

## 4. Evaluación de películas sintetizadas vía sol-gel

### 4.1 Ensayos de resistencia a la corrosión

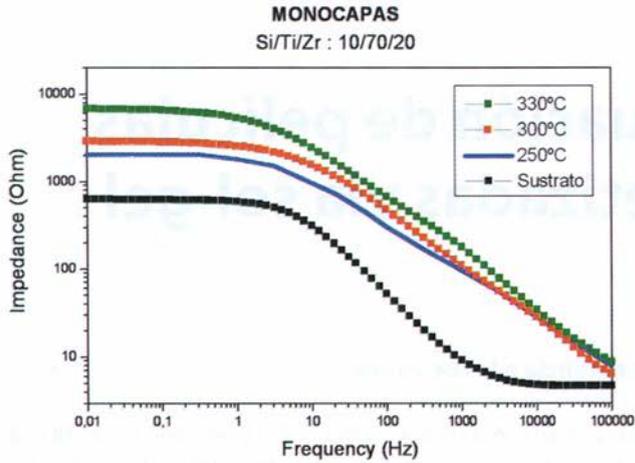
Se conformaron soles de sistemas binario ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) y ternario ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ), variando el procedimiento para la realización del tratamiento de sinterizado y adhesión en tratamiento térmico convencional y vía plasma.

**4.1.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).** A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis de EIS realizados a los sustratos de acero AISI-SAE 304 en los sistemas binario y ternario, con las variaciones en el tratamiento térmico de homogeneización y adhesión. Los diagramas de Bode son la correlación de la información obtenida mediante EIS de la impedancia y la frecuencia, con un amplio barrido de la frecuencia comprendida entre 0,1 Hz y 100 000 Hz. La amplitud de la señal sinusoidal es de 10 mV, en un área de exposición de 0,2 cm<sup>2</sup>. Utilizando como solución de trabajo HCl al 3%.

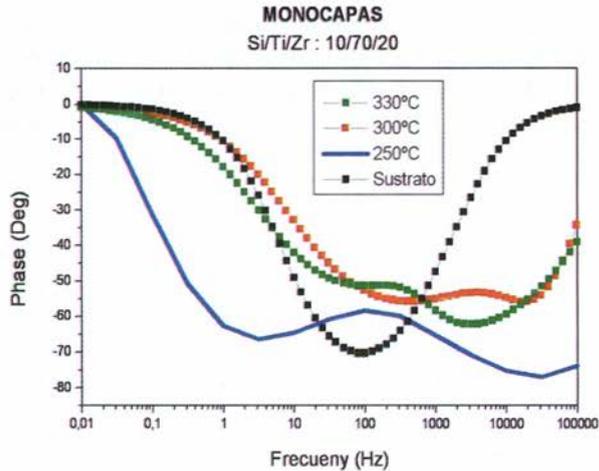
Se muestran gráficamente los resultados de la prueba EIS realizada a las películas en monocapas del sistema ternario tratadas térmicamente por plasma a diferentes temperaturas. En el diagrama de Bode para las monocapas de la figura 4.1 se puede observar cómo la resistencia a la polarización  $R_p$  crece a medida que aumenta la temperatura en el proceso de tratamiento térmico de homogeneización y adhesión por plasma.

En la figura 4.2 se observan las gráficas de los diagramas Bode 'ángulo de fase en función de la frecuencia', para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos en monocapas, del sistema ternario utilizado, con tratamiento térmico por plasma a las diferentes temperaturas. En el diagrama Bode para las monocapas (figura 4.2) se puede observar, para el sustrato acero AISI 304, la deflexión propia de la doble capa a los 100 Hz, mientras que para las monocapas

tratadas térmicamente a diferentes temperaturas se observan dos punto de deflexión, es decir, la formación de dos "domos", cada uno representando un elemento capacitivo en el respectivo circuito equivalente. Estas curvas son propias del comportamiento de recubrimientos protectores frente a la corrosión.

