicionales de cara a comparar los resultados y ver tendencias. La Figura V.6 muestra para cada medida de calibración (M1, M2 y M3) los parámetros de pendiente de las regresiones lineales, la resistencia eléctrica a 20 °C y el valor de TCR (coeficiente de temperatura de la resistencia), junto con el intervalo de confianza al 95% (en este caso graficando los valores reales, sin multiplicarlos por cien) para cada caso. Se puede observar el aumento (entre 0,4 % y 1,6 %) tanto en el valor de la pendiente como de resistencia eléctrica ( $R$  [20°C]) tras cada medida y con respecto a M1, así como la fluctuación (entre 0,3 % y 0,8 %) del valor de TCR sobre M1, posiblemente a causa de cambios físicos en el circuito sensor. En este último caso, el valor de TCR calculado es inferior al teórico a 20°C (0,003936 1/°C, [Schuster et al., 2001]).

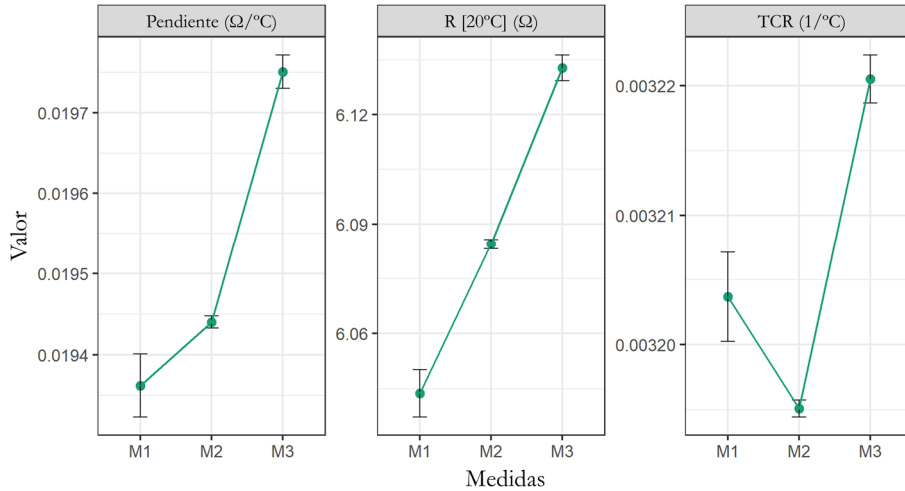


Figura V.6. Pendiente de las curvas de calibración, resistencia a  $20^{\circ}\text{C}$  y el valor de TCR para las medidas del sensor TC\_CuMS3\_SG de cobre depositado por *magnetron sputtering* protegido con óxido de silicio (sol-gel).

Identificados los cambios en la respuesta eléctrica del sensor tras cada ensayo, y observando un deterioro en el aspecto físico del sensor (tras estas tres medidas) se ha cortado una porción de este (TC\_CuMS3\_SG) y se ha analizado al SEM (Figura V.7, izquierda). Mediante este análisis se ha identificado la existencia entre las capas de cobre y sol-gel, una interfase o capa de transición (no presente inicialmente), cuyo análisis químico por EDXS (% at., imagen de la derecha) ha revelado una composición mixta de ambas (cobre y óxido de silicio) en forma de gradiente. En la zona de la capa de transición más cercana al circuito sensor se observa una mayor proporción de cobre, mientras que la zona más próxima al recubrimiento protector ( $\text{SiO}_2$ ) presenta mayor cantidad de óxido de silicio. Dado que inicialmente no se observa la presencia de esta capa mixta, se puede concluir que tras el calentamiento del sensor se producen fenómenos de difusión entre estos dos materiales que afectan a la estabilidad de la respuesta eléctrica del sensor a largo plazo.

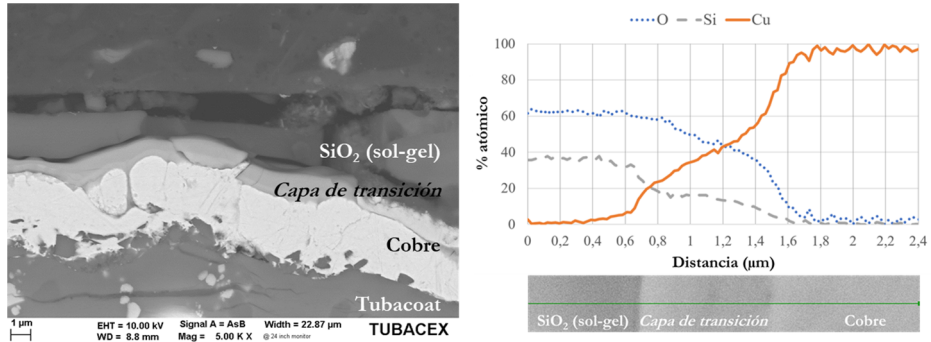


Figura V.7. Fenómeno de difusión entre el cobre y el  $\text{SiO}_2$  (sol-gel). Izquierda: imagen de electrones retrodispersados de la muestra TC\_CuMS3\_SG. Derecha: Análisis composicional de las capas por EDXS.

Dado que la temperatura de trabajo máxima (250 °C) es superior a la temperatura de curado (200 °C), se ha decidido aumentar la temperatura de curado del recubrimiento por encima de la temperatura de trabajo, eligiendo temperaturas de 300 °C y 450 °C. El objetivo es tratar de eliminar una mayor cantidad de componentes orgánicos de la formulación sol-gel durante el curado, entendiendo que esto fuese el motivo del debilitamiento de la capa protectora.

En la Figura V.8 se presenta el análisis mediante FESEM de sensores con un curado del sol-gel de 300 °C (TC\_CuMS4\_SG en la imagen de la izquierda) y 450 °C (TC\_CuMS5\_SG imagen de la derecha). Asimismo, la preparación de las muestras se ha realizado justo tras el curado para entender la influencia de la temperatura del curado. En dichas figuras se aprecia la existencia de esta capa de transición en ambos casos, con un incremento del espesor en función de la temperatura de curado. De hecho, en el caso de 450 °C, el recubrimiento de cobre se ha consumido casi por completo, observándose una capa sensora poco uniforme y con presencia de fisuras o grietas. Por tanto, se puede concluir que la combinación de, por un lado, la formulación sol-gel basada en óxido de silicio y, por otro lado, el proceso de curado utilizados para este trabajo está limitada a su uso en aplicaciones con temperaturas inferiores a 200 °C para que no se produzca ningún fenómeno de degradación del sensor.



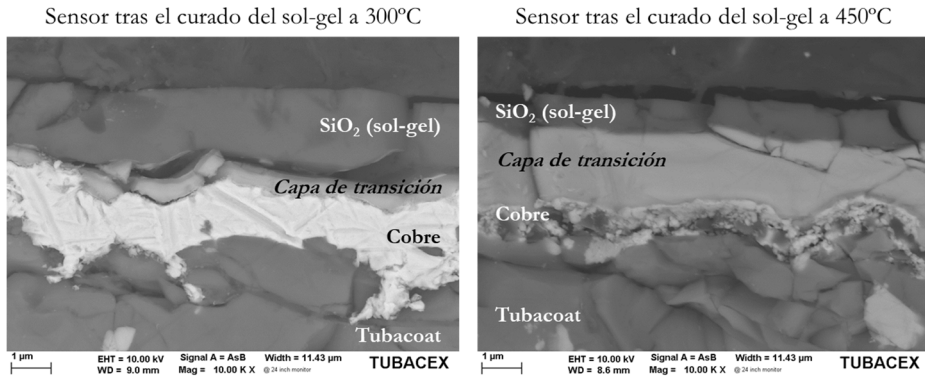


Figura V.8. Sensores de cobre tras diferentes temperaturas de curado del sol-gel. Izquierda: TC\_CuMS4\_SG a 300 °C. Derecha: TC\_CuMS5\_SG a 450 °C.

### V.2.3 Sensor de níquel

El sensor TC\_NiMS1\_SG de níquel depositado mediante *magnetron sputtering* (cuya respuesta se ha mostrado en la Figura IV.44) se ha protegido mediante óxido de silicio utilizando el método de sol-gel (por inmersión), para así comparar su respuesta antes y después de la protección. En la Figura V.9 se presentan las respuestas eléctricas de estas dos casuísticas:

- Las medidas M0' y M1' corresponden a la respuesta del sistema sin la presencia del recubrimiento protector.
- Las tres medidas que van del M0 al M2 corresponden a la respuesta del sensor una vez aplicado dicho recubrimiento.

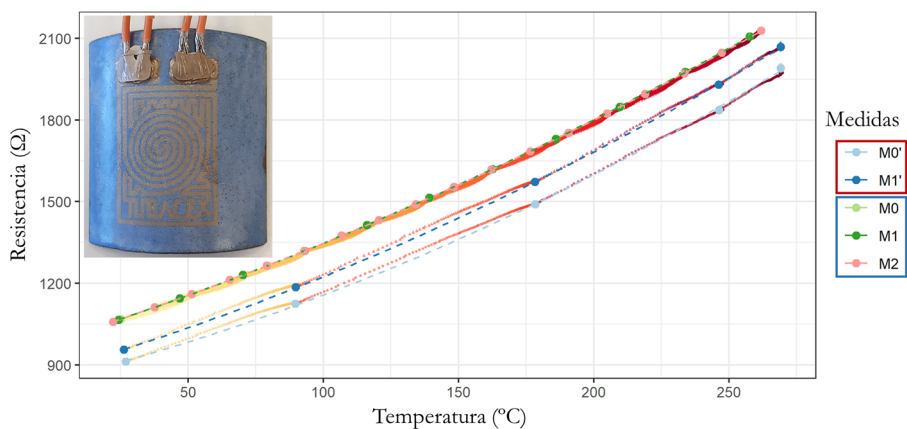


Figura V.9. Respuesta eléctrica del sensor TC\_NiMS1\_SG de níquel depositado por *magnetron sputtering* protegido con sol-gel. M0' y M1' corresponden a los ensayos realizados sin protección, mientras que M0, M1 y M2 disponen de capa protectora.

Aunque en ambos casos la tendencia del sensor es la de una respuesta cuadrática ( $R^2 > 0,999$ , Tabla V.3), es evidente que la presencia del recubrimiento protector ( $\text{SiO}_2$  por sol-gel) evita el deterioro del sensor de níquel, consiguiéndose una alta repetitividad en los tres ensayos de calentamiento o de calibración realizados. Esto último se comprueba al comparar los parámetros A, B y C de las regresiones cuadráticas de las medidas de M0 a M2, y ver su coincidencia numérica.

Tabla V.3. Parámetros de las regresiones lineales del sensor TC\_NiMS1\_SG. M0' y M1': capa sensora sin recubrimiento protector. M0, M1 y M2: capa sensora con recubrimiento protector por sol-gel.

$y = A * x^2 + B * x + C$							
Medida	A	error A	B	error B	C	error C	R2
M0'	0,0065	0,0009	2,5	0,3	844	17	0,999
M1'	0,0056	0,0003	2,91	0,09	877	5	1
M0	0,00483	$6*10^{-5}$	3,094	0,017	988,6	1,0	1
M1	0,00476	$6*10^{-5}$	3,110	0,018	988,4	1,1	1
M2	0,00468	$3*10^{-5}$	3,123	0,010	988,1	0,6	1

Las imágenes de SEM de la Figura V.10 muestran la caracterización microestructural del sensor en dos zonas críticas:

- en la zona de contacto entre el circuito sensor de níquel y la pasta epoxi, y
- en la zona de contacto entre el circuito y la capa protectora de óxido de silicio (sol-gel).

En ambas regiones, se observan transiciones limpias entre el recubrimiento de níquel y la pasta epoxi o el recubrimiento protector, sin presencia de fenómenos de difusión derivados de los procesos que ocurren durante la caracterización eléctrica o del curado de la pasta epoxi.

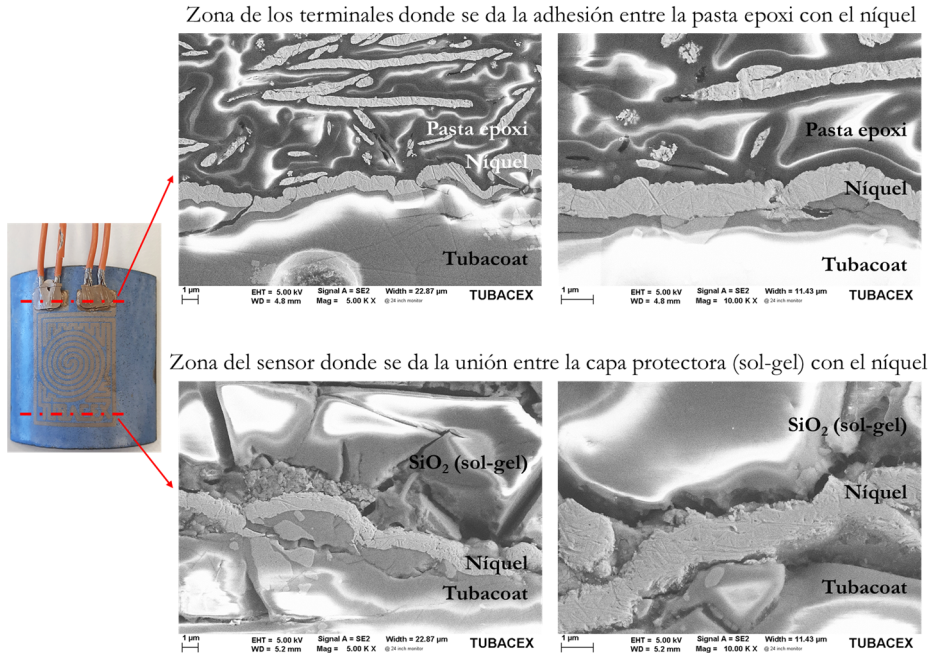


Figura V.10. Caracterización transversal del sensor TC\_NiMS1\_SG de níquel (*magnetron sputtering*) con capa de óxido de silicio por sol-gel.

Asimismo, la capa de óxido de silicio por sol-gel aparece agrietada en las micrografías, al igual que la cerámica de Tubacoat. La presencia de estos defectos se puede atribuir a la preparación metalográfica de la muestra. Ambos recubrimientos, SiO<sub>2</sub> (sol-gel) y Tubacoat, al tratarse de cerámicas, sufren de roturas durante el corte y las sucesivas aplicaciones de lijado. El recubrimiento níquel por su parte, se mantiene con sus características originales gracias a la ductilidad de este.

Por tanto, tras la caracterización eléctrica llevada a cabo para el sensor TC\_NiMS1\_SG, se demuestra la idoneidad del sensor, y de los materiales escogidos en el mismo, para las condiciones de trabajo de interés (en todo el rango de temperatura).

## V.2.4 Demostradores

Dados los buenos resultados obtenidos con el recubrimiento protector basado en sol-gel, se han fabricado varios sensores sobre tubo de sección completa a modo

de demostradores de las tecnologías implicadas. La Figura V.11 a) muestra un sensor de cobre (*magnetron sputtering*) con dos circuitos en paralelo (a modo de matriz) embebido en una capa aislante y protectora del mismo origen (SGP001). Sobre el tubo b) se muestran también dos circuitos sensores de níquel (*magnetron sputtering*) conectados en paralelo, y los cuales se alimentan mediante cuatro pistas largas, demostrando la posibilidad de embeber también pistas a modo de cable. Finalmente, la Figura V.11 c) recoge el demostrador de la tecnología sol-gel para el caso de un circuito sensor de cobre fabricado mediante *electroless* sobre Tubacoat.



Figura V.11. Demostradores de sensores embebidos sobre tubos.

### V.3 PVD-RMS

La variante reactiva de *magnetron sputtering* (*reactive magnetron sputtering*, RMS) se presenta como una opción viable de cara a producir recubrimientos cerámicos estables en el rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 250 °C, tal y como se ha observado en el capítulo de la capa aislante. Respecto a esta técnica de síntesis, la literatura recoge trabajos como el de Díaz León et al., 2015, quienes depositan óxidos de la aleación de aluminio y titanio ( $Al_{1-x}Ti_xO_y$ ) que resultan ser amorfos, transparentes y resistentes frente a la corrosión en entornos de 220 °C, alta humedad (100%) y alta presión (170 kPa).

El comportamiento frente a la corrosión en presencia de cloruro de sodio (NaCl) de capas de óxido de cerio ( $CeO_x$ ) ha sido estudiado por Ershov et al., 2013, sobre aleaciones de aluminio destinados al sector aeroespacial, observándose mejores comportamientos cuanto mayor es el contenido en oxígeno (con respecto al contenido en cerio). Detrás de este buen comportamiento estaría la interacción entre el óxido de cerio y la alúmina presente en la superficie del aluminio, dando como resultado el refuerzo del carácter protector de la barrera.

Dentro del sector de la electrónica, para el caso de sensores, celdas solares o diodos emisores de luz se busca trabajar con materiales transparentes, combinando tanto materiales conductores eléctricos como materiales protectores o encapsulantes. En estructuras tipo sándwich que combinan estos materiales se encuentran trabajos como el de Wu, 2020, en el cual se ha trabajado con óxido de silicio ( $SiO_2$ ) transparente depositado por *sputtering*.

Tras los buenos resultados obtenidos en esta tesis con el óxido de silicio como capa aislante, para la capa protectora también se ha estudiado dicho material cerámico para funciones de protección. Existen otras opciones como la multicapa (por ejemplo,  $TiO_2-ZrO_2$ , Sezgin et al., 2023) o la introducción de más de un gas reactivo en la cámara (por ejemplo, mediante oxígeno y nitrógeno, Castro et al., 2023), pero que dado a su complejidad no se han testado en esta tesis.

#### V.3.1 Condiciones de síntesis

Con la introducción en la cámara de 50 sccm (*standard cubic centimeters per minute* o centímetros cúbicos estándar por minuto) de oxígeno gas y siguiendo el resto de los parámetros de síntesis de la Tabla V.4, se ha procedido a la deposición de óxido de silicio.

Tabla V.4. Condiciones de síntesis de la capa de óxido de silicio.

Material depositado	Tipo de proceso	Potencia aplicada (W)	Potencia calefactores (W)	Envenenamiento (%)
<b>Oxido de silicio</b>	RMS	3500	2000	40

En la Figura V.12 se puede observar la caracterización llevada a cabo mediante SEM-EDX para la capa de óxido de silicio depositada sobre una oblea de silicio. En la misma se puede apreciar la homogeneidad de la capa, sin la presencia de defectos y con un espesor promedio de  $4,7 \mu\text{m}$  (medida confirmada mediante perfilometría de contacto). Por otro lado, a la derecha de la figura, se indican los perfiles composicionales (mediante EDXS) realizados a lo largo del espesor del recubrimiento. Éstos muestran una ratio de silicio/oxígeno de 30/70, por lo que el óxido sintetizado ( $\text{SiO}_{2,33}$ ) está cerca de la composición estequiométrica ( $\text{SiO}_2$ ) a lo largo de todo el espesor de la capa. Aunque para átomos ligeros se tiene mucha incertidumbre por el equipo utilizado, considerando cuestiones como transparencia y conducción eléctrica, se concluye que la capa está próxima al óxido de silicio. Para análisis en más detalle sería necesario acudir a técnicas como el EMPA (*Electron microprobe analysis*).

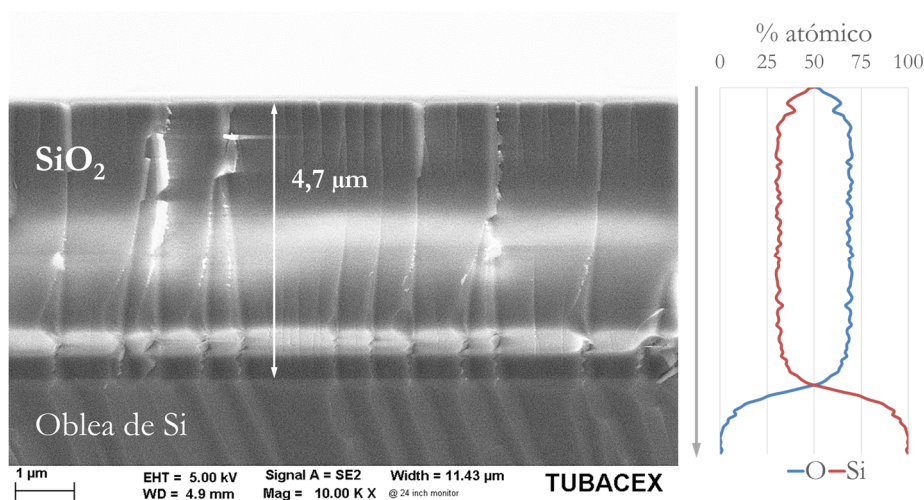


Figura V.12. Izquierda: imagen de SEM (detector de secundarios) de la sección transversal del recubrimiento de óxido de silicio por RMS. Derecha: análisis composicional de la capa por EDXS.

En la caracterización por XRD no se observan los picos característicos del óxido de silicio, pudiendo indicar el carácter amorfo de la capa sintetizada. Para una caracterización más avanzada de esta capa sería necesario acudir a otras técnicas

como la difracción de electrones, algo que es muy interesante, pero está fuera del alcance de esta tesis.

En la Tabla V.5 se muestran los nombres de algunas de las muestras utilizadas durante el estudio de la capa protectora de óxido de silicio obtenida mediante la técnica de RMS. Para los casos de los circuitos de cobre (*magnetron sputtering* y *electroless*) y el circuito de níquel (*magnetron sputtering*) se han sintetizado nuevos circuitos sensores (TC\_CuMS6, TC\_CuEL2 y TC\_NiMS2, respectivamente). Sin embargo, para el caso de la capa sensora de aluminio (*magnetron sputtering*) se ha utilizado la muestra cuya respuesta eléctrica se ha estudiado en el capítulo anterior (TC\_AIMS1). Asimismo, para la capa de la aleación de cobre y níquel (*magnetron sputtering*) se ha estudiado su comportamiento eléctrico únicamente tras haberlo protegido.

Tabla V.5. Nomenclatura de las muestras o sensores utilizadas durante el estudio de la capa protectora de SiO<sub>2</sub> sintetizada por RMS.

Nombre muestra	Capa aislante	Capa sensora		Capa protectora	
		Material	Técnica	Material	Técnica
TC_CuMS6_RMS	Tubacoat	Cobre	MS	SiO <sub>2</sub>	RMS
TC_CuEL2_RMS	Tubacoat	Cobre	EL	SiO <sub>2</sub>	RMS
TC_NiMS2_RMS	Tubacoat	Níquel	MS	SiO <sub>2</sub>	RMS
TC_AIMS1_RMS	Tubacoat	Aluminio	MS	SiO <sub>2</sub>	RMS
TC_CuNiMS1_RMS	Tubacoat	Cu/Ni	MS	SiO <sub>2</sub>	RMS

### V.3.2 Sensores basados en cobre

Tras la aplicación de la capa protectora, se ha procedido a la caracterización de los diferentes sensores (Tabla V.5). Siguiendo la metodología de caracterización llevada a cabo en anteriores apartados, el estudio de la respuesta eléctrica de los sensores ha comenzado con aquellos basados en cobre, y en primer lugar con el fabricado por *magnetron sputtering*.

En la Figura V.13 pueden observarse las medidas M0' y M1' correspondientes a la respuesta eléctrica del sensor basado en cobre (TC\_CuMS6\_RMS) preparado mediante *magnetron sputtering* tanto la capa sensora (Cu) como la capa protectora (SiO<sub>2</sub>). El gráfico incluye las pruebas de estabilidad térmica del sensor a una temperatura en torno a los 250 °C durante al menos una hora (graficados como unas nubes de puntos morados de las curvas).

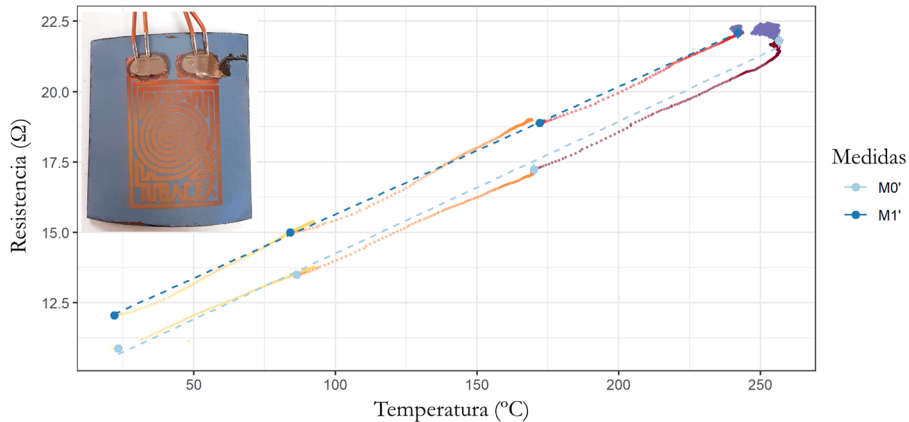


Figura V.13. Respuesta eléctrica (M0' y M1') del sensor de cobre TC\_CuMS2\_RMS depositado por *magnetron sputtering* y protegido por SiO<sub>2</sub> (RMS).

Se observa nuevamente la linealidad de la resistencia del sensor de cobre en función de la temperatura ( $R^2 > 0,997$ , Tabla V.6) y su rápida respuesta durante los periodos transitorios, al coincidir el ajuste lineal con los periodos transitorios (color en gradiente de amarillo a granate). Sin embargo, se observa que la resistencia eléctrica a alta temperatura (250 °C) es menos estable durante la primera medida (M0') que durante la segunda (M1'), identificándose una nube de puntos (en morado) significativamente mayor en M0'.

Tabla V.6. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC\_CuMS6\_RMS para las medidas M0' y M1'.

$y = A * x + B$					
Medida	A	error A	B	error B	R <sup>2</sup>
M0'	0,0468	0,0018	9,6	0,3	0,997
M1'	0,0454	0,0004	11,11	0,06	0,999

Tras observar un aumento de 1,54 Ω la resistencia a temperatura ambiente tras el primer ensayo (de 10,51 Ω en M0' a 12,05 Ω en M1'), se ha decidido proceder a la deposición de una segunda capa de óxido de silicio con el fin de buscar una mejora en su estabilidad eléctrica a 250 °C. Los resultados de la caracterización eléctrica también se muestran en la Figura V.13 (curvas de M0 a M3).



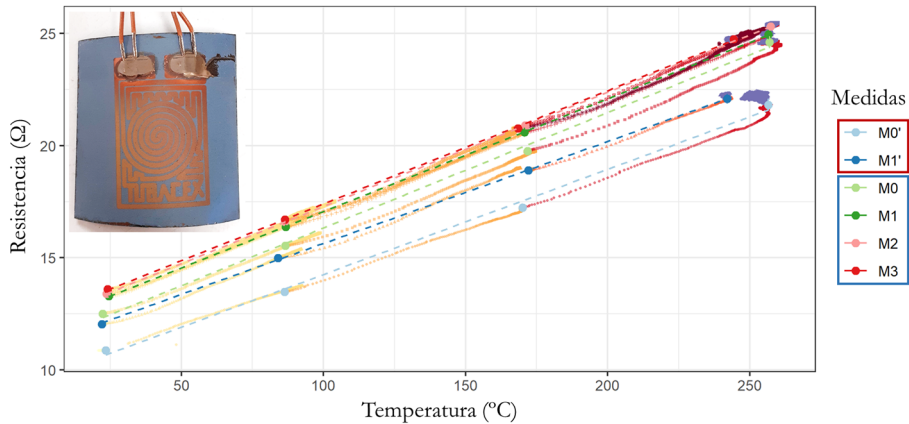


Figura V.14. Respuesta eléctrica del sensor de cobre TC\_CuMS2\_RMS depositado por *magnetron sputtering* y protegido por SiO<sub>2</sub> (RMS). M0' y M1': medidas con una capa protectora. M0 a M3: medidas tras la segunda capa protectora.

En este caso, el mismo fenómeno de inestabilidad a alta temperatura observado en M0' se observa también, pero significativamente en menor medida, para el ensayo M0, dado que la nube de puntos del ensayo de estabilidad a 250 °C es más pequeña para la misma duración del ensayo (1 hora). Las medidas posteriores (M1, M2 y M3) muestran una estabilidad a 250 °C y linealidad significativamente mayor ( $R^2 = 1$ , Tabla V.7) que para el caso con un único recubrimiento protector. Finalmente, se observa en la figura como la repetitividad entre las medidas también se ha visto aumentada, lo cual se confirma con los parámetros A y B de los ajustes lineales. Esta mejora puede deberse al efecto combinado de las contribuciones del uso de una segunda capa protectora y de un efecto de la acomodación del cobre tras varios ensayos.

Tabla V.7. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC\_CuMS6\_RMS para las medidas desde M0 a M3.

$y = A * x + B$					
Medida	A	error A	B	error B	R <sup>2</sup>
M0	0,0514	0,0015	11,19	0,25	0,998
M1	0,05019	0,00016	12,041	0,025	1
M2	0,05089	$3 \cdot 10^{-5}$	12,200	0,005	1
M3	0,0505	0,0005	12,35	0,08	1

Al igual que para el caso del recubrimiento protector de sol-gel, en este caso también se han calculado los parámetros de pendiente de las regresiones lineales, la resistencia eléctrica a 20 °C y el valor de TCR (coeficiente de temperatura de la resistencia) de las últimas medidas M1, M2 y M3 del sensor TC\_CuMS6\_RMS, los cuales se grafican en la Figura V.15. Por un lado, se puede apreciar una ligera subida (de 1,1% a 1,3%) del valor de la resistencia a 20 °C tras cada ensayo, indicativo de un cierto deterioro del sensor. Asimismo, el valor de la pendiente sufre fluctuaciones de entre 0,8% y 1,4%. Por otro lado, en este caso los valores de TCR calculados (de media 0,003826 1/°C) se encuentran cerca del valor teórico de 0,003936 1/°C.

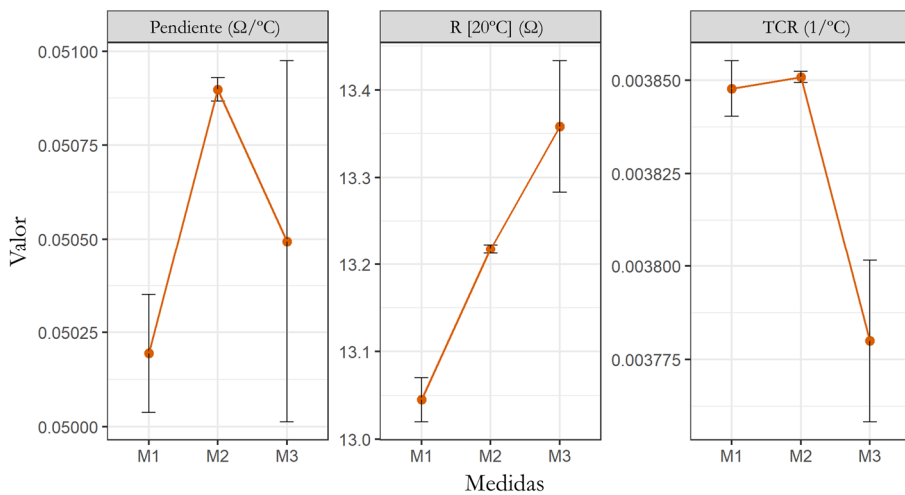


Figura V.15. Pendiente de las curvas de calibración, resistencia a 20 °C y el valor de TCR para las medidas del sensor TC\_CuMS6\_RMS, con cobre depositado por *magnetron sputtering* y protegido con óxido de silicio por RMS.

De la caracterización anterior se aprecia que la capa protectora basada en óxido de silicio por RMS, y tras aplicar una segunda capa, mitiga en cierta medida el proceso de deterioro del cobre a alta temperatura (a partir de 200 °C – 250 °C). No obstante, la degradación observada es un fenómeno que sigue ocurriendo, dado el incremento paulatino de la resistencia eléctrica. Debido a ello, se ha analizado al SEM la sección transversal del sensor en varias zonas:

- Terminales (Figura V.16), a priori se observa que el recubrimiento de cobre mantiene su integridad (imagen superior izquierda), sin alteraciones

morfológicas o composicionales a lo largo del espesor. Sin embargo, es posible encontrar regiones en las que se aprecia una interacción del recubrimiento con la pasta epoxi (imagen superior derecha). Dicha interacción se presenta en la zona de contacto entre cobre y la pasta, donde el primero parece haber reaccionado para formar parte del segundo, posiblemente a causa de la componente orgánica de la pasta (cabe recordar que la pasta epoxi usada en este trabajo es bi-componente, donde uno de los componentes es de carácter orgánico). La consecuencia es una disminución del espesor de la capa sensora (cobre), y por tanto un aumento de la resistencia eléctrica de la misma (menor espesor implica menor sección para el paso de corriente (ecuación 2, página 108)). Una posible vía para mitigar esta fenomenología sería disminuir la cantidad de este componente en la mezcla.

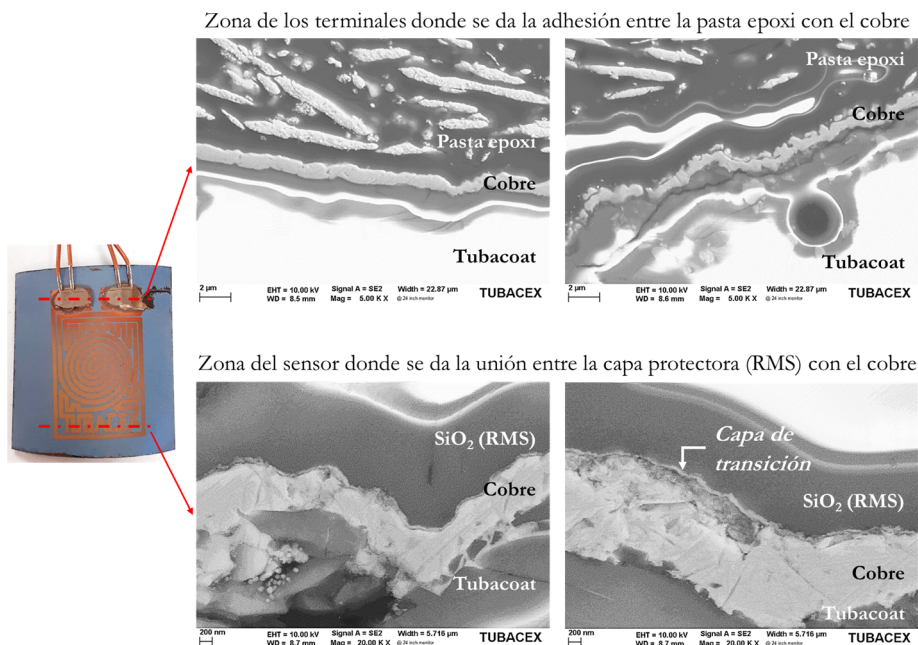


Figura V.16. Caracterización transversal del sensor TC\_CuMS6\_RMS de cobre (aplicado mediante *magnetron sputtering*) protegido por SiO<sub>2</sub> (aplicado mediante RMS).

- Pistas del sensor (Figura V.16 inferior): en este caso se observa en la capa protectora la presencia de una fina capa ( $\sim 100$  nm) de transición rica en cobre. Un análisis en detalle de la zona revela la presencia de una mezcla de cobre y óxido de silicio. El aumento de la resistencia eléctrica es por tanto consecuencia de la pérdida de material sensor como consecuencia de la difusión.

Los fenómenos de difusión observados en el caso de cobre preparado mediante *magnetron sputtering* con la capa protectora de óxido de silicio, aplicadas tanto por el método de sol-gel como por RMS, podrían atribuirse a la alta difusividad del cobre en el silicio, así como en el óxido de silicio. En aplicaciones del campo de la electrónica este problema ha sido estudiado [An et al., 2020; Chang, 1989; Guzman et al., 2015; Wen et al., 2021] puesto que este se vuelve crítico a temperaturas superiores a 200 °C, disminuyendo eficiencias y dañando componentes.