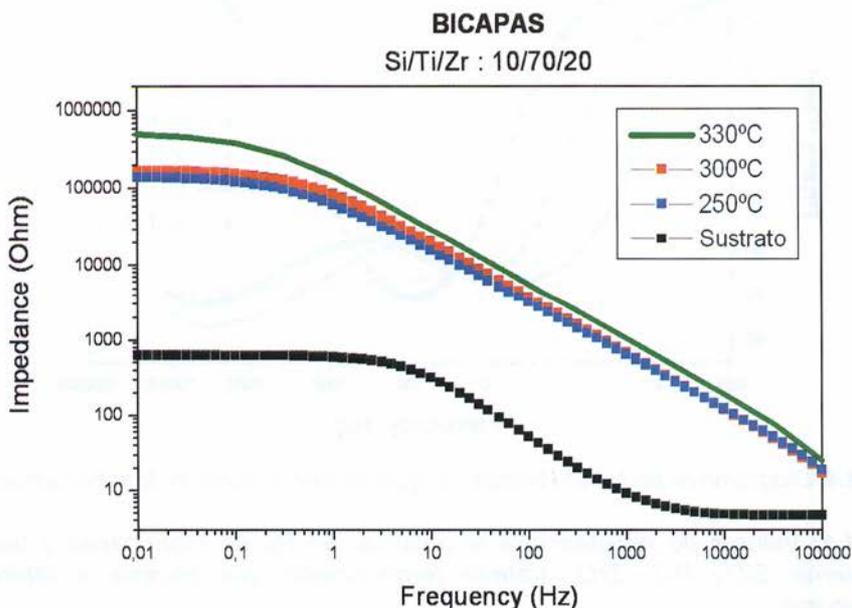


**Figura 4.1** Representación gráfica para monocapas con tratamiento térmico por plasma a diferentes temperaturas.



**Figura 4.2.** Diagrama de Bode para monocapas (ángulo de fase en función de la frecuencia)

En la figura 4.3 se observan las gráficas de los diagramas Bode 'impedancia en función de la frecuencia', para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos en bicapas, del sistema ternario utilizado, para las diferentes temperaturas.

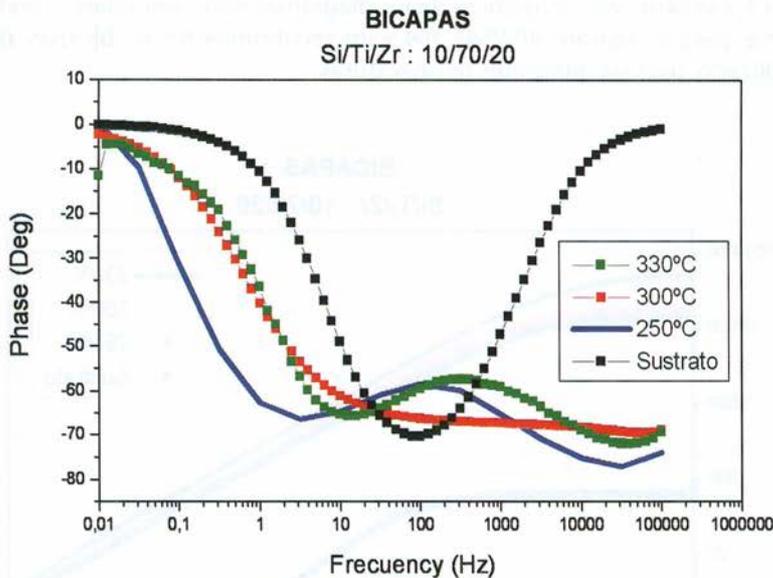


**Figura 4.3.** Diagrama de Bode para bicapas (impedancia en función de la frecuencia)

En las gráficas de las figuras 4.1 y 4.3 se observa aumento en el valor de resistencia a la polarización. Los valores obtenidos con las bicapas son mayores que los obtenidos con las monocapas en un porcentaje mayor al 50%.

En la figura 4.4 se observa que las curvas para las diferentes temperaturas presentan un comportamiento similar al de las curvas de la figura 4.3, es decir, corresponde al comportamiento de un recubrimiento anticorrosivo de las gráficas de los diagramas Bode, para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos en bicapas, del sistema ternario utilizado, tratados térmicamente vía plasma a diferentes temperaturas. Comparando gráficamente los valores de la resistencia a la polarización de los recubrimientos a nivel de monocapa y bicapa se observa el aumento de esta para las diferentes temperaturas del proceso de sinterizado.

Los valores consolidados de la resistencia a la polarización  $R_p$ , para los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema ternario estudiado, tratado térmicamente por plasma a diferentes temperaturas, se registran en la tabla 4.1.