Una de las soluciones más reportadas es la aplicación o interposición de barreras de difusión basadas en otros materiales entre las capas implicadas (cobre y silicio), con el objetivo de minimizar la interacción entre estos dos materiales. El rango de temperatura en el que este tipo de barreras es estable está condicionado por los materiales utilizados para sintetizarlas. Para un rango de temperatura inferior a 800 °C se han reportado resultados con el uso de aleaciones con cobre y otros metales como aluminio [Byrne et al., 2017; J. H. Chen et al., 2017], calcio [Yu et al., 2017] o tántalo [Holloway et al., 1992; Holloway & Fryer, 1990], o con varios tipos de óxidos, carburos o nitruros (ITO, óxido de indio dopado con estaño; TaC, carburo de tántalo; TiN, nitruro de titanio; etc.) [Istratov, 2001; Liu et al., 2006]. Para trabajar a muy altas temperaturas de hasta 900 °C, también se han propuesto aleaciones de alta entropía en la interfase del cobre con el silicio, como el AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N [Jiang et al., 2020].

Continuando con el cobre como material sensor, a continuación, se analizará la respuesta del sensor cuyo cobre ha sido depositado mediante *electroless* (TC\_CuEL2\_RMS). En este caso se han realizado dos ensayos de medida de resistencia eléctrica (Figura V.17) aumentando el número de puntos estacionarios en los que se ha registrado la resistencia. Las razones para ello han sido:

- Presencia de inestabilidad en la medida de la resistencia eléctrica (principalmente a alta temperatura). Se entiende por inestabilidad el hecho de que en cada punto estacionario se observa un incremento importante de la resistencia durante el tiempo de adquisición (10 minutos).
- Presencia de caídas en la medida de resistencia eléctrica observadas en la Figura IV.46 correspondiente al sensor de cobre sin proteger (TC\_CuEL1).

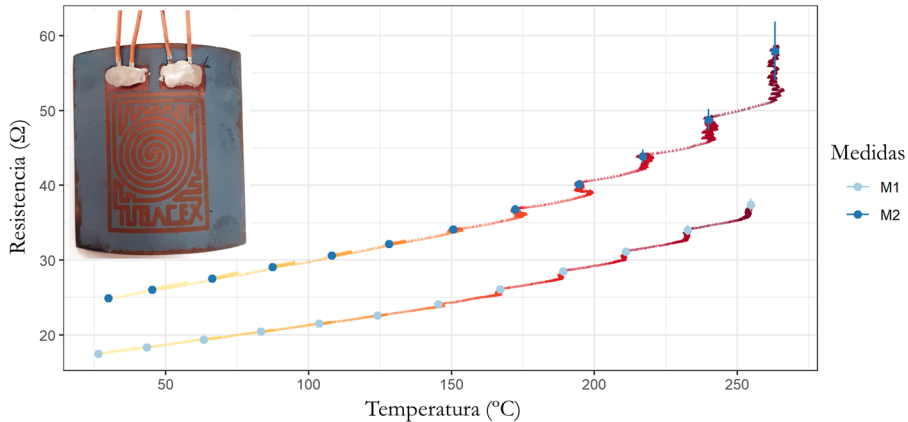


Figura V.17. Respuesta eléctrica del sensor de cobre TC\_CuEL2\_RMS, donde el cobre se ha depositado por *electroless* y el SiO<sub>2</sub> con *magnetron sputtering*.

En la Figura V.17 sin embargo, no se aprecian fluctuaciones repentinas de la resistencia eléctrica, sino un comportamiento lineal y estable hasta los 150 °C (el ajuste lineal realizado hasta esta temperatura se recoge en la Tabla V.8). A partir de ahí, la respuesta o resistencia eléctrica en cada punto estacionario es cada vez menos estable para cada temperatura constante, indicativo de la degradación del sensor.

Tabla V.8. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC\_CuEL2\_RMS para las medidas M1 y M2 por debajo de 150°C.

Medida	$y = A * x + B$				
	A	error A	B	error B	R <sup>2</sup>
M1	0,0548	0,0012	15,94	0,12	0,997
M2	0,0753	0,0010	22,60	0,09	0,999

En el caso de la Figura V.18 se muestra la caracterización llevada a cabo para este sensor (TC\_CuEL2\_RMS) mediante SEM:

- Terminales (Figura V.18, imágenes superiores): En la zona de la pasta epoxy no se aprecia ningún efecto de difusión.

- Pistas del sensor en la intercara con la capa protectora (Figura V.18, imágenes inferiores): No ocurre lo mismo en la zona del sensor, donde se vuelve a apreciar la presencia de la formación de una capa de difusión donde se produce la transferencia del cobre hacia la capa protectora, evidenciando la necesidad de materiales adicionales para minimizar este fenómeno pernicioso en el rendimiento del sensor. Recientemente se ha demostrado que estrategias como la aplicación de una capa adecuada de SAM<sup>6</sup> entre el cobre y el silicio [Chen et al., 2018], o la dilución extrema de óxido de manganeso (MnO) en la solución de cobre autocatalítico [Chen et al., 2020] ayudan a evitar el fenómeno de difusión.

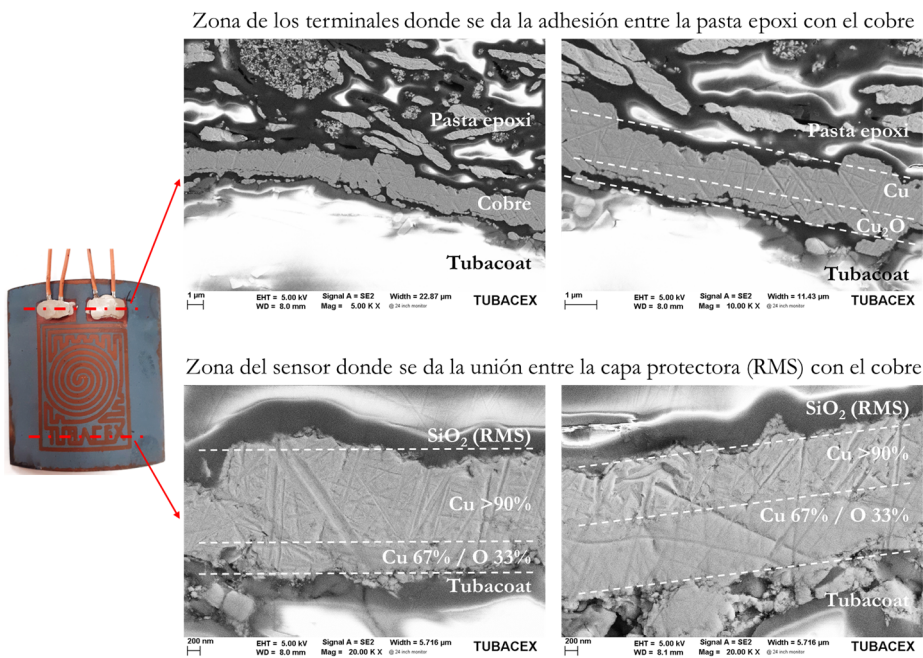


Figura V.18. Caracterización transversal del sensor TC\_CuEL2\_RMS de cobre (*electroless*) con capa de SiO<sub>2</sub> (RMS).

- Pistas del sensor en la intercara con la capa aislante (Figura V.18, imágenes inferiores): no obstante, se aprecia otro fenómeno interesante. En el caso de la capa sensora, ésta presenta dos zonas de espesor poco variable y

<sup>6</sup> SAM: *self assembled monolayer*

composicionalmente diferenciadas, analizadas mediante EDX: una zona cercana al sustrato de Tubacoat cuya composición es la del óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), y otra zona que corresponde al cobre puro.

El óxido cuproso tiene un espesor relativamente constante de entre el 15% y el 20% del espesor total del sensor, aunque se han identificado algunas zonas donde este espesor aumenta hasta el 50% del total. Dada su proximidad con el sustrato es lógico pensar que esta primera capa se ha depositado en los estados iniciales del proceso de recubrimiento de cobre por *electroless*. Previo a este estudio se ha reportado que una alta concentración de iones de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), o una baja concentración de formaldehído, así como bajas tasas de deposición, son factores que influyen en la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  durante el proceso de síntesis [Oita et al., 1997; Susman et al., 2012].

En este caso particular, dado que la formación de este óxido se produce al inicio de la síntesis del cobre, se atribuye a la dinámica inicial del proceso de recubrimiento: el formaldehído es el último reactivo que se añade a la solución, cuando la muestra ya está sumergida (para que la superficie de la muestra adquiera la temperatura de la solución). El formaldehído tarda un tiempo en distribuirse uniformemente en la solución, pero mientras tanto, la reacción para formar cobre sólido ya ha comenzado. Al existir zonas con diferentes concentraciones de elementos (como baja concentración de formaldehído) en la solución en contacto con la muestra durante la etapa inicial, se pueden estar generando capas con una composición diferente a la del cobre puro. Por esa razón, para obtener una capa de cobre de alta pureza, es importante asegurar una homogeneización adecuada del formaldehído en la solución, antes de sumergir la muestra. En la zona de los terminales se observa además que la adherencia entre las capas de óxido cuproso y cobre puro no es del todo buena, al observarse una pequeña separación entre ellas.

### V.3.3 Sensores basados en níquel

A continuación, se evaluará la respuesta eléctrica del sensor TC\_NiMS2\_RMS cuya capa sensora se basa en níquel depositado por *magnetron sputtering*. La Figura V.19, muestra la respuesta eléctrica de tres medidas (M1, M2 y M3) del sensor. Las regresiones cuadráticas (mostrado en línea discontinua) de los puntos estacionarios registrados coinciden con la respuesta del sensor durante la curva de calibración (graficado en gradiente de amarillo a granate), indicando la rápida respuesta del

sensor a los cambios de temperatura del medio. Además, esto se mantiene más allá de los 250 °C, como se observa en la medida M1 (a más de 275 °C).

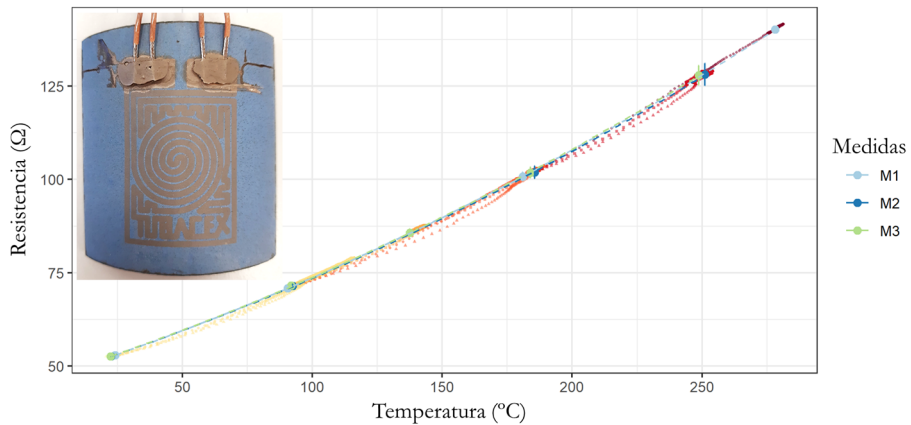


Figura V.19. Respuesta eléctrica del sensor TC\_NiMS2\_RMS, con el níquel depositado por *magnetron sputtering* y el SiO<sub>2</sub> por RMS.

La similitud en los valores de los parámetros de los ajustes cuadráticos (coeficientes A, B y C), que se recogen en la Tabla V.9, indica la alta reproducibilidad obtenida en las medidas. Además, para las tres regresiones se da que R<sup>2</sup> es igual a 1, confirmando la bondad del ajuste cuadrático para la respuesta del níquel como material sensor.

Tabla V.9. Parámetros de las regresiones cuadráticas correspondientes al sensor TC\_NiMS2\_RMS para las medidas desde M1 a M3.

$y = A * x^2 + B * x + C$							
Medida	A	error A	B	error B	C	error C	R2
M1	0,000394	3*10 <sup>-6</sup>	0,2240	0,0010	47,35	0,06	1
M2	0,00040	3*10 <sup>-5</sup>	0,221	0,009	47,5	0,5	1
M3	0,000404	2,0*10 <sup>-5</sup>	0,222	0,006	47,5	0,3	1

Para verificar la estabilidad en temperaturas cercanas a los 250 °C, tras cada una de las medias de calentamiento de la figura anterior, se ha registrado el valor de la resistencia eléctrica durante una hora para un valor fijo de temperatura. En la



Figura V.20 se muestran las medidas de M1 y M3 a una temperatura media cercana a 249 °C, y la medida M2 con una temperatura media de 251,4 °C. Esa diferencia se debe a que la temperatura controlada en el banco de ensayo es la del interior del tubo, no la que se está registrando sobre la superficie exterior del mismo.

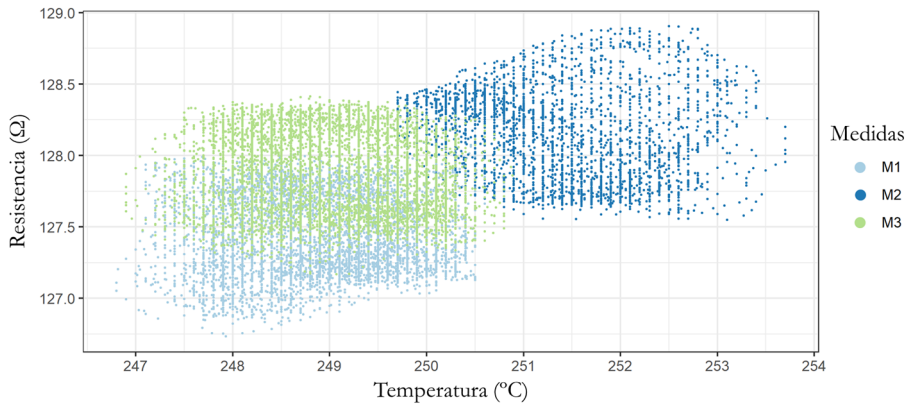


Figura V.20. Ensayo de estabilidad a alta temperatura del sensor TC\_NiMS2\_RMS de níquel depositado y protegido por *magnetron sputtering*.

Analizando los valores de las resistencias medidas (Tabla V.10) para los tres ensayos (M1 a M3) a alta temperatura, se puede observar la estabilidad de la resistencia eléctrica durante la hora que dura cada ensayo, al obtenerse errores pequeños comparados con los valores de la media. Por tanto, la aplicación de un recubrimiento de óxido de silicio por RMS sobre el níquel se postula como una opción muy interesante de cara a protegerlo frente a la oxidación.

Tabla V.10. Media de las temperaturas y resistencias registradas durante los ensayos (M1 a M3) de 1 hora a 250 °C.

Medida	$T$ (°C)		$R$ ( $\Omega$ )	
	Media	error	Media	error
M1	248,9	1,5	127,5	0,5
M2	251,4	1,7	128,1	0,6
M3	249,0	1,5	127,9	0,6

Tras una preparación metalográfica de varios sectores del sensor, al igual que se viene haciendo con el resto de los sensores, y su análisis al SEM (Figura V.21), se confirma la ausencia de deterioro, defectos y fenómenos de difusión de la capa sensora, así como la buena adhesión tanto con el sustrato o capa aislante (Tubacoat) como con la capa protectora ( $\text{SiO}_2$ ).

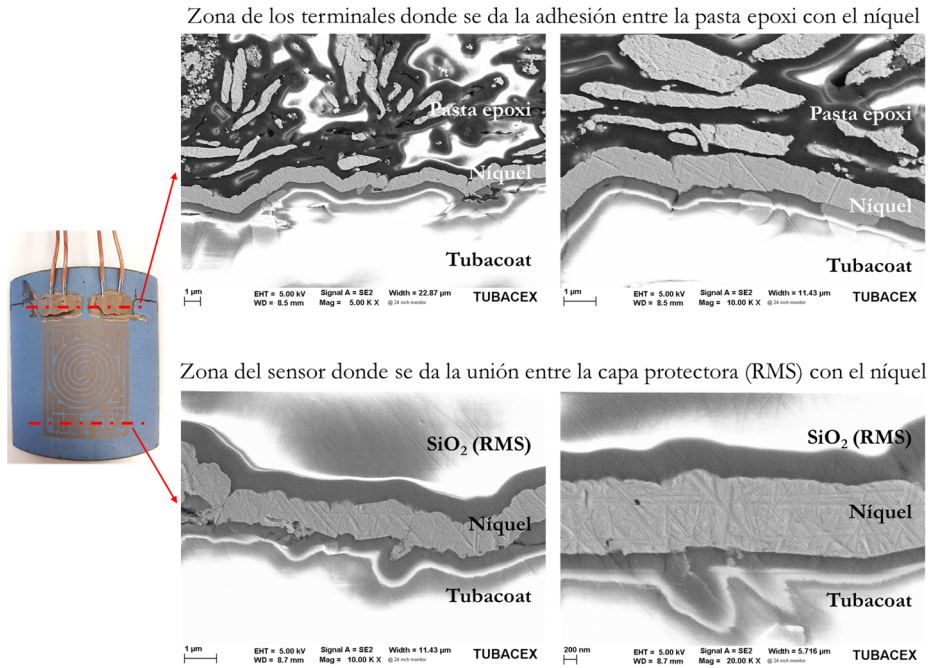


Figura V.21. Caracterización transversal del sensor TC\_NiMS2\_RMS, con el níquel depositado por *magnetron sputtering* y el  $\text{SiO}_2$  por RMS.

### V.3.4 Sensores basados en aluminio

Después de haber advertido el efecto protector de la capa de óxido de silicio sobre el níquel, se ha procedido al estudio de la capa sensora de aluminio (TC\_AIMS1\_RMS). En este caso, también ocurre algo similar, dado que la protección del óxido de silicio ayuda a estabilizar su respuesta (Figura V.22). Ya se ha visto previamente (página 207) que existe una tendencia del sensor a aumentar la resistencia eléctrica de manera descontrolada a partir de los 150 °C ( $M0'$  y  $M1'$ ).