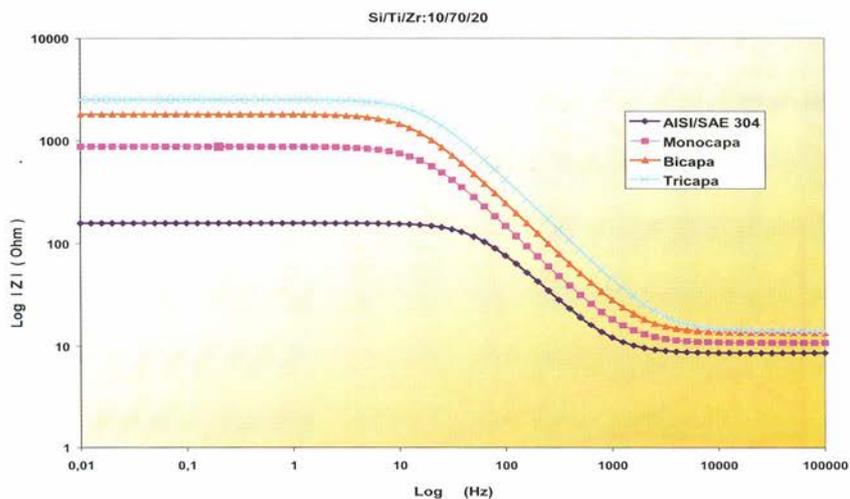


**Figura 4.4.** Diagrama de Bode para bicapas (ángulo de fase en función de la frecuencia)

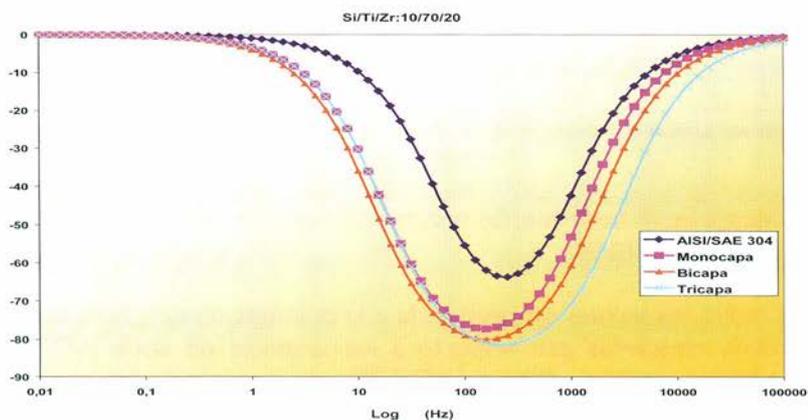
**Tabla 4.1:** Valores de resistencia a la polarización  $R_p$  de monocapas y bicapas del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  tratado térmicamente por plasma a diferentes temperaturas.

Temperatura	$R_p(\text{k}\Omega)$		
	Monocapa	Bicapa	Sustrato
250 °C	2,862	136,1	0,574
300 °C	3,922	145,2	
320 °C	6,716	523,5	

En la figura 4.5 se observan las gráficas de los diagramas de Bode para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos con respecto a monocapa, bicapa y tricapa de la concentración  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20. Esta gráfica revela el comportamiento del sustrato AISI/SAE 304 y de los recubrimientos frente a un agente corrosivo como la solución de HCl al 3%. Las gráficas de la figura 4.5 (a) muestran que: la resistencia de la solución ( $R_p$ ) de trabajo tiene un valor promedio de 12,74  $\Omega$ ; los valores de  $R_p$  para monocapa, bicapa y tricapa son, respectivamente, 867  $\Omega$ , 1,8 k $\Omega$  y 2,5 k $\Omega$ . Los resultados de  $R_p$  tienden a aumentar en relación con el número de capas de recubrimiento aplicadas sobre el sustrato. La información anteriormente mencionada se registra en la tabla 4.2.



(a)



(b)

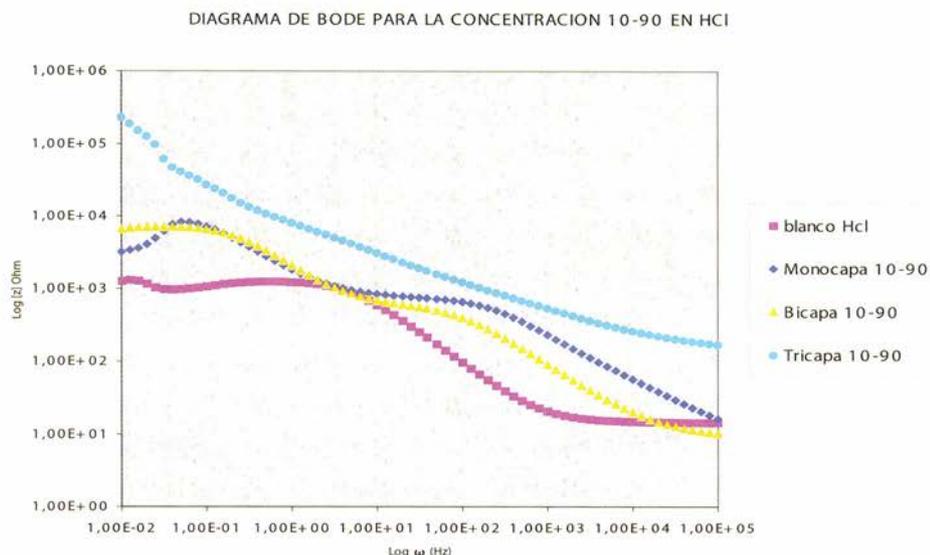
**Figura 4.5.** Diagramas de Bode para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20. (a) Impedancia, (b) ángulo de fase.

**Tabla 4.2.** Valores de resistencia a la polarización del sistema Si/ Ti/Zr: 10/70/20 en aplicación de 3 capas.

Concentración	$R_p$ ( $\Omega$ )		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti/Zr:10/70/20	867,8	1800	2500

Resistencia a la polarización del sustrato AISI/SAE 304 = 147,4  $\Omega$

En la figura 4.6 se observan las gráficas de los diagramas de bode para los sustratos de acero AISI/SAE 304 y los recubrimientos, con respecto a monocapa, bicapa y tricapa de la concentración  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ :10/90, con sinterización térmica; diagramas obtenidos a partir de una solución de HCl al 3%.



**Figura 4.6** Diagramas de bode para los sustratos de acero 304 del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  con una concentración de a)  $\text{Si/Ti}$ :10/90.

La tabla 4.3 indica los valores de resistencia a la polarización  $R_p$  para cada una de las concentraciones estudiadas con respecto a los sustratos de acero AISI/SAE 304 en proporción 10/90 analizados, utilizando HCl al 3%.

**Tabla 4.3.** Valores de resistencia a la polarización del sistema  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ :10/90 en HCl

Concentración	$R_p$ ( $\Omega$ ) en HCl		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
$\text{Si/Ti}$ :10/90	$6,5 \times 10^4$	$7,2 \times 10^4$	$1,26 \times 10^7$
AISI SAE 304	$1,2 \times 10^3$		

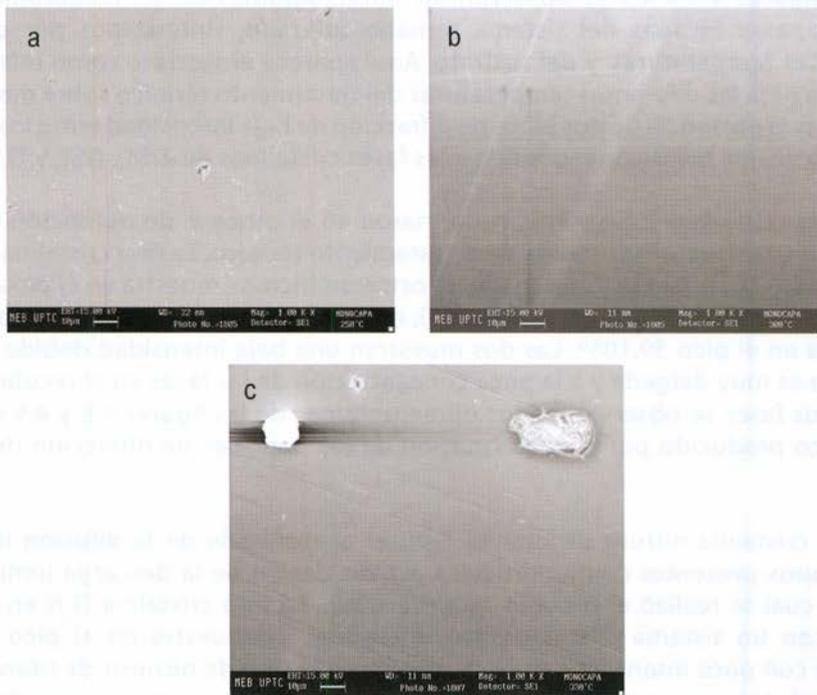
De los valores obtenidos de la tabla 4.3 se observa que la concentración  $\text{Si/Ti}$ :10/90 ofrece resistencia o barrera anticorrosiva; se evidencia una resistencia mayor de los sustratos con aplicación de recubrimientos a nivel de bicapas y tricapas con respecto al sustrato desnudo.

## 4.2 Determinación de las propiedades superficiales

Para estudiar las propiedades superficiales de los sustratos de acero con aplicación de recubrimiento en los sistemas binario y ternario con tratamiento térmico convencional y por plasma se realizaron análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX) y ensayos de Adhesión, Desgaste y Microdureza.