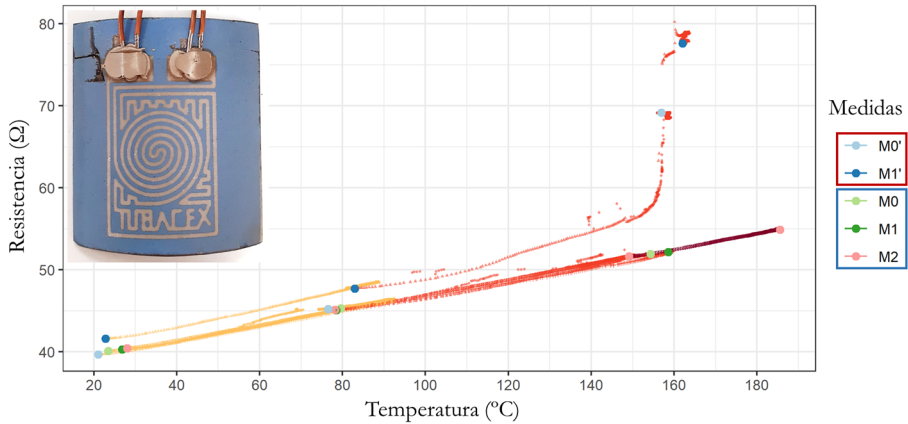


Figura V.22. Respuesta eléctrica del sensor TC\_AIMS1\_RMS de aluminio depositado por *magnetron sputtering* y protegido con SiO<sub>2</sub> mediante RMS.

Sin embargo, tras la deposición de la capa protectora no solo se ha estabilizado la respuesta eléctrica (M0, M1 y M2), sino que se han obtenido tres medidas con un alto grado de repetitividad, tal y como se observa al comparar los valores de los coeficientes de los ajustes lineales ( $R^2 = 1$ ) en la Tabla V.11. El posible aumento de la resistencia eléctrica del circuito sin proteger puede atribuirse, a priori, a la formación de una capa de pasivación como consecuencia de la temperatura y la exposición a una atmósfera oxidante. No obstante, esta fenomenología implicaría un cambio irreversible en la resistencia eléctrica que presenta el circuito. Dado que la medida de esta propiedad recupera su valor inicial, debemos atribuir a otros fenómenos lo observado en las curvas M0' y M1'. Puesto que el circuito de aluminio es un estudio complementario, no se ha abordado en profundidad averiguar el origen de lo observado.

Tabla V.11. Parámetros de las regresiones lineales correspondientes al sensor TC\_AIMS1\_RMS para las medidas desde M0 a M2.

$y = A * x + B$					
Medida	A	error A	B	error B	R <sup>2</sup>
M0	0,0903	0,0009	38,04	0,09	1
M1	0,0899	0,0012	37,95	0,13	1
M2	0,0920	0,0005	37,89	0,07	1

El análisis del sensor TC\_AIMS1\_RMS mediante SEM de la Figura V.23 muestra la buena adhesión de la capa sensora de aluminio con el sustrato, así como con la capa protectora. También se aprecia como los defectos existentes en el aluminio influyen en el crecimiento del óxido del silicio, dado que se generan huecos o grietas en los primeros estadios del crecimiento que luego se van sellando a medida que el recubrimiento ( $\text{SiO}_2$ ) sigue creciendo. Asimismo, no se observan zonas pasivadas o con presencia de oxígeno a causa de las medidas realizadas ( $\text{M0}^{\circ}$  y  $\text{M1}^{\circ}$ ) sin la protección del óxido de silicio, lo que soporta la afirmación del párrafo anterior. Por su parte, en la zona de los terminales no se ha identificado la presencia de fenómenos de difusión de materiales.

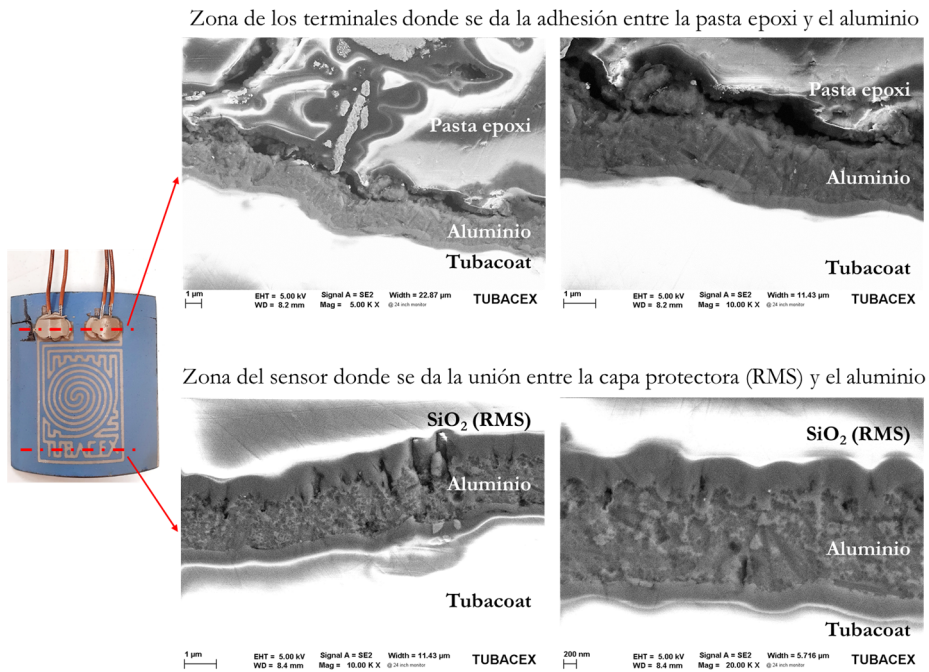


Figura V.23. Caracterización transversal del sensor TC\_AIMS1\_RMS de aluminio (*magnetron sputtering*) con capa de  $\text{SiO}_2$  (RMS).

### V.3.5 Sensor de la aleación de cobre y níquel

Finalmente, se ha caracterizado el sensor TC\_CuNiMS1\_RMS cuya capa sensora se basa en la aleación de cobre y níquel, fabricado por *magnetron sputtering* en un proceso de co-deposición de ambos metales. En la curva M0 de la Figura V.24 se observa un aumento de resistencia a una temperatura cercana a 275 °C. Durante el ensayo de estabilidad a esa temperatura la resistencia eléctrica muestra un continuo aumento. En los ensayos posteriores realizados sobre la misma muestra (M1, M2 y M3) y sus correspondientes ensayos a alta temperatura, no se observa gran inestabilidad. Sin embargo, la resistencia inicial (a temperatura ambiente) sí que va aumentando tras cada ensayo (M1 = 2459,7  $\Omega$ ; M2 = 2488,1  $\Omega$ ; M3 = 2502,2  $\Omega$ ).

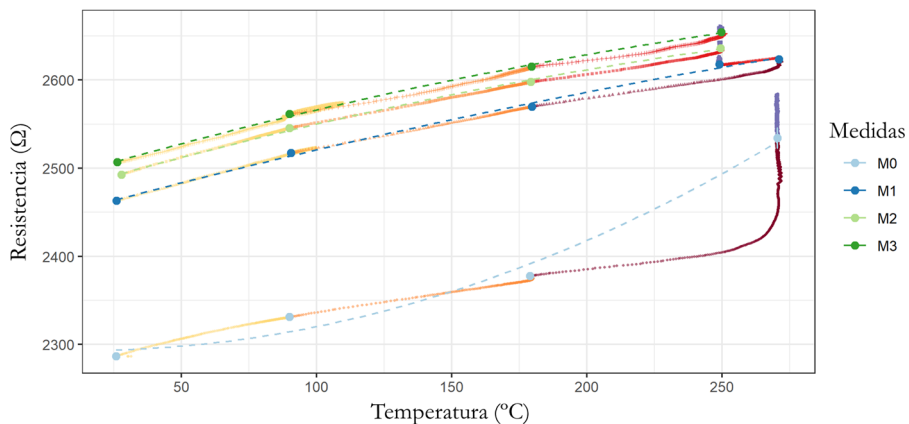


Figura V.24. Respuesta eléctrica del sensor TC\_CuNiMS1\_RMS de cobre/níquel depositado y protegido por *magnetron sputtering*.

Durante las curvas de calentamiento se ha observado un cambio de aspecto en la capa sensora. Este cambio se observa en la Figura V.25, con el antes y el después de la caracterización eléctrica del sensor: se percibe un estrechamiento en el ancho de canal del circuito, posiblemente debido a causa de una reordenación o acomodación del material metálico. Además, también es posible que se esté visualizando este fenómeno en la inestabilidad de la medida M0.

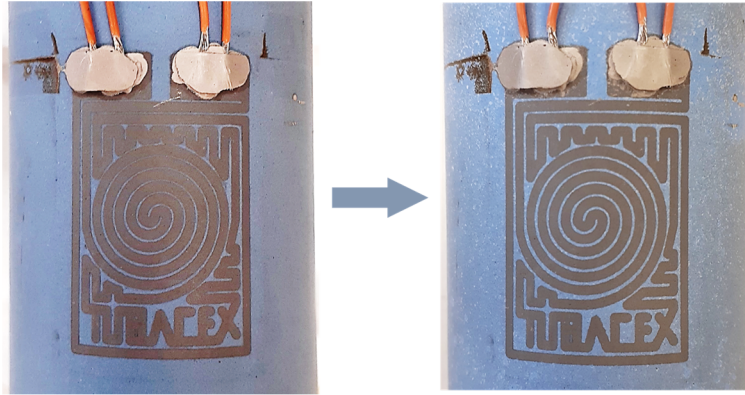


Figura V.25. Evolución del sensor TC\_CuNiMS1\_RMS antes (izquierda) y después (derecha) de la caracterización eléctrica.

En la respuesta eléctrica del sensor (Figura V.24) se ha detectado que el valor de la resistencia eléctrica varía solo  $150 \Omega$  en  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  (desde  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Teniendo en cuenta que la resistencia a temperatura ambiente es del orden de  $2500 \Omega$ , la sensibilidad obtenida del sensor no parece elevada.

En la imagen superior de la Figura V.26 se muestran los valores de la resistividad normalizada de los metales presentado en el subcapítulo IV.1.1, pero con la inclusión de estos valores para el caso de tres aleaciones de cobre/níquel con relación de composición similar al de este trabajo. Así, se observa que la combinación de estos dos metales con buena sensibilidad, sobre todo para el caso del níquel, no da como resultado una aleación con propiedades similares, si no que en este caso se ve merma esa característica.

Los resultados experimentales obtenidos del sensor caracterizado se han comparado con los valores teóricos de resistividad (Figura V.26, imagen inferior) observando un comportamiento similar y validando los resultados.

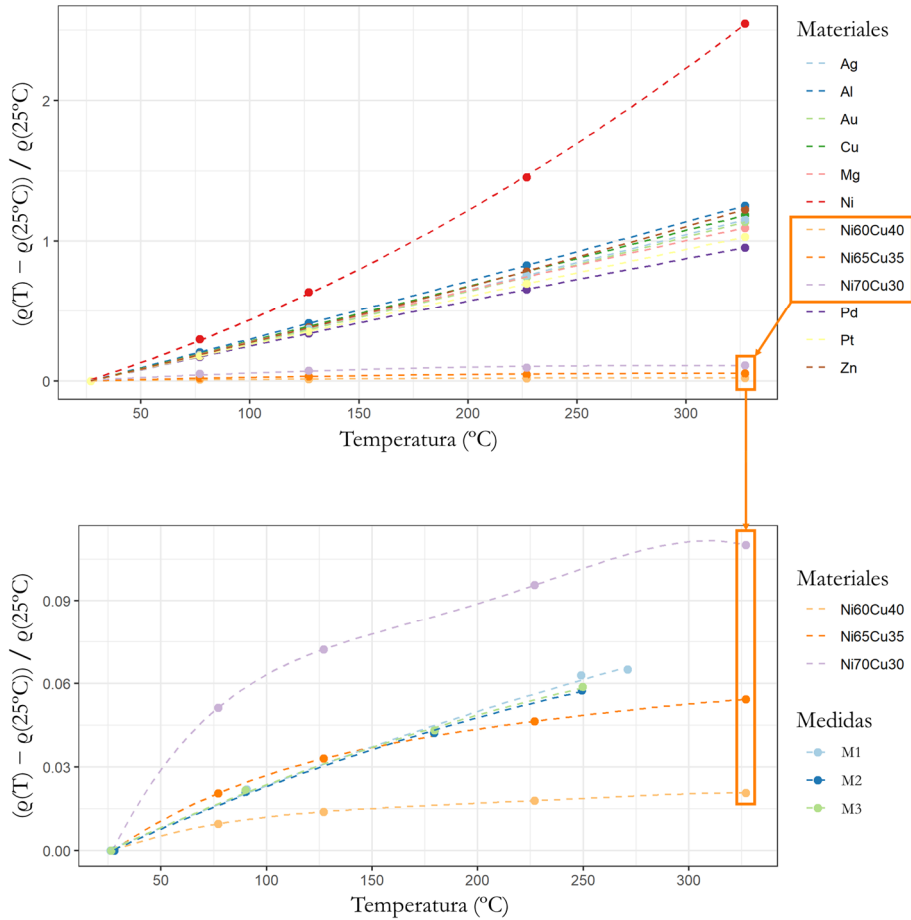


Figura V.26. Imagen superior: evolución de la resistividad normalizada de varios metales y aleaciones de cobre/níquel en función de la temperatura [Ho et al., 1981]. Imagen inferior: ampliación de las aleaciones de cobre/níquel incluyendo las medidas normalizadas M1, M2 y M3 de la caracterización eléctrica del sensor TC\_CuNiMS1\_RMS.

## V.4 Conclusiones

Tras la elección de trabajar en este trabajo con Tubacoat como capa aislante, y la síntesis de diferentes materiales metálicos como capa sensora, este capítulo recoge los resultados de las caracterizaciones eléctricas y microestructurales de las muestras recubiertas con la capa protectora. Es decir, se trata de los resultados de sensores de temperatura con estructura multicapa definidos al comienzo de esta tesis.

Han sido dos las técnicas mediante las cuales se ha depositado un recubrimiento protector basado en óxido de silicio: sol-gel por inmersión y síntesis por RMS

---

(*reactive magnetron sputtering*). A continuación, se muestran las conclusiones para cada circuito sensor protegido:

- Circuito de cobre por *magnetron sputtering*: tras la protección de circuitos de cobre mediante sol-gel y RMS, los resultados muestran comportamientos similares en ambos casos. Se destaca el comportamiento lineal del cobre ( $R^2 = 1$ ), con la presencia de fenómenos de degradación para ambos recubrimientos protectores cuando el sensor es expuesto a temperatura superiores a 200 °C. La caracterización microestructural muestra la interacción de las capas sensora y protectora, indicativo de la afinidad entre el cobre y el óxido de silicio. En el caso del sol-gel, es necesario encontrar otra formulación que minimice la interacción del recubrimiento con el cobre, y para el caso de RMS, la utilización de otro recubrimiento a modo de barrera entre las dos capas.
- Circuito de cobre por *electroless*: en este caso se ha depositado la capa protectora de SiO<sub>2</sub> mediante RMS, y los resultados vuelven a mostrar la degradación del sensor (en este caso, por encima de los 150 °C). Además de observarse fenómenos de difusión, la capa sensora (que se pretende que sea de cobre) presenta una composición mixta en su espesor, con una zona rica en oxígeno (además de cobre) y otra zona pura de cobre. Por tanto, el circuito de cobre autocatalítico requiere de una mejora de los parámetros de síntesis para su correcto funcionamiento.
- Circuito de níquel por *magnetron sputtering*: los sensores se han protegido por medio de las técnicas de sol-gel y RMS. Los resultados en ambos casos son semejantes, con respuestas cuadráticas ( $R^2 = 1$ ) repetitivas (comparando valores de los ajustes), y sin presencia de degradación del circuito sensor (tras el análisis microestructural). Por tanto, se confirma la compatibilidad de los materiales escogidos para estos sensores de níquel en el rango de temperatura de trabajo.
- Circuito de aluminio por *magnetron sputtering*: se ha comprobado la viabilidad de este material sensor por debajo de los 200°C, con una respuesta eléctrica lineal ( $R^2 = 1$ ) y sin presencia de difusión de elementos entre capas.
- Circuito de cobre/níquel (40/60 en peso atómico) por *magnetron sputtering*: la respuesta eléctrica y la búsqueda bibliográfica confirman la disminución de la sensibilidad de esta aleación, identificándose poca estabilidad a alta temperatura.



## V.5 Bibliografía

### A

An, B.-S., Kwon, Y., Oh, J.-S., Lee, C., Choi, S., Kim, H., Lee, M., Pae, S., & Yang, C.-W. (2020). Characteristics of an Amorphous Carbon Layer as a Diffusion Barrier for an Advanced Copper Interconnect. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *12*(2), 3104–3113.

<https://doi.org/10.1021/acsami.9b15562>

### B

Byrne, C., Brennan, B., Lundy, R., Bogan, J., Brady, A., Gomeniuk, Y. Y., Monaghan, S., Hurley, P. K., & Hughes, G. (2017). Physical, chemical and electrical characterisation of the diffusion of copper in silicon dioxide and prevention via a CuAl alloy barrier layer system. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *63*, 227–236.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.02.024>

### C

Castro, J. D., Evaristo, M., & Carvalho, S. (2023). Mechanical and anti-corrosion behaviour of ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films deposited by Reactive High-Power Impulse Magnetron Sputtering for maritime applications. *Surface and Coatings Technology*, *473*, 129991.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129991>

Chang, C. (1989). Outdiffusion of Cu through Au: Comparison of (100) and (111) Cu films epitaxially deposited on Si, and effects of annealing ambients. *Applied Physics Letters*, *55*(26), 2754–2756.  
<https://doi.org/10.1063/1.101944>

Chęcmanowski, J. G., & Szczygiel, B. (2018). The effect of the deposition sequence of sol-gel SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on the corrosion resistance of the FeCrAl alloy during cyclic high-temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology*, *344*, 458–466.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.063>

Chęcmanowski, J. G., Szczygiel, I., Mazur, A., & Szczygiel, B. (2019). Protective properties of SiO<sub>2</sub> with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles sol-gel coatings deposited on FeCrAl alloys. *Ceramics International*, *45*(2), 2811–2819.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.295>

Chen, G.-S., Tau, R.-J., Fang, J.-S., Cheng, Y.-L., & Chen, Y.-C. (2020). Mechanism of strengthening electroless plated copper films with extremely dilute oxide dispersion alloying: The optimal MnO addition. *Applied Surface Science*, *527*, 146816.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.1468>  
16

Chen, G.-S., Yang, T.-M., Chen, S.-T., Cheng, Y.-L., & Fang, J.-S. (2018). A new alternative self-assembled-monolayer activation process for electroless deposition of copper interconnects without a conventional barrier. *Electrochemistry Communications*, 87, 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.12.015>

Chen, J. H., Huo, J. C., Dai, X. H., Wei, L. J., Guo, J. X., Li, X. H., Wang, L. H., Lu, C. J., Wang, J. B., & Liu, B. T. (2017). Barrier properties of ultrathin amorphous Al–Ni alloy film in Cu/Si or Cu/SiO<sub>2</sub> contact system. *Physica Status Solidi (a)*, 214(2), 1600522. <https://doi.org/10.1002/pssa.201600522>

## D

Díaz León, J. J., Garrett, M. P., Zhang, J., & Kobayashi, N. P. (2015). Aluminum titanium oxide alloys: Deposition of amorphous, transparent, corrosion-resistant films by pulsed DC reactive magnetron sputtering with RF substrate bias. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36, 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.039>

## E

Ershov, S., Druart, M.-E., Poelman, M., Cossement, D., Snyders, R., & Olivier, M.-G.

(2013). Deposition of cerium oxide thin films by reactive magnetron sputtering for the development of corrosion protective coatings. *Corrosion Science*, 75, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.028>

## G

Guzman, D. M., Onofrio, N., & Strachan, A. (2015). Stability and migration of small copper clusters in amorphous dielectrics. *Journal of Applied Physics*, 117(19), 195702. <https://doi.org/10.1063/1.4921059>

## H

Ho, C. Y., Ackerman, M. W., Wu, K. Y., Havill, T. N., Bogaard, R. H., Matula, R. A., Oh, S. G., & James, H. M. (1981). *Electrical resistivity of ten selected binary alloy systems* (p. 449). CINDAS-Center for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis.

Holloway, K., & Fryer, P. M. (1990). Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon. *Applied Physics Letters*, 57(17), 1736–1738. <https://doi.org/10.1063/1.104051>

Holloway, K., Fryer, P. M., Cabral, C., Harper, J. M. E., Bailey, P. J., & Kelleher, K. H. (1992). Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and effect of nitrogen additions. *Journal of Applied Physics*, 71(11), 5433–5444. <https://doi.org/10.1063/1.350566>

**I**

Istratov, A. A. (2001). Physics of Copper in Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(1).

**J**

Jiang, C., Li, R., Wang, X., Shang, H., Zhang, Y., & Liaw, P. K. (2020). Diffusion Barrier Performance of AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N High-Entropy Alloy Films for Cu/Si Connect System. *Entropy*, 22(2), 234. <https://doi.org/10.3390/e22020234>

**L**

Liu, W. L., Chen, W. J., Tsai, T. K., Hsieh, S. H., & Liu, C. M. (2006). Effect of tin-doped indium oxide film thickness on the diffusion barrier between silicon and copper. *Thin Solid Films*, 515(4), 2387–2392. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.042>

**M**

Mishra, T., Mahato, M., & Tiwari, S. K. (2021). Oxide-based self-cleaning and corrosion protective coatings. In *Handbook of Modern Coating Technologies* (pp. 135–173). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63237-1.00005-X>

**O**

Oita, M., Matsuoka, M., & Iwakura, C. (1997). Deposition rate and morphology of electroless copper film from solutions containing 2,2'-dipyridyl. *Electrochimica Acta*, 42(9), 1435–1440. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00367-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00367-2)

**R**

Rodič, P., Milošev, I., Lekka, M., Andreatta, F., & Fedrizzi, L. (2018). Corrosion behaviour and chemical stability of transparent hybrid sol-gel coatings deposited on aluminium in acidic and alkaline solutions. *Progress in Organic Coatings*, 124, 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.025>

**S**

Schuster, C. E., Vangel, M. G., & Scha, H. A. (2001). Improved estimation of the resistivity of pure copper and electrical determination of thin copper film dimensions. *Microelectronics Reliability*.

Sezgin, A., Čtvrtlík, R., Václavěk, L., Tomáščík, J., Nožka, L., Menşur, E., & Türküz, S. (2023). Optical, structural and mechanical properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films deposited on glass using magnetron sputtering. *Materials Today Communications*, 35, 106334.

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106334>

Susman, M. D., Feldman, Y., Vaskevich, A., & Rubinstein, I. (2012). Chemical Deposition and Stabilization of Plasmonic Copper Nanoparticle Films on Transparent Substrates. *Chemistry of Materials*, 24(13), 2501–2508.

<https://doi.org/10.1021/cm300699f>

## W

Wen, C., Cao, B. Y., Shi, Z. Q., Ma, Y. J., Wang, J. X., & Yang, W. B. (2021). Quantitative analysis on the oxygen diffusion in pyramidal textured surfaces of silicon and copper via transmission electron microscopy. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105464.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105464>

Wu, C.-C. (2020). Ultra-high transparent sandwich structure with a silicon dioxide passivation layer prepared on a colorless polyimide substrate for a flexible capacitive touch screen panel. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 207, 110350.

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110350>

## Y

Yu, Z., Xue, J., Yao, Q., Hui, G., Jiang, Y., & Xue, W. (2017). Annealing-free copper source-drain electrodes based on copper–calcium diffusion barrier for amorphous silicon thin film transistor. *Thin Solid Films*, 624, 106–110.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.01>

## VI. Captura de datos

---

---

Uno de los objetivos principales de este trabajo ha sido el estudio de viabilidad de la fabricación de sensores de capa fina sobre tubos de acero inoxidable. Una vez demostrada la posibilidad de medir temperaturas en este tipo de sustrato, es momento de definir el resto de los elementos que hacen viable un sensor, para obtener así un sistema de medida lo más robusto posible.

De cara a que el sensor, con configuración multicapa en este caso, realice la medida de un parámetro, este debe de ir acoplado a elementos o componentes adicionales los cuales se agruparán en cuatro bloques o unidades, según su funcionalidad [Gulati et al. 2022; Healy, Newe, and Lewis 2008]:

- **Unidad sensora:** incluye el propio sensor (en este trabajo, un sensor de temperatura multicapa) y aquellos componentes necesarios para realizar la medida.
- **Unidad de procesamiento:** en ella, el controlador ejecuta las órdenes que le son comunicadas, procediendo a la medición, y realizando los cálculos y tratamiento de datos para el que está programado.
- **Unidad de comunicación:** se trata del protocolo de comunicaciones del que dispone el sistema para transferir los datos con el exterior, así como para recibir las órdenes o información pertinente.

- **Unidad de alimentación:** se encarga de alimentar el sistema con corriente eléctrica, por lo general de manera inalámbrica (baterías).

El esquema de la Figura VI.1 describe la solución de tubo sensor objetivo de este trabajo. En ella, las unidades de procesamiento, comunicación y alimentación, así como los componentes necesarios para realizar la medición del sensor, y pertenecientes a la unidad sensora, se encuentran en una especie de caja negra a un lado del sensor. Se aprecia que el sensor multicapa de la unidad sensora es el único componente que quedaría fuera de esa caja, dado el diseño escogido para este trabajo, y se conectaría a este mediante cables.

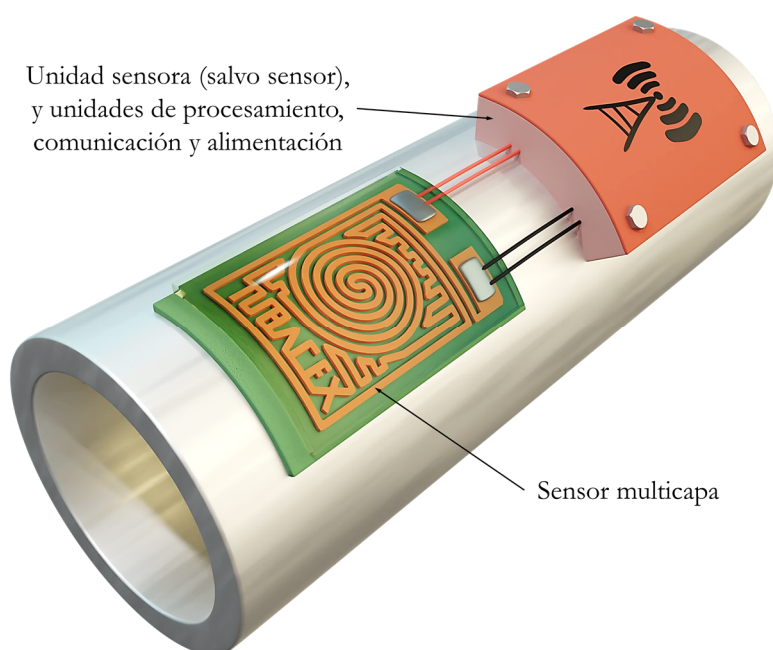


Figura VI.1. Esquema del tubo sensor diseñado en este trabajo.

Esta arquitectura de componentes (o unidades) es la utilizada habitualmente en los nodos sensores. Dentro de una red de sensores, un **nodo sensor** es aquel que, gracias a las unidades ya descritas, mide, procesa y comunica de manera inalámbrica la información a otros nodos de la red. A esta configuración de red de sensores se le conoce como **red de sensores inalámbrica** (WSN, del inglés *Wireless Sensor Network*). En ella, los diferentes sensores se comunican entre sí para transmitir la información a lo largo de la red [Sahar et al. 2021; Jiang et al. 2020],

hasta la zona donde se encuentra una puerta de enlace, pasarela o *gateway*. Esta pasarela transmite la información a través de Internet hasta el usuario final, quien recoge los datos de los sensores. La Figura VI.2 incluye estos elementos adicionales que acompañan a la red de sensores.

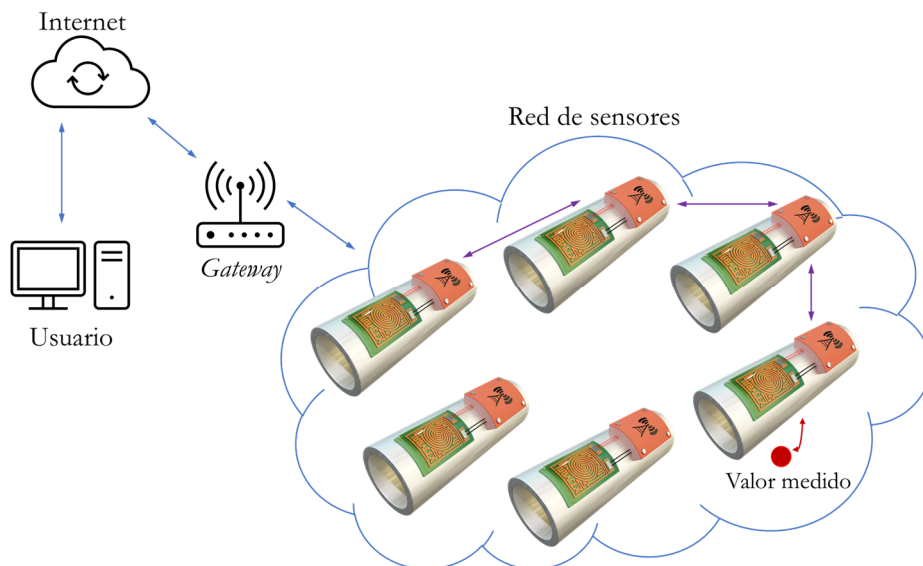


Figura VI.2. Arquitectura de una red de sensores inalámbrica o WSN.

En los últimos años, las WSNs han sido implementadas en varios sectores. Por ejemplo, en un planeta cada vez más poblado, el sector de la agricultura está buscando maneras de expandirse y adaptarse a los nuevos retos climáticos y de gestión del agua, mediante lo que se conoce como la agricultura de precisión (*precision agriculture* o PA). Tal es la preocupación en este sentido, que ya se encuentran trabajos como el de Jihani et al., 2023, del uso de WSN para la realización de un riego eficiente o *smart irrigation*.

El trabajo de Hamami & Nassereddine, 2020, además recoge los diferentes estudios llevados a cabo en la monitorización de la humedad y temperatura del suelo y del aire, así como de conductividades eléctricas o de pH, todo ello en el contexto de las redes inalámbricas. El estudio de Mohinur Rahaman & Azharuddin, 2022, describe los conceptos de WSN y *machine learning* en el campo de la agricultura, incidiendo en la necesidad de combinar las técnicas descritas con el *deep learning* o aprendizaje profundo (el uso de algoritmos para modelar sistemas no lineales) para transformar la agricultura tradicional en agricultura de precisión (Figura VI.3).

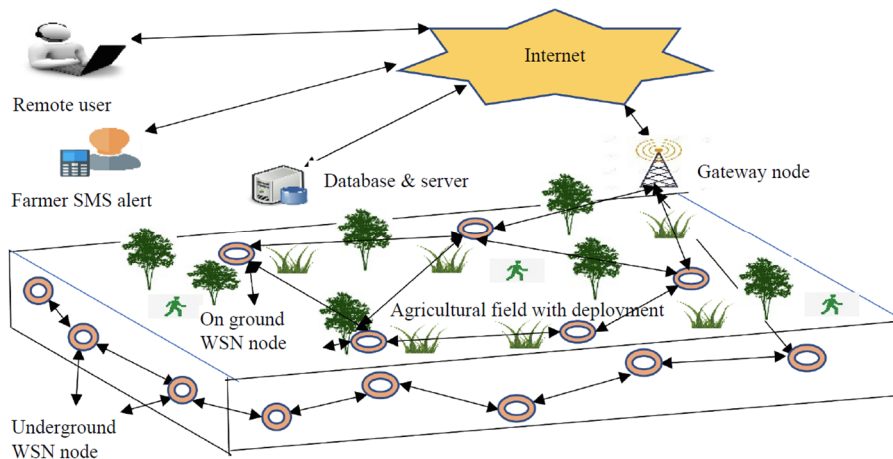


Figura VI.3. Una WSN típica implementada para aplicaciones agrícolas [Mohinur Rahaman & Azharuddin, 2022].

Otro sector que mira con interés a las WSN es la urbanística, centrada en implementar soluciones alineadas con la *smart city* o ciudad inteligente, otra vez movidas por los retos que suponen las ciudades cada vez más pobladas [Adam et al., 2020; Lopez-Farías et al., 2023; Peixoto & Costa, 2017]. Así, la monitorización del transporte (vehículos, aparcamientos, etc.), de la logística e infraestructura (túneles, puentes, edificios públicos, etc.), del medioambiente (calidad del aire, incendios, accidentes geográficos, contaminación lumínica, etc.), de los sistemas de salud (ambulancias, hospitales, etc.), o por qué no, de la agricultura y ganadería, con el rápido intercambio de información entre todos ellos, permite la rápida toma de decisiones que facilitan el día a día de la vida en la ciudad.

Con la visión de avanzar hacia una solución WSN, este capítulo abordará el estudio de cada una de las unidades del nodo sensor (teniendo en cuenta la tipología de sensor trabajada en esta tesis) presentadas al comienzo del capítulo, teniendo en cuenta las diferentes vías y posibilidades de componentes electrónicos comerciales, dependiendo de factores como el tamaño, el precio, las condiciones de aplicación, o la disponibilidad. Para cada caso, se desgranará su funcionalidad y las diferentes opciones que existen para llevar a cabo dicha tarea.



## VI.1 Unidad sensora

El principal componente del nodo sensor es el propio sensor, que en este trabajo resulta ser un sensor activo y cuyo desarrollo se ha llevado a cabo en los capítulos previos, y que, por definición, necesita de energía eléctrica (corriente continua en este trabajo) para realizar la medición. Este proceso de medición, además de dar información acerca del sensor, debe realizarse de manera segura para que no dañe el sensor a causa del paso de corriente eléctrica.

Mientras que la conexión del sensor a través de los terminales se ha realizado mediante la configuración de cuatro hilos o cables para realizar la correcta caracterización del sensor a lo largo de este trabajo, para este apartado en particular, donde el objetivo es diseñar los elementos que lo acompañarían en una posible solución final, se ha trabajado con sensores conectados a dos hilos o cables. Esto ha permitido simplificar la configuración del resto de los elementos de la unidad sensora.

### VI.1.1 Medida del sensor

Suponiendo que el sensor está conectado a dos hilos o cables, la electricidad circulará desde uno de los terminales, atravesando el circuito sensor, hasta emerger por el otro extremo del circuito resistivo. El diferencial de potencial que se mide entre los dos bornes del sensor es el que aporta información sobre el parámetro físico monitorizado. En este caso, para la determinación de la temperatura se requiere medir la resistencia eléctrica, por lo que se hace uso de la ley de Ohm, donde  $V$  es el voltaje,  $I$  es la intensidad de corriente, y  $R$  la resistencia eléctrica:

$$V = I * R$$

De las distintas maneras que existen para medir el valor de la resistencia mediante un microcontrolador (puente de Wheatstone, amplificador de voltaje, etc. [Hilberer et al. 2018]) la más habitual y simple es la configuración de divisor de tensiones, basada en de medir la caída de potencial de la resistencia (Figura VI.4). En la configuración resistiva, se colocan en serie dos resistencias: una de ellas es de referencia, con un valor conocido de resistencia; y la otra es la que se quiere medir. Una de ellas se conecta a tierra y la otra a  $V_{in}$ , o voltaje de entrada. Así, el voltaje  $V_{out}$  se define de la siguiente manera:

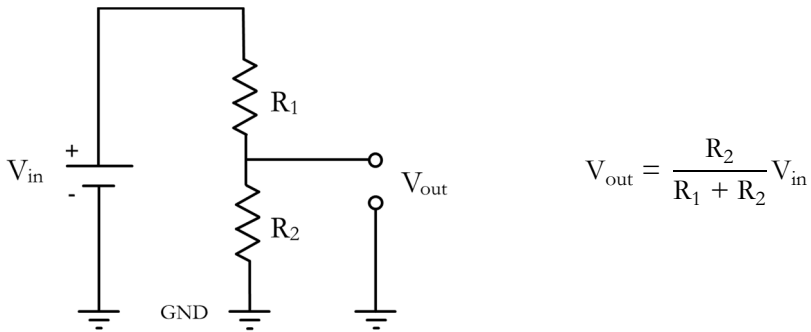


Figura VI.4. Divisor de tensiones en la configuración resistiva.