**4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).** Para cada una de las muestras se observó la superficie de la película a 1000X, con el fin de evaluar las condiciones de homogeneidad y encontrar defectos e imperfecciones de los recubrimientos.

En la figura 4.7 se pueden observar las micrografías de las películas del sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  en la concentración Si/Ti/Zr:10/70/20, con tratamiento térmico por plasma a diferentes temperaturas.



**Figura 4.7.** Micrografías tomadas a 1000X para monocapas del sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En la figura 4.7 se observa una película casi homogénea, con alguna formación de pequeños cristales producto de la cristalización del silicio, dependiendo especialmente de la viscosidad del sol, y que se pueden observar especialmente

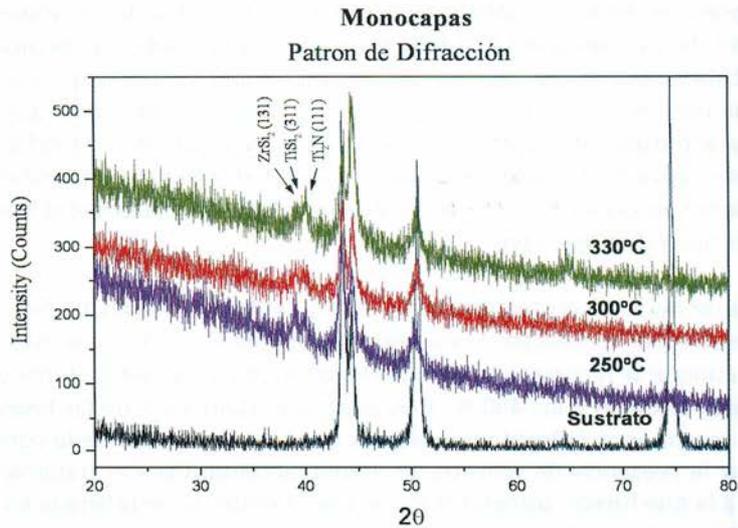
en la micrografía 4.7(c); la micrografía 4.7(b) muestra unas imperfecciones provenientes del sustrato, lo cual afectan en gran medida las propiedades de la película protectora.

**4.2.2 Difracción de Rayos X.** Con el fin de evaluar cualitativamente la formación de fases cristalinas en el material, se llevó a cabo un análisis por DRX de los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  en la concentración Si/Ti/Zr:10/70/20, tratados térmicamente por plasma a diferentes temperaturas.

La identificación de las fases y la indexación de los difractogramas obtenidos en este estudio se compararon con las fichas de PDF-2 Release 2005 en el programa X'pert High Score Plus. Los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras crecidas con parámetros constantes (presión y tiempo) se muestran en uno solo, para ver la incidencia de la temperatura en la cristalinidad de los recubrimientos. En las figuras 4.8 y 4.9 se observan los difractogramas de los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema ternario utilizado, sinterizados por plasma a diferentes temperaturas, y del sustrato. Aquí aparece el sustrato como referencia, y muestra para las diferentes temperaturas del tratamiento térmico sobre monocapas y bicapas la presencia de dos picos de difracción de baja intensidad entre los ángulos  $39^\circ$  y  $40^\circ$ . Estos picos corresponden a las fases cristalinas de  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$  y  $\text{Ti}_2\text{N}$ .

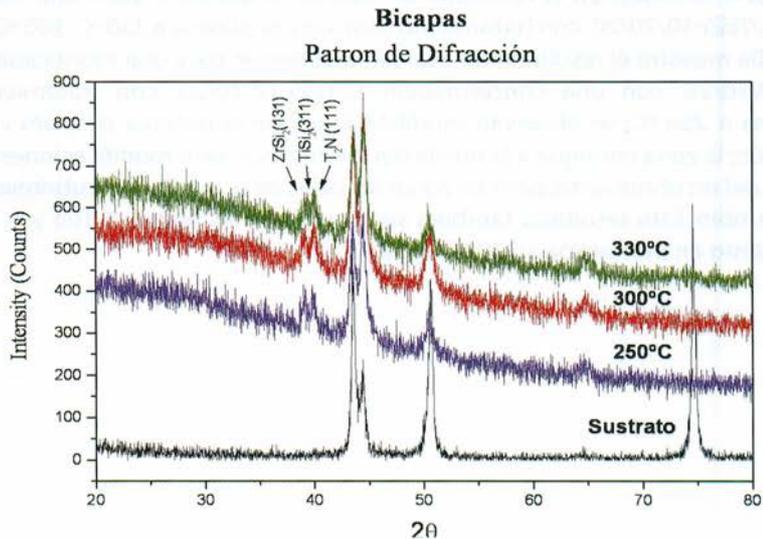
Las fases cristalinas  $\text{ZrSi}_2$  y  $\text{TiSi}_2$  se formaron en el proceso de obtención del sol y tomaron su estructura cristalina en el tratamiento térmico. La fase cristalina  $\text{ZrSi}_2$ , en el plano (131), con un sistema cristalino ortorrómbico, se muestra en el pico  $39,095^\circ$ , y la fase cristalina  $\text{TiSi}_2$ , en el plano (311), con un sistema cristalino ortorrómbico, se muestra en el pico  $39,105^\circ$ . Las dos muestran una baja intensidad debido a que la película es muy delgada y a la poca concentración de las fases en el recubrimiento. Estas dos fases se observan en los difractogramas de las figuras 4.8 y 4.9 como un solo pico producido por la conformación de los patrones de difracción de las dos fases.

La fase cristalina nitruro de titanio,  $\text{Ti}_2\text{N}$ , es el resultado de la difusión iónica de los nitruros presentes como partículas activas dentro de la descarga luminiscente bajo la cual se realizó el proceso de sinterizado. La fase cristalina  $\text{Ti}_2\text{N}$  en el plano (111), con un sistema cristalográfico tetragonal, se muestra en el pico  $39,282^\circ$ , aunque con poca intensidad, es decir, la concentración de nitruros de titanio en los recubrimientos no es muy alta, pero es importante como para ser reportada en el patrón de difracción.



**Figura 4.8.** Patrones de difracción para monocapas.

Además, en los patrones de difracción de las figuras 4.8 y 4.9 se observa un pequeño domo (aumento de la intensidad) entre los ángulos 20° a 47°, que dan información de las existencias de las fases amorfas de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>. La explicación a la no formación cristalina de estas fases se debe a que la temperatura a la cual se desarrolló el tratamiento térmico por plasma no es cercana a la temperatura de cristalización de los óxidos de Si y Ti.



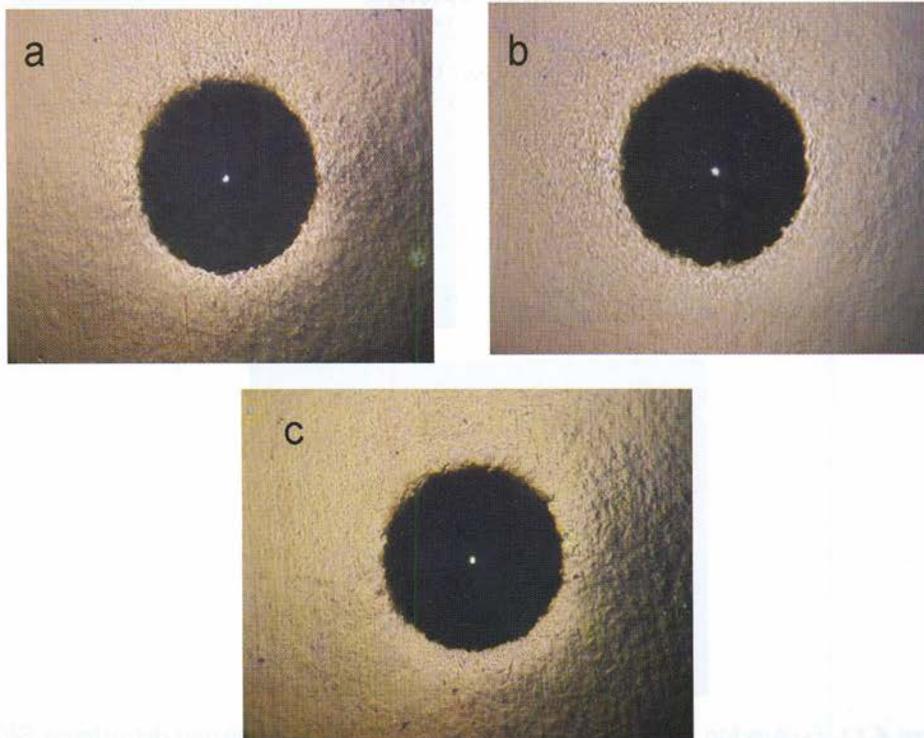
**Figura 4.9.** Patrones de difracción para bicapas

En los patrones de difracción de las figuras 4.8 y 4.9 se observa el refuerzo de picos característicos del sustrato acero AISI 304, en los ángulos  $43^\circ$  y  $44^\circ$ , esto se produce debido a que el recubrimiento tiene una formación o crecimiento cristalográfico preferencial similar al que presenta el sustrato. De igual forma, el pico de difracción que se presenta a los  $74^\circ$ , característico de sustrato, no aparece en los patrones de difracción de los recubrimientos tratados térmicamente por plasma a diferentes temperaturas, es decir, el recubrimiento no presenta un crecimiento cristalográfico preferencial que refuerce la dirección cristalográfica del acero.