En este caso, el sensor resistivo que se quiere medir,  $R_1$ , corresponde a una resistencia de valor fijo en el instante en el que se mide;  $R_2$  es la resistencia del sensor;  $V_{in}$  es el voltaje aplicado por el microcontrolador (del que se hablará más adelante); y  $V_{out}$  es la caída de tensión que se da en la misma.

### VI.1.2 Conversión de analógico a digital

Para que el valor  $V_{out}$  sea legible por un microcontrolador, es necesario convertirlo a un valor digital mediante un convertidor ADC (Analogic to Digital Converter). Algunos procesadores cuentan con entradas analógicas para medir estas señales en su interior. También existe la opción de realizar esta conversión con un dispositivo externo y liberar de esta carga al procesador. Además, estos conversores externos suelen presentar mejores características técnicas (más funcionalidades y más resolución) si se compara con muchos de los internos de los procesadores más habituales.

En este trabajo se ha utilizado un conversor ADS1115 (Figura VI.5) que dispone de cuatro entradas analógicas (A0, A1, A2 y A3), y que tras la conversión cuenta cada una con 15 bits para la medición (32.768 valores) y uno para el signo, es decir, 16 bits en total (entre -32.768 y 32.767). Este conversor necesita ser alimentado por la entrada Vdd con 5 V y conectado a tierra (GND). Las señales del reloj (SCL) y de transferencia de datos (SDA) se conectan al procesador principal. Dispone también de un pin para determinar la dirección I2C del dispositivo (ADDR) y otro para la señal de alerta (ALRT).

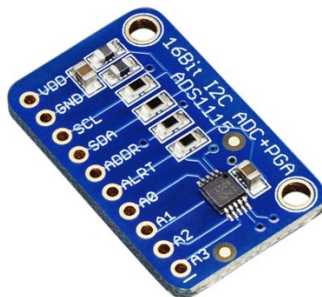


Figura VI.5. Convertidor ADS1115 de 16 bits.

Finalmente, este conversor dispone de un amplificador de ganancia programable (o PGA por sus siglas en inglés, *Programmable Gain Amplifier*). Así se consigue obtener mayor exactitud cuando se midan tensiones por debajo de los 5 V. Al ser programable la ganancia, esta se puede ajustar mediante código al rango de medida analógico.

El conversor dispone de tres configuraciones posibles:

- En la configuración de comparación, se puede activar una alerta al alcanzar un valor umbral en alguno de los canales de entrada.
- En el modo diferencial se usa para medir tensiones negativas dado que hace uso de dos pines para la medición. Al disponer de cuatro pines, se pueden hacer dos mediciones.
- Finalmente, en el modo single ended las cargas se conectan individualmente entre la entrada analógica y la tierra. En este modo se pueden medir cuatro señales a la vez.

El sensor es un elemento con un valor de resistencia positiva, que por el paso de una corriente eléctrica consume tensión eléctrica, transformándola en calor por el efecto Joule. Es decir, se observa una caída de tensión entre sus bornes. Esta caída siempre será positiva, dado que el sensor no es una fuente de tensión. Teniendo esto en cuenta, la configuración del convertidor escogida en este caso ha sido la de *single ended*: medida de tensión positiva.

### VI.1.3 Esquema de conexiones

En la Figura VI.6 se puede apreciar la conexión de los elementos y pines llevada a cabo al unir los conceptos explicados hasta ahora: la conexión del sensor en modo

divisor de tensión con los pines del convertidor ADC. La alimentación (Vdd) y la conexión a tierra vienen del procesador principal, que se explicará en el siguiente apartado. Así mismo, las señales SCL y SDA se consideran como entrada de datos en el procesador.

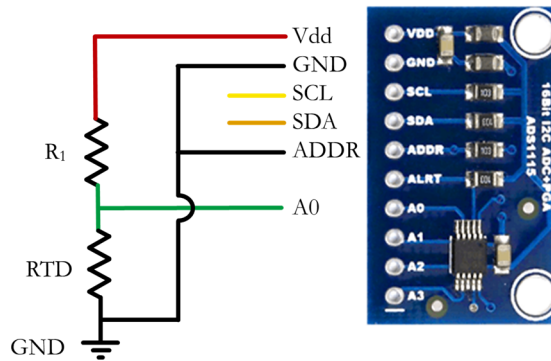


Figura VI.6. Conexión del sensor con el convertidor ADS1115 mediante la división de tensiones.

## VI.2 Procesamiento de datos

Hasta el momento, se ha mostrado como medir la caída de tensión que se da en el sensor. Sin embargo, se requiere de un procesador o controlador que ejecute la acción de realizar dicha medición. Es más, la frecuencia de muestreo, la conversión o tratamiento de la lectura realizada, o la frecuencia de envío de datos (comunicación) son algunas de las funciones clave que ha de realizar el elemento procesador. La programación de estas acciones se ha realizado mediante un lenguaje de código abierto (basado en gran medida en Java) y de fácil utilización con el que está diseñado el software de Arduino, dado que todos los elementos utilizados son compatibles con dicho lenguaje.

La primera tarea llevada a cabo a la hora de desarrollar el programa del controlador ha sido la de establecer las comunicaciones (de las que se hablará en el apartado de “comunicación de datos”) y definir la ganancia del amplificador. Como ya se ha comentado, el convertidor ADC utilizado en este trabajo dispone de un amplificador de ganancia programable, que como su nombre indica, permite establecer una ganancia para el valor medido, mediante código, y así obtener mayor precisión. Dicha ganancia irá en consonancia con el rango del voltaje que se espera medir mediante el pin analógico. Tras realizar la medida, se le aplica la ganancia en forma de multiplicador al valor del voltaje medido.

Con la medida de la caída de tensión del sensor ( $V_{out}$ ) realizada, la siguiente tarea es la de calcular el valor de la resistencia del sensor RTD (en el instante de la medición) mediante la fórmula de la división de tensiones presentada en el apartado anterior:

$$R_2 = RTD = \frac{V_{out}}{V_{in} - V_{out}} R_1 \quad [\text{Ec. 5}]$$

Este valor de resistencia finalmente se introduce en la ecuación característica del sensor que se ha obtenido a partir de la caracterización eléctrica llevada a cabo en capítulos anteriores, para obtener así el valor de la temperatura en ese instante (ecuación 6). Mediante un protocolo de comunicaciones que se definirá más adelante, se envía este valor de temperatura, y tras un tiempo de espera, se procede a realizar una nueva medición.

$$T = \frac{R(T) - R(0^\circ\text{C})}{\text{pendiente}} = \frac{RTD - R(0^\circ\text{C})}{\text{pendiente}} \quad [\text{Ec. 6}]$$

### VI.2.1 Placa de desarrollo

Para llevar a cabo las funciones descritas se ha empleado una placa de desarrollo comercial. Las placas de desarrollo u ordenadores de placa única (SBC, del inglés *Single Board Computer*) son ordenadores o computadoras de placa simple, montadas generalmente con microprocesadores, memorias y demás componentes de tamaño y coste reducido.

Utilizadas en el sector de la educación y por aficionados a la electrónica e informática, en los últimos años han experimentado un gran desarrollo debido a proyectos del tipo *do it yourself* (DIY) o “hazlo tú mismo”, creándose toda una comunidad de personas y compañías implicadas en ofrecer y enseñar todas las posibilidades que presentan estos ordenadores de coste reducido.

En este trabajo se ha utilizado una placa Wemos D1 mini Pro (Figura VI.7), debido en parte al reducido tamaño y a que dispone de varias entradas digitales, además de una entrada analógica. Su tensión de funcionamiento es de 3,3 V, los cuales pueden suministrarse de tres formas distintas:

- Directamente, a través del pin de entrada de 3,3 V, quedando el pin de 5 V inutilizado.

- Por la entrada de 5 V, dado que dispone de un regulador de tensiones para poder operar a 3,3 V. Además, el pin de 3,3 V ofrecerá este voltaje de salida.
- El puerto USB mini suministrará 5 V, y al igual que en el caso anterior, la placa funcionará adecuadamente, dado el regulador de tensiones. Además, los pines de 3,3 V y de 5 V estarán operativos.



Figura VI.7. Placa de desarrollo Wemos D1 mini Pro.

En el apartado anterior se ha visto que es necesario comunicar o conectar al procesador las señales SCL y SDA. Estos, se han conectado a la placa Wemos mediante los pines D1 y D2, respectivamente. La alimentación del convertidor (Vdd) se ha realizado por los pines de 3,3 V o 5 V de la placa Wemos, dependiendo de la alimentación de la propia placa (Figura VI.8).

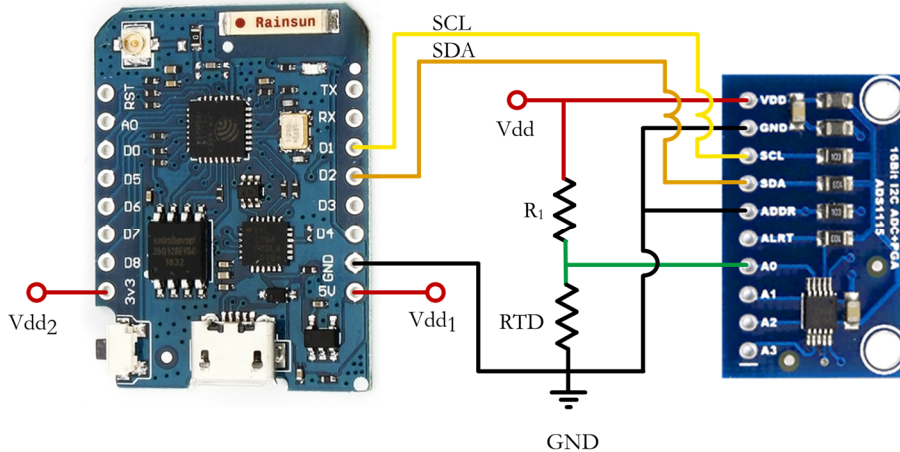


Figura VI.8. Conexión de los pines de la placa de desarrollo Wemos D1 Mini Pro.

## VI.2.2 Seguridad de la placa

A la hora de dimensionar la resistencia  $R_I$ , hay que tener en cuenta su doble funcionalidad:

- Actúa como resistencia de referencia en el divisor de tensiones.
- Su funcionalidad también está vinculada a la seguridad de la placa procesadora.

Es decir, en el momento que se alimente la placa, en la suma de las dos resistencias ( $R_I$  y el sensor) caerá un voltaje de 3,3 V o 5 V, dependiendo del caso. Esto demandará una corriente de la placa procesadora, cuyo valor, en el caso de la Wemos d1 mini Pro, no debe superar los 12 mA. Para evitar problemas mayores, se limitará la corriente a 10 mA.

$$R = R_I + RTD = \frac{3,3 \text{ V ó } 5 \text{ V}}{10 \text{ mA}}$$

En este caso hay que tener en cuenta que el valor de la resistencia RTD es variable, y que, por tanto, la corriente demandada también lo será. En este trabajo se ha comprobado la variabilidad de los rangos de resistencia eléctrica para un mismo diseño de sensor, dependiendo de parámetros como el metal utilizado o temperatura a la que se ha sintetizado.

Es por ello, que cada caso requiere de un análisis particular a la hora de escoger la resistencia fija ( $R_I$ ) que permita trabajar de manera segura a la placa principal, teniendo en cuenta que para un determinado sensor se dispondrá de una corriente mínima cuando la resistencia medida sea máxima (en el caso de los metales, cuando se mida la máxima temperatura de trabajo) y una corriente máxima para el caso de que la resistencia medida sea mínima (la temperatura mínima de trabajo en el caso de los metales).

$$I_{\min} = \frac{3,3 \text{ V ó } 5 \text{ V}}{R_{\max}} \quad ; \quad I_{\max} = \frac{3,3 \text{ V ó } 5 \text{ V}}{R_{\min}}$$

Teniendo en cuenta el rango de los valores de resistencia del RTD para los sensores de este trabajo, y las tras realizar los cálculos con estas expresiones, se ha definido una resistencia fija ( $R_I$ ) de 220  $\Omega$  para los sensores de este trabajo.

### VI.3 Comunicación de datos

El sistema de comunicaciones tiene como objetivo la transferencia de datos, tanto hacia el nodo sensor, para dar la orden de medición, por ejemplo, como desde el nodo hacia otro dispositivo o servidor externo (como el *gateway*), para el envío de la medida realizada.

La transferencia de datos mediante cable o fibra óptica ha sido tradicionalmente la más utilizada, dado que, además, la alimentación se puede realizar con el mismo método. Es decir, una vez de cablear un entorno se aprovecha tanto para el sistema de alimentación como para el de comunicaciones. Sin embargo, el interés de monitorizar componentes en entornos complejos ha llevado a aplicar distintas soluciones inalámbricas para la transferencia de datos.

Existen diversos protocolos y estándares de comunicación, así como varias especificaciones a nivel industrial, aplicables a cada sector dependiendo del entorno de trabajo o volumen de datos, por ejemplo. Se pueden englobar en técnicas de radiofrecuencia (RF), comunicación por láser e infrarrojos. Las comunicaciones por radiofrecuencia son las más comunes y extendidas en aplicaciones de sensorización inalámbrica, dado que tienen la capacidad de propagarse por la atmósfera, la vegetación y gran parte de los materiales urbanísticos.

A la hora de seleccionar la tecnología más adecuada de comunicación, uno de los principales criterios para tener en cuenta es la distancia que tiene que recorrer dicha transmisión, es decir, la cobertura. Así, se encuentran las redes estandarizadas por el IEEE (*Institute of Electrical and Electronics Engineers*) que se ilustran en la Figura VI.9 y se detallan a continuación [Fahmy 2021; Hidalgo-Leon et al. 2022; J.-R. Jiang and Liao 2016]:

- Cobertura personal o WPAN (*Wireless Personal Area Network*): tecnologías basadas en Bluetooth, ZigBee, o de banda ultraancha (UWB, *ultra-wideband*).
- Cobertura local o WLAN (*Wireless Local Area Network*): tecnologías basadas en Wi-Fi (*Wireless Fidelity*).
- Área metropolitana o WMAN (*Wireless Metropolitan Area Network*): tecnologías basadas en WiMax (*Worldwide Interoperability for Microwave Access*).



- Área amplia o WWAN (*Wireless Wide Area Network*): tecnologías basadas en UMTS (*Universal Mobile Telecommunications System*) como las 3G, 4G y 5G (tercera, cuarta y quinta generación, respectivamente).
- Área regional o WRAN (*Wireless Regional Area Network*): tecnología que utiliza los espacios blancos del espectro de frecuencia de la televisión.

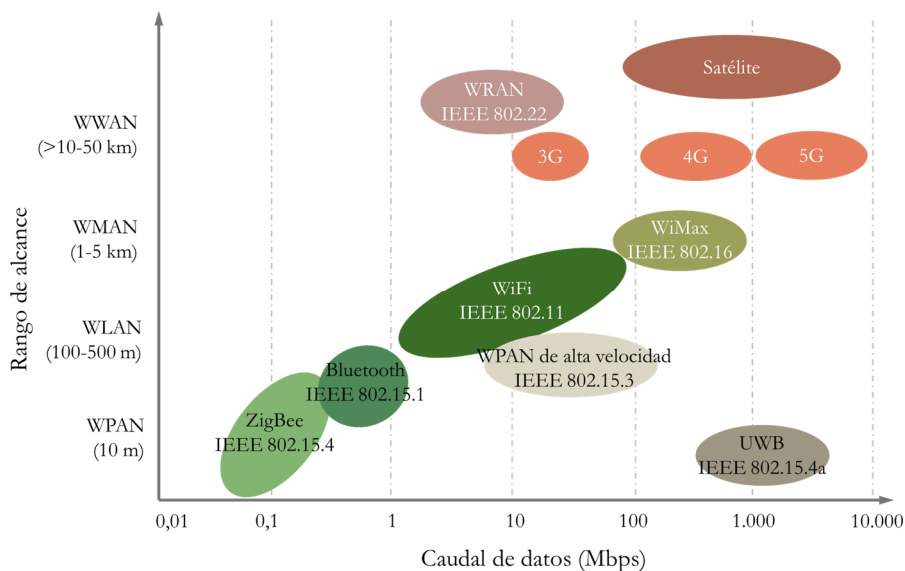


Figura VI.9. Clasificación de los estándares de conexión inalámbrica según el alcance. Figura basada en Fahmy 2021.

Al tratarse el demostrador desarrollado en este trabajo de un prototipo para una zona de interior o controlada, se ha escogido la comunicación por Wifi como la más adecuada. De hecho, esta ha sido una razón más para escoger la placa Wemos D1mini Pro de la que se ha hablado en el apartado anterior, dado que dispone de este tipo de protocolo de comunicación. Mediante el software de programación de Arduino, se ha establecido esta comunicación a través de la red interna de Wifi en las oficinas del Grupo Tubacex hacia un dispositivo móvil, en concreto, un teléfono móvil. En este teléfono móvil se ha instalado la aplicación Blynk.

## VI.4 Sistema de alimentación

A la hora de diseñar un sistema inalámbrico al 100%, esto tiene implicaciones en todas las unidades que lo conforman, y en este caso, también afecta al sistema de alimentación del nodo sensor. La solución habitual para obtener autonomía, desde el punto de vista eléctrico, es el uso de baterías eléctricas, cuya función es la de almacenar energía, cuando hay un excedente, por ejemplo, para transformarla en electricidad cuando sea necesario.

Para llevar a cabo la carga de la batería, en este trabajo se ha planteado usar una placa solar para el aprovechamiento de parte de la energía del sol, entendiendo que para ciertas aplicaciones el nodo sensor pudiera estar a la intemperie y con posibilidad de aprovechar esa fuente de energía. Para realizar la conexión entre la placa solar y la batería se ha utilizado un módulo TP4056 como el de la Figura VI.10.