La presencia de las fases cristalinas  $ZrSi_2$  y  $TiSi_2$  y las fases amorfas de  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  es la responsable del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos sinterizados por plasma, aunque se recomienda realizar el proceso de tratamiento térmico por plasma a temperaturas cercanas a los  $400^\circ C$ , buscando la cristalización de las fases  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , hecho que se verá reflejado en mejoras frente al fenómeno de la corrosión. De la misma forma, la presencia de nitruros de titanio, obtenidos por el tratamiento térmico por plasma, a la que fueron sometidos los recubrimientos, se ve reflejada en el aumento de la microdureza de los recubrimientos con respecto a recubrimientos sinterizados por métodos convencionales. Este hecho se comprueba en la caracterización de microdureza de los recubrimientos tratados térmicamente por plasma a diferentes temperaturas.

**4.2.3 Adhesión.** Para realizar este análisis se seleccionó el método de determinación de la adhesión de los recubrimientos que fue desarrollado y patentado por la firma Daimler Benz bajo la norma N.º 81.

Las figuras 4.10 muestran el resultado de evaluar la adhesión para una monocapa del sistema  $Si/Ti/Zr:10/70/20$ , con tratamiento térmico por plasma a  $250^\circ C$ ,  $300^\circ C$  y  $330^\circ C$ . La figura 4.10a muestra el resultado de evaluar la adhesión para una monocapa del sistema  $Si/Ti/Zr:10/70/20$ , con una concentración  $Si/Ti/Zr:10/70/20$ , con tratamiento térmico por plasma a  $250^\circ C$ ; se observan modificaciones de la película después de realizar la indentación; la zona contigua a la huella del indentador sufre modificaciones en cuanto a la textura del recubrimiento, pero en zonas alejadas de la huella el recubrimiento no sufre ningún cambio. Este resultado también se observa en las figuras 4.10b y 4.10c, para un recubrimiento en monocapa a  $300^\circ C$  y  $330^\circ C$ .