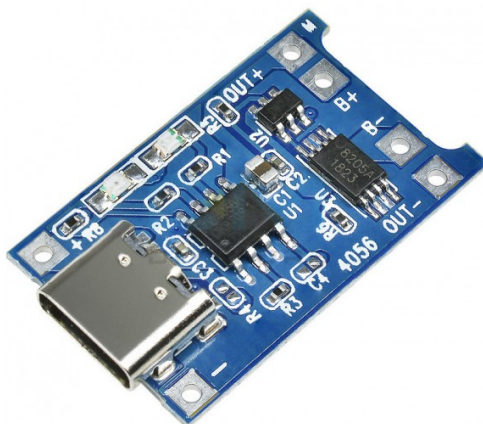


Figura VI.10. Módulo TP4056 de carga de baterías.

Dicho módulo, es un cargador lineal de baterías de iones de litio y BMS, o *battery management system*. La batería seleccionada para el dispositivo ha sido el elemento 18650 de 3,7 V (con carga máxima de 4,2 V). El voltaje de entrada en este módulo es de 5 V (con un máximo de 5,5 V), el cual se puede suministrar a través de los pines de entrada (mediante de la placa solar, por ejemplo) o por la conexión USB de tipo C, siendo la corriente máxima de carga de 1 A. La conexión del módulo TP4056 con el resto de los componentes se ha realizado siguiendo el esquema de la Figura VI.11, donde se observan la placa solar y la batería, como fuente de alimentación y dispositivo de almacenamiento, respectivamente.

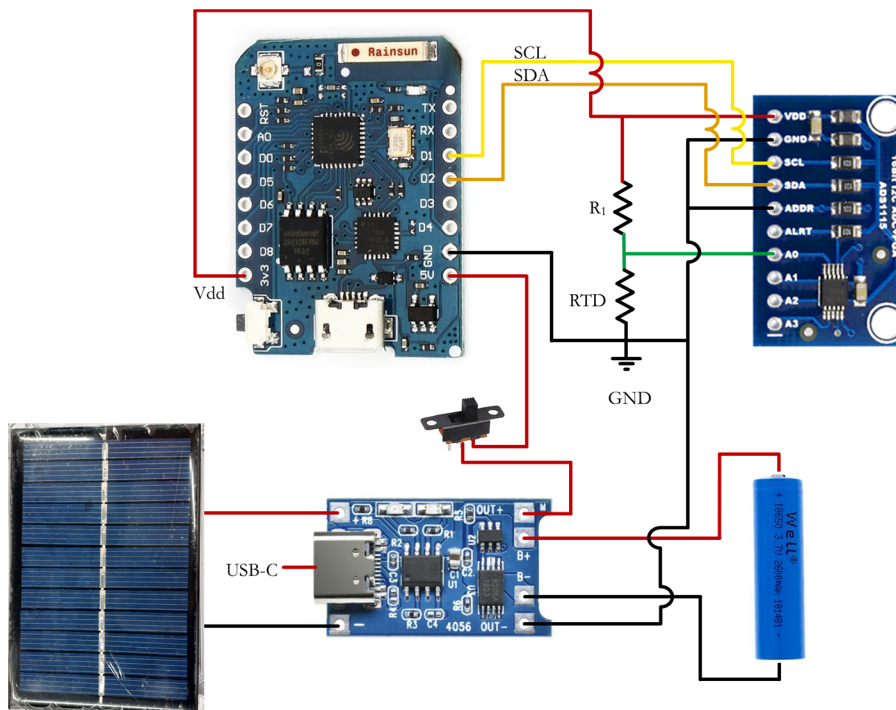


Figura VI.11. Esquema del nodo sensor en el modo de alimentación por batería y placa solar.

El objetivo de crear este tipo de prototipos o demostradores es la de estar expuestos de cara al público, pero en un espacio controlado o de interior. Teniendo en cuenta que en este tipo de espacios la iluminación solar es escasa y que lo que sí que abundan son los enchufes conectados a la red eléctrica, esta ha sido una opción para valorar en el trabajo.

La placa de desarrollo Wemos de este trabajo dispone de una alimentación por conexión Micro USB, con lo que además de servir para cargar en él el programa de control de Arduino, también sirve para alimentar la propia placa. Esta a su vez, alimenta el resto de los componentes a través de los pines disponibles. La Figura VI.12 muestra el esquema de conexión de los componentes para este caso.

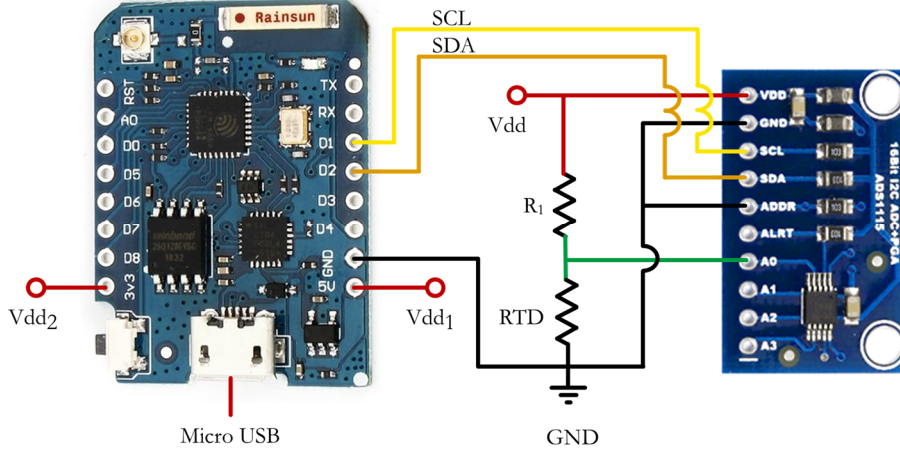


Figura VI.12. Esquema del nodo sensor en el modo de alimentación por micro USB.

## VI.5 Prototipos

Uno de los objetivos particulares de esta tesis ha sido el de demostrar, con la fabricación de prototipos, la viabilidad de sintetizar sensores (con las diferentes unidades que lo conforman) sobre la superficie de tubos reales, alternando para ello las diferentes técnicas y materiales estudiados a lo largo del trabajo. El tratarse de una superficie curvada en la que se implementa un sensor integrado le confiere originalidad a tesis.

Por un lado, se han acoplado las unidades descritas a lo largo de este capítulo sobre un tubo de Tubacoat con dimensiones de 44,8 mm x 7 mm (diámetro exterior x espesor de tubo) y de 100 mm de largo:

- Unidad sensora: sobre el tubo de Tubacoat se ha depositado cobre (*magnetron sputtering*) como capa sensora y se ha protegido mediante oxido de silicio por sol-gel, para obtener así el sensor multicapa. Para la conversión de analógico a digital se ha utilizado el módulo ADS1115, y se ha realizado el esquema de conexiones siguiendo la Figura VI.6.
- Unidad de procesamiento: tal y como se ha comentado previamente, en este trabajo se ha utilizado la placa Wemos D1 mini Pro como placa de desarrollo. Mediante el entorno de programación de Arduino se ha programado esta placa, para que, por un lado, realice la medida de la resistencia eléctrica (siendo necesario para ello la conversión del voltaje

medido en resistencia) y calcule la temperatura mediante la ecuación de calibración de este sensor en particular (obtenida mediante los ensayos de caracterización eléctricos) y que, por otro, establezca una comunicación directa con el exterior actuando, así como *gateway*.

- Unidad de comunicación: en este caso esta unidad está integrada dentro de la placa de desarrollo previa, dado que se ha trabajado con el protocolo de comunicaciones Wifi.
- Unidad de alimentación: continuando por la vía inalámbrica, se ha procedido con el esquema presentado en la Figura VI.11, donde el nodo se ha alimentado con una batería recargable por una placa solar, utilizando para ello el módulo TP4056.

Todas las unidades, salvo el propio tubo sensor, se han introducido dentro de una caja con pasamuros, que permite realizar la conexión del sensor a través de un cable, y una tapa atornillable con una junta de estanqueidad, lo que posibilita protegerlo de elementos adversos. Este montaje se muestra en la Figura VI.13.

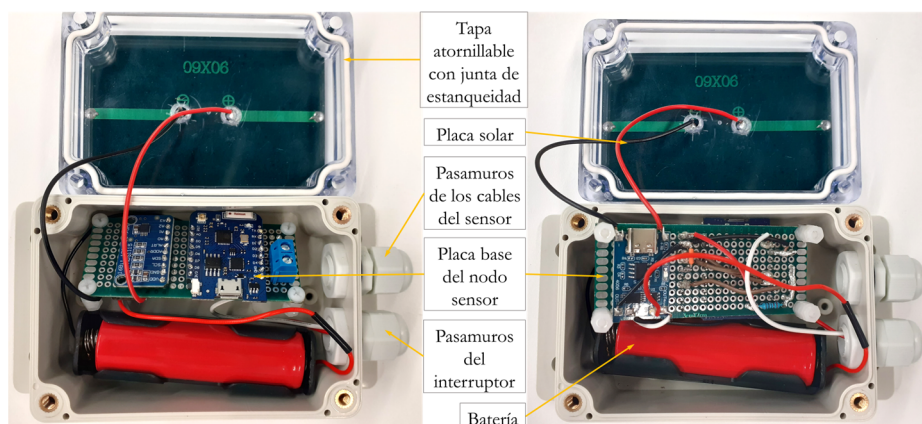


Figura VI.13. Montaje del nodo sensor alimentado por una batería, con el acople de una placa solar.

Las comunicaciones vía Wifi del prototipo generado se han enviado a un sistema móvil, como es el teléfono móvil, y mediante la aplicación Blynk, se han visualizado. Esta aplicación permite además programar la frecuencia de envío de datos desde el nodo (placa de desarrollo) hacia el dispositivo móvil. El esquema real al completo se muestra en la Figura VI.14, donde se muestra la medida real de la temperatura en el momento de adquisición de la imagen.



Figura VI.14. El nodo sensor, incluyendo al propio sensor, y el teléfono móvil que recoge la información de la medida.

Siguiendo el esquema de la Figura VI.12 se ha montado un nodo sensor más compacto, cuya alimentación se basa en el consumo de red eléctrica a través de un enchufe convencional, destinado a ser expuesto en un sitio fijo, como el expositor de una oficina. Al igual que en el caso del nodo sensor anterior, para esta versión más compacta se ha utilizado una caja con pasamuros, alojándose dentro de esta todos los componentes electrónicos necesarios (Figura VI.15).

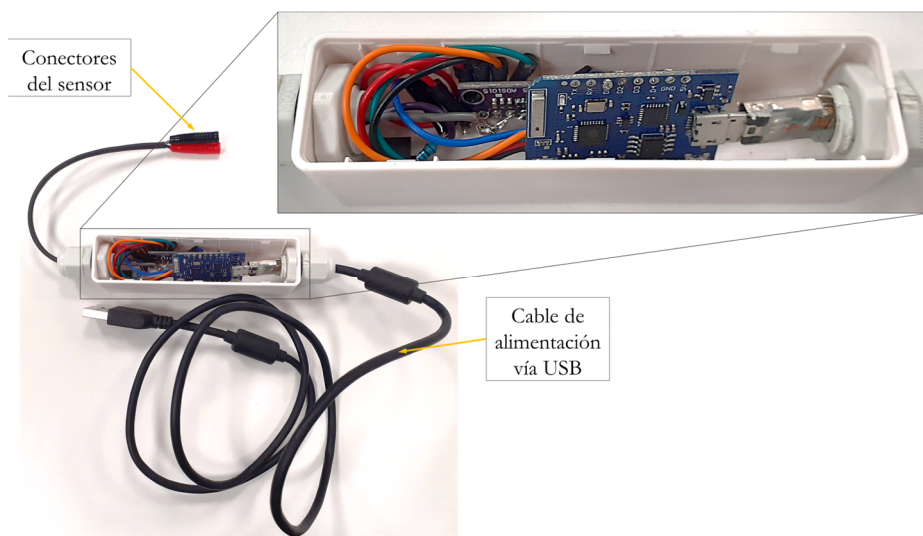


Figura VI.15. Prototipo de nodo sensor compacto, alimentado vía conexión USB o enchufe.

Por otro lado, también se ha fabricado un prototipo de grandes dimensiones (400 mm de largo) de cara a ampliar el rango de posibilidades de fabricación de las técnicas y de los métodos utilizados. Para ello, se ha utilizado un tubo de 114,3 mm x 8,56 mm (diámetro exterior x espesor de tubo) de la aleación base níquel Alloy 625, y se han adaptado los procesos de síntesis para crear el sensor de la Figura VI.16.

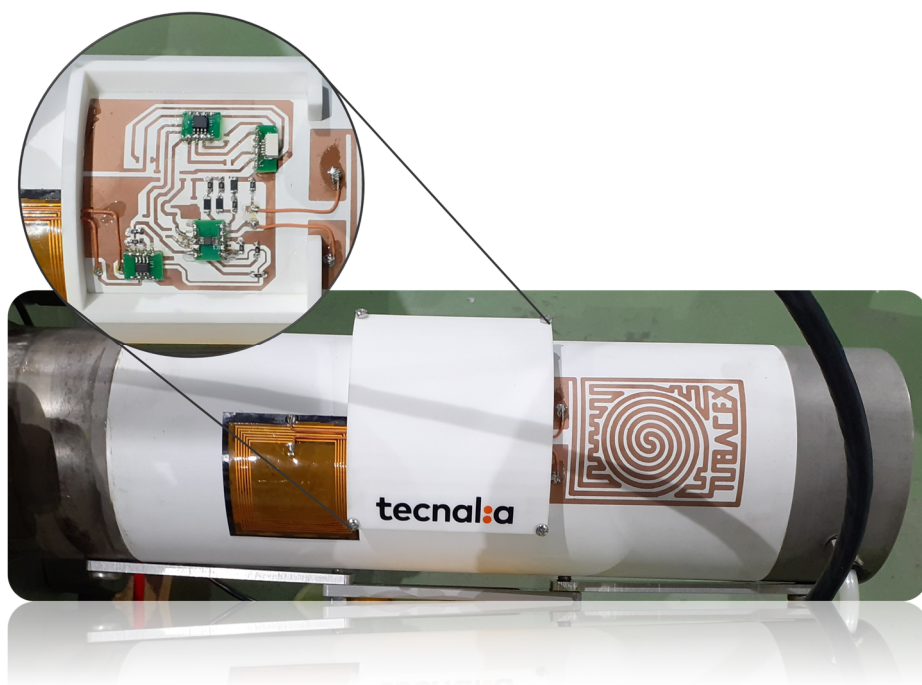


Figura VI.16. Demostrador de tubo sensor con la electrónica integrada sobre tubo de dimensión grande.

Sobre el tubo de la figura anterior se han ido creando las diferentes unidades que se desarrollan a continuación:

- Unidad sensora: en este caso el sensor multicapa en este caso está compuesto por alúmina como capa aislante, cobre como capa sensora, y la aplicación de una laca anticorrosión como capa protectora. El uso de la laca se debe a que este prototipo se ha diseñado para ser expuesto en entornos o condiciones que no se alejan demasiado de la temperatura ambiente, es decir, de cara al público, en los cuales puede darse el caso de contaminación por la manipulación del prototipo.

Mientras que la capa aislante se ha depositado por proyección térmica, el cobre se ha sintetizado por *magnetron sputtering*. Tanto para la deposición de la capa sensora como para el proceso de *lift-off* previo, ha sido necesario adaptar las técnicas y métodos explicados durante este trabajo a la geometría particular de tubo grande. La Figura VI.17 recoge el proceso de síntesis del circuito sensor, desde el tubo con la capa aislante (a), pasando por los pasos de enmascarado (b y c) y síntesis del cobre (d), hasta obtener el circuito sensor diseñado (e).

- Unidad de procesamiento: para alojar la placa de desarrollo, así como los elementos y componentes necesarios para realizar la medida del sensor, se ha depositado a modo de pistas eléctricas, un circuito eléctrico con la misma técnica (proceso *lift-off* y *magnetron sputtering*) y material (cobre) que el utilizado para la fabricación del sensor. Sobre el circuito se han soldado los componentes electrónicos necesarios para realizar esa medida (a modo de demostrador).
- Unidad de comunicación: la comunicación se ha realizado mediante una antena impresa en un material flexible, de cara a plantear la posibilidad de utilizar soluciones híbridas que combinen componentes comerciales y/o flexibles, junto con técnicas de fabricación directa (deposición, impresión, etc.).
- Unidad de alimentación: en este prototipo no se han incorporado los elementos necesarios para alimentar la solución sensora, quedando el prototipo a modo de demostrador de los procesos y técnicas utilizadas para la fabricación de la solución sensora.



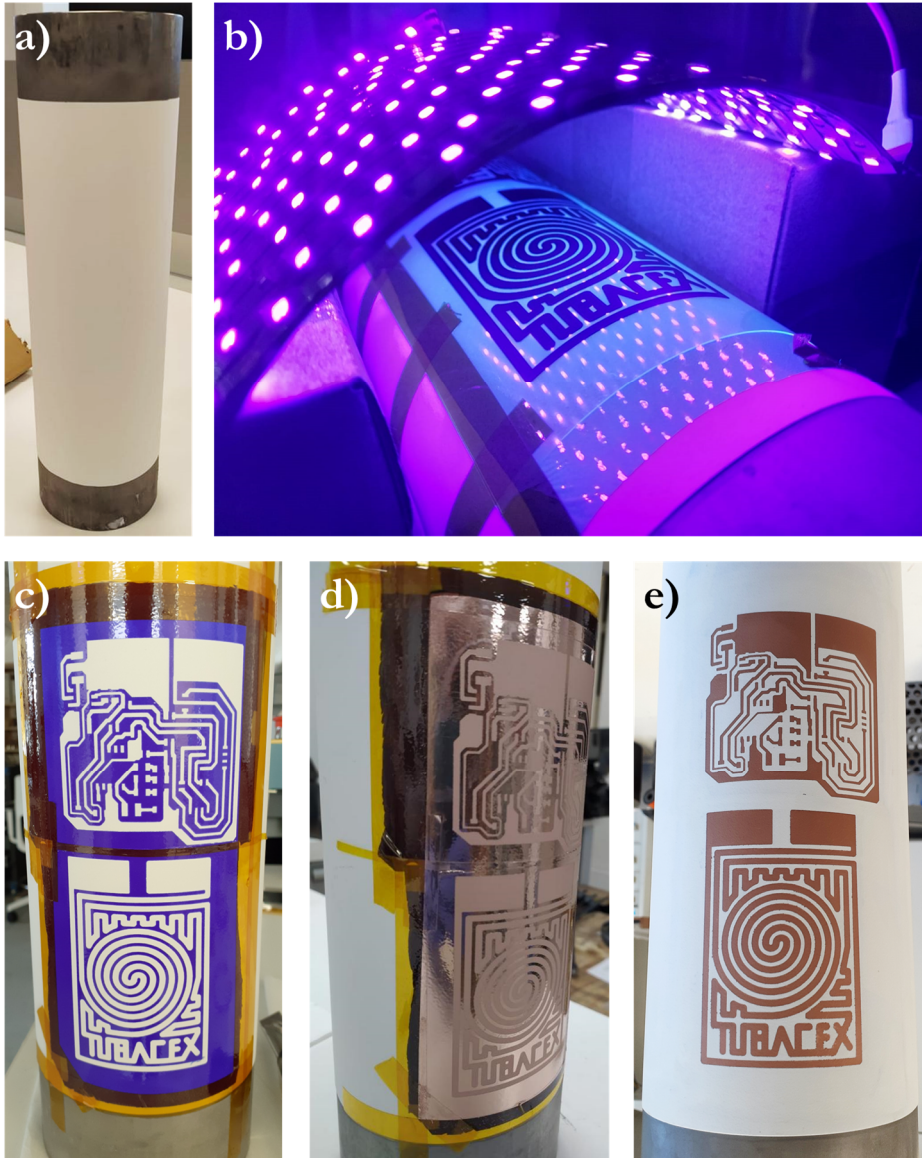


Figura VI.17. Proceso llevado a cabo para la fabricación del prototipo sensor sobre tubo grande.

## VI.6 Conclusiones

En este capítulo se ha trabajado en la definición de requerimientos y generación de una solución sensora robusta, que recoja el trabajo de los capítulos previos, donde se desarrollan, caracterizan y seleccionan los materiales que conforman el sensor de temperatura multicapa, y lo complete con los elementos necesarios para realizar la medición de temperatura sobre tubos desde una perspectiva de producto comercializable.

En ese sentido se han escogido componentes que actualmente se encuentran en el mercado, y se han realizado los ajustes y combinaciones necesarias para hibridar el sensor multicapa desarrollado en el laboratorio con los productos comerciales. Son muchas las posibilidades y maneras de abordar esta tarea, así como de combinar elementos electrónicos para un mismo fin, y este capítulo recoge algunas de ellas.

Ha de tenerse en cuenta que, gracias al coste reducido de gran parte de estos componentes, con un sector de la electrónica en constante desarrollo, los esfuerzos destinados en este sentido han sido menores en comparación con el resto del trabajo de esta tesis.

La correcta elección de componentes electrónicos ha llevado a la obtención de tubos sensorizados. Así, a la finalización de este proyecto, se han conseguido varios demostradores y prototipos de tubos sensores embebidos e inalámbricos, que recogen las posibilidades de integración de sensores de temperatura y resto de componentes sobre piezas complejas, tanto geométricamente como composicionalmente.

## VI.7 Bibliografía

### A

Adam, M. S., Anisi, M. H., & Ali, I. (2020). Object tracking sensor networks in smart cities: Taxonomy, architecture, applications, research challenges and future directions. *Future Generation Computer Systems*, *107*, 909–923.

<https://doi.org/10.1016/j.future.2017.12.011>

### F

Fahmy, H. M. A. (2021). *Concepts, Applications, Experimentation and Analysis of Wireless Sensor Networks*. Springer International Publishing.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-58015-5>

### G

Gulati, K., Kumar Boddu, R. S., Kapila, D., Bangare, S. L., Chandnani, N., & Saravanan, G. (2022). A review paper on wireless sensor network techniques in Internet of Things (IoT). *Materials Today: Proceedings*, *51*, 161–165.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.067>

### H

Hamami, L., & Nassereddine, B. (2020). Application of wireless sensor networks in the field of irrigation: A review. *Computers and Electronics in Agriculture*, *179*, 105782. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2020.105782>

Healy, M., Newe, T., & Lewis, E. (2008). Wireless Sensor Node hardware: A review. *2008 IEEE Sensors*, 621–624. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2008.4716517>

Hidalgo-Leon, R., Urquizo, J., Silva, C. E., Silva-Leon, J., Wu, J., Singh, P., & Soriano, G. (2022). Powering nodes of wireless sensor networks with energy harvesters for intelligent buildings: A review. *Energy Reports*, *8*, 3809–3826. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.02.280>

Hilberer, A., Laurent, G., Lorin, A., Partier, A., Bobroff, J., Bouquet, F., Even, C., Fischbach, J. M., Marrache-Kikuchi, C. A., Monteverde, M., Pilett, B., & Quay, Q. (2018). Temperature-dependent transport measurements with Arduino. *Papers in Physics*, *10*, 100007. <https://doi.org/10.4279/pip.100007>

**J**

Jiang, J., Wang, H., Mu, X., & Guan, S. (2020). Logistics industry monitoring system based on wireless sensor network platform. *Computer Communications*, *155*, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.comcom.2020.03.016>

Jiang, J.-R., & Liao, J.-H. (2016). Efficient Wireless Charger Deployment for Wireless Rechargeable Sensor Networks. *Energies*, *9*(9), 696. <https://doi.org/10.3390/en9090696>

Jihani, N., Kabbaj, M. N., & Benbrahim, M. (2023). Kalman filter based sensor fault detection in wireless sensor network for smart irrigation. *Results in Engineering*, *20*, 101395. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101395>

**L**

Lopez-Fariás, R., Valdez, S. I., Paredes-Tavares, J., & Lamphar, H. (2023). Optimization of sensor locations for a light pollution monitoring network. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, *304*, 108584. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2023.108584>

**M**

Mohinur Rahaman, M., & Azharuddin, M. (2022). Wireless sensor networks in agriculture through machine learning: A survey. *Computers and Electronics in Agriculture*, *197*, 106928. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2022.106928>

**P**

Peixoto, J. P. J., & Costa, D. G. (2017). Wireless visual sensor networks for smart city applications: A relevance-based approach for multiple sinks mobility. *Future Generation Computer Systems*, *76*, 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.future.2017.05.027>

**S**

Sahar, G., Bakar, K. A., Rahim, S., Khani, N. A. K. K., & Bibi, T. (2021). Recent Advancement of Data-Driven Models in Wireless Sensor Networks: A Survey. *Technologies*, *9*(4), 76. <https://doi.org/10.3390/technologies9040076>

## VII. Conclusiones

---

---

Esta tesis ha tratado de abordar el reto de la sensorización de la temperatura mediante capa fina en tubos de acero inoxidable. Para ello se han utilizado diferentes técnicas de síntesis de capas, llegando a obtener en algunos casos sensores funcionales en el rango de 20 °C hasta 250 °C. Además, se ha definido una estrategia de captura de datos, finalizando la tesis con la obtención de varios prototipos y demostradores funcionales. A continuación, se expondrán las conclusiones.

### VII.1 Capa aislante

Gran parte del desarrollo de la sensorización sobre tubo se ha realizado sobre tubos de Tubacoat, haciendo uso de la propiedad aislante (eléctrica) del recubrimiento cerámico de 100 – 150  $\mu\text{m}$  del que dispone, en este caso en la superficie exterior. Se ha realizado un tratamiento superficial para mejorar la adhesión de la capa sensora, lo cual ha permitido estudiar el comportamiento del resto de las capas con gran agilidad durante el trabajo.

La deposición de 300  $\mu\text{m}$  de alúmina por proyección térmica se postula como opción viable, sobre todo, desde el punto de vista de escalabilidad a nivel industrial. Sin embargo, se ha podido comprobar que requiere de una mejora del acabado superficial mediante el uso de sellantes, de cara a reducir la porosidad de la capa.

Aunque en el marco de esta tesis se ha trabajado en la variante de inmersión de la técnica sol-gel (tapando los extremos del tubo para que no se recubra por dentro),

de cara a escalar la técnica, lo interesante sería trabajar con procesos de proyección para obtener la capa aislante en el exterior de la superficie del tubo. El recubrimiento de 10 – 12  $\mu\text{m}$  basado en  $\text{SiO}_2$  ha mostrado buena adherencia con el tubo, así como con la capa sensora de cobre.

Finalmente, la técnica de *reactive magnetron sputtering* (RMS) ha demostrado ser otra de las técnicas candidatas, tras haberse depositado una capa de 10  $\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$  sobre un tubo pulido a espejo ( $R_a = 6 \text{ nm}$ ), y haber demostrado su propiedad aislante con la deposición de sectores metálicos sobre ella. La adherencia del metal o capa sensora sobre la aislante no ha sido buena, siendo necesario aplicar un tratamiento térmico durante la síntesis de la capa sensora o la necesidad de encontrar un pulido con mayor rugosidad.

## VII.2 Capa sensora

Tras realizar varias pruebas de enmascarado y procesos de transferencia de tinta, se ha seleccionado la técnica fotolitográfica como la más adecuada para crear el patrón del circuito sensor sobre el tubo, dada la repetitividad y flexibilidad obtenida en los diseños creados. Además, se ha implementado la variante de *lift-off* para evitar la etapa por ataque ácido de los metales depositados.

La síntesis de la capa sensora se ha realizado mediante las técnicas de *magnetron sputtering* y *electroless*. Ambas técnicas han resultado ser adecuadas para la deposición de materiales metálicos, siendo necesario para cada una de ellas el estudio de los parámetros de síntesis óptimos y la selección de las etapas de fabricación:

- Para el caso de *magnetron sputtering* se han probado las técnicas de enmascarado basadas en fotolitografía como en la variante *lift-off*. En cada caso, se ha optimizado la temperatura de síntesis. La influencia de este parámetro, junto con el tipo de señal utilizado, en la estructura sintetizada, han sido estudiados para el caso del cobre. Esto disminuye a posteriori, los cambios morfológicos causados por el aumento de la temperatura en el circuito sensor.
- En cuanto al proceso *electroless*, se han definido las etapas necesarias (funcionalización, catálisis, y deposición) para la síntesis de materiales metálicos sobre un sustrato aislante. *Lift-off* ha sido el método de enmascarado escogido para este caso.

Tras la caracterización eléctrica de los circuitos sensores sin protección, el circuito de níquel fabricado por *electroless* ha resultado ser el único sensor con una respuesta,

de la resistencia eléctrica frente al incremento de la temperatura, repetitiva durante ensayos y estable para capa punto estacionario estudiado, desde temperatura ambiente hasta 250 °C.

En cuanto al resto de circuitos, se ha observado su degradación e inestabilidad de la resistencia eléctrica a partir de 150 – 200 °C. Después de ser protegidos mediante óxido de silicio, se han vuelto a caracterizar eléctricamente los sensores:

- El circuito de cobre depositado por *magnetron sputtering* ha presentado una respuesta lineal de la resistencia eléctrica frente al incremento de la temperatura en el rango de temperatura de trabajo. Sin embargo, se han identificado fenómenos de difusión entre el circuito y la capa protectora (SiO<sub>2</sub>), depositada por diferentes técnicas.
- El rango de operación del cobre sintetizado por *electroless* ha demostrado ser menor (hasta 150 °C) debido a la inestabilidad de la resistencia eléctrica. El origen de este fenómeno puede ser tanto la degradación de la capa metálica a causa de la interdifusión con la capa protectora, como por la discontinuidad de la capa en si por la presencia de óxido de cobre.
- El aluminio depositado por *magnetron sputtering* ha mostrado una respuesta lineal más allá de los 180 °C. El níquel por su parte, depositado también por la misma técnica, ha sobrepasado los 250 °C con un comportamiento estable y una respuesta cuadrática. En ninguno de los dos casos se han observado daños o deterioro en el circuito causados por la exposición a elevadas temperaturas.
- La síntesis de una aleación formada por cobre y níquel, con una relación en peso atómico de 40/60 respectivamente, ha dado como resultado un sensor con poca sensibilidad en su respuesta eléctrica frente a la temperatura, además de ser presentar poca reproducibilidad.

### VII.3 Capa protectora

Como ya se ha adelantado, el material escogido para la protección de los circuitos sensores ha sido el óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) depositado mediante dos técnicas distintas: sol-gel y RMS. En ambos casos la capa sintetizada ha mostrado buena adherencia con los circuitos, aunque para el caso del circuito de cobre se han detectado fenómenos de difusión que ocurren a alta temperatura (> 200 °C).

Desde el punto de vista de escalabilidad industrial, la técnica de sol-gel se realizaría con facilidad sobre tubos largos (de más de 10 metros) mediante un proceso de

pulverización del sol sobre la superficie, y curándolo después en una estufa de grandes dimensiones. El proceso RMS necesitaría un mayor diseño a medida, con la adaptación de la cámara de vacío a la tipología de tubo largo.

#### VII.4 Captura de datos

La integración del sensor multicapa, diseñado en este trabajo, con la electrónica necesaria para realizar la medida de la temperatura de manera inalámbrica, ha sido llevada a cabo durante esta tesis. Las diferentes arquitecturas de las unidades que conforman la solución final de “tubo sensor”, han derivado en varios prototipos para el final de esta tesis.

En esta tesis se han estudiado y desarrollado las diferentes partes necesarias para completar la sensorización de un tubo, desarrollando en profundidad el sensor multicapa de temperatura basada en la tecnología RTD o (sensor resistivo de temperatura) y agregándole a este los componentes electrónicos necesarios para completar el trabajo. Como líneas futuras, son tres los potenciales caminos a seguir:

- Por un lado, los sensores basados en cobre (capa sensora) y  $\text{SiO}_2$  (capa protectora) requieren de un estudio en profundidad para resolver los fenómenos de difusión. Asimismo, el proceso de cobre autocatalítico (*electroless*) necesita de una mejora de los parámetros de síntesis para obtener una composición pura a lo largo del espesor de la capa sensora.
- Por otro lado, los componentes utilizados a la hora de procesar, alimentar y comunicar el sensor, aunque sean de pequeño tamaño, están lejos de considerarse elementos de capa fina y de ser elementos poco intrusivos. Así, el desarrollo de estos elementos en su versión de capa fina podría ayudar a implementar la solución completa en aplicaciones de difícil acceso como los intercambiadores de calor. Algunos ejemplos de estos elementos serían las baterías y termogeneradores de capa fina, así como antenas impresas sobre el tubo.
- Finalmente, el estudio y análisis de fabricación de las capas a nivel industrial y su escalabilidad a diferentes geometrías, así como el estudio de recuperación de materias primas y el impacto social o ambiental (sostenibilidad) durante la síntesis de estas, adquieren relevancia de cara a industrializar la fabricación de estos sensores. Por tanto, es necesario un desarrollo en profundidad y una comparativa crítica desde varios ángulos.



## VIII. Relación de contribuciones

---

---

### VIII.1 Publicaciones

1. Bikarregi, A., Dominguez, S., Brizuela, M., López, A., Suarez-Vega, A., Agustín-Sáenz, C., Presa, M., & López, G. A. (2023). Direct Fabrication of a Copper RTD over a Ceramic-Coated Stainless-Steel Tube by Combination of Magnetron Sputtering and Sol–Gel Techniques. *Sensors*, 23(12), 5442. <https://doi.org/10.3390/s23125442>
2. Otra publicación con el desarrollo llevado a cabo en la creación de circuitos sensores del tipo RTD sobre la superficie de tubos mediante la técnica *electroless* y las diferentes etapas llevadas a cabo, destacando el buen comportamiento del níquel como material sensor, sin recubrimiento, por debajo de 300 °C. *Sensor and Actuators A. En preparación tras la presentación de la solicitud de patente europea n° 23382271.7*
3. Otra publicación en línea con el primer artículo, pero que recoja el trabajo con el níquel y el aluminio por *magnetron sputtering* como circuitos sensores alternativos al cobre, que además de ser económicamente comparables (aluminio), presentan mayor estabilidad eléctrica a 250 °C (níquel). *Vacuum. En preparación*

## VIII.2 Solicitudes de patentes

1. Herrero, D., Bikarregi, A., Brizuela, M., & Dominguez-Meister, S. (2021). *Pipe with resistance temperature detection sensor* (Patent WO2021130328A1).
2. Bikarregi, A., Astigarraga, V. & López, A. Solicitud de Patente Europea nº 23382271.7 presentada en marzo de 2023, por el desarrollo de sensores RTD por *electroless* sobre la superficie de un tubo.

## VIII.3 Congresos

1. Ponencia sobre “*Proyecto SMART O&G – Soluciones Inteligentes Modulares para el Sector Oil&Gas Upstream*” en el Foro Tecnológico de Digitalización el 24/11/2020 en Bizkaia (Zamudio).
2. Contribución (poster) en “*PSE 2022, 18th International Conference on Plasma Surface Engineering*”, con el contenido del primer artículo, el 12/09/2022 en Alemania (Erfurt).
3. Ponencia sobre “*Fabricación directa de sensores RTD sobre tubos de acero inoxidable mediante técnicas combinadas de magnetron sputtering y sol-gel*” en Expoquímica – Encuentro Internacional de la Química el 02/06/2023 en Barcelona (Barcelona).



El objetivo principal de esta tesis es realizar la monitorización de temperatura de tubos metálicos de alto valor añadido con sensores fabricados sobre los mismos (embebidos). Para ello, se han valorado el uso de diferentes técnicas de deposición, y su viabilidad desde un punto de vista industrial, depositando los materiales implicados y produciendo sensores de temperatura de capa fina basados en el principio de los RTD (*Resistive Temperature Detector*). El trabajo profundiza en la caracterización eléctrica de la respuesta de los sensores en un rango de temperatura de 25 a 250 °C, estudiando la evolución microestructural de los recubrimientos sintetizados. Finalmente, se han fabricado prototipos con los sensores estudiados y la electrónica y resto de componentes asociados.