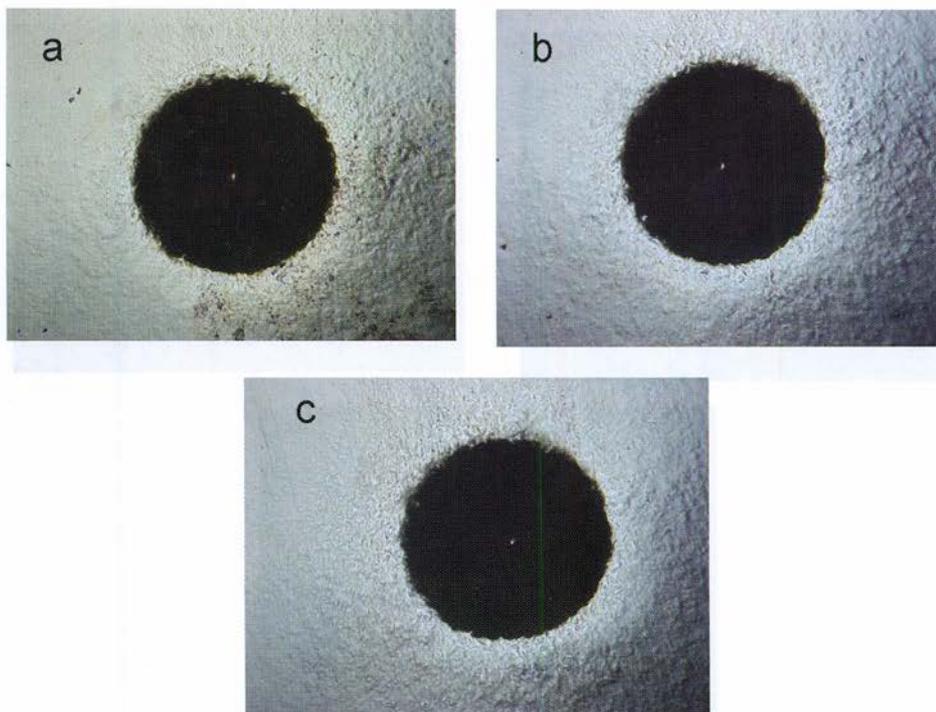


**Figura 4.10.** Evaluación de adhesión para los recubrimientos en monocapa del sistema Si/Ti/Zr:10/70/20.

Al realizar la comparación de las fotografías de las figuras 4.10 con la carta de Daimler Benz, para determinar el grado de adhesión, se puede decir que el grado de adherencia de las monocapas tratadas térmicamente a 250 °C, 300 °C y 330 °C es G2, es decir, presentan grietas alrededor de las huellas con escaso cuarteamiento del recubrimiento.

En la figura 4.11 se revelan los resultados de adhesión para bicapas del sistema Si/Ti/Zr:10/70/20, con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20 sinterizada a 250 °C, 300 °C y 330 °C, respectivamente.

En las figuras 4.11 se revelan las modificaciones que han sufrido los recubrimientos después que penetra el indentador en la interfase película-sustrato. Comparando con la carta de Daimler Benz, se puede determinar que las bicapas tratadas térmicamente a 250 °C, 300 °C y 330 °C presentan grietas alrededor de las huellas con escaso cuarteamiento del recubrimiento, es decir, tienen un grado de adherencia G2.



**Figura 4.11.** Evaluación de adhesión para los recubrimientos en bicapa del sistema Si/Ti/Zr:10/70/20

En la tabla 4.4 se observan los grados de adhesión obtenidos en las monocapas y bicapas del sistema ternario utilizado, tratadas térmicamente a 250 °C, 300 °C y 330 °C.

**Tabla 4.4.** Grados de adherencia de los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sinterizado por plasma a diferentes temperaturas

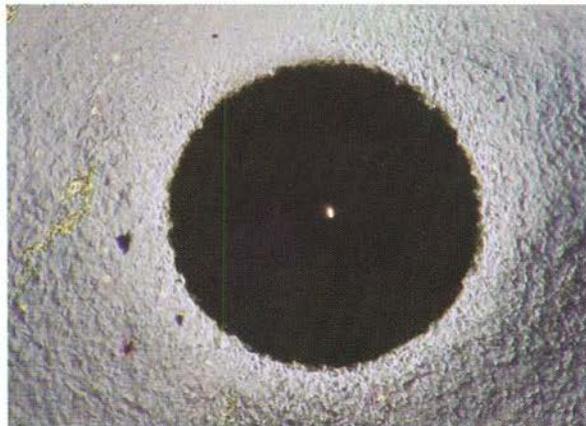
Temperatura	Monocapa	Bicapa
250 °C	G2	G2
300 °C	G2	G2
320 °C	G2	G2

El grado de adhesión G2 está catalogado como alto. Este resultado permite afirmar que los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema ternario utilizado, sinterizados por plasma a diferentes temperaturas, mejora las propiedades mecánicas del sustrato, debido a la formación de fuertes enlaces en la interfase recubrimiento sustrato, que limitan la deformación de la película.

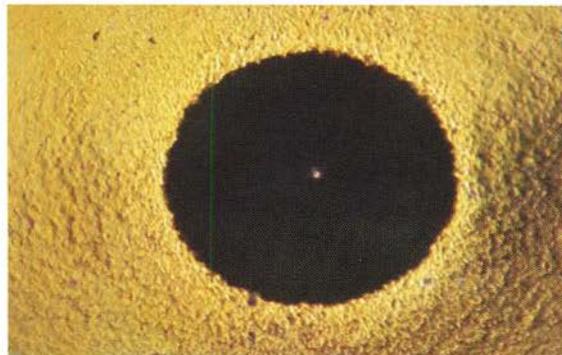
Las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran el resultado de evaluar la adhesión para una monocapa, bicapa y tricapa del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20. Las evaluaciones del grado de adhesión se registran en la tabla 4.5. El análisis se centró en la evaluación del grado de deterioro del recubrimiento alrededor de la huella y sus zonas contiguas.

**Tabla 4.5.** Grados de adhesión del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  para la concentración de estudio.

Concentración	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti/Zr: 10/70/20	G2	G2	G2



**Figura 4.12.** Evaluación de la adhesión de una monocapa del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con una concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20.



**Figura 4.13.** Evaluación de la adhesión de una bicapa del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con una concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20.



**Figura 4.14.** Evaluación de la adhesión de una tricapa del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con una concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20.

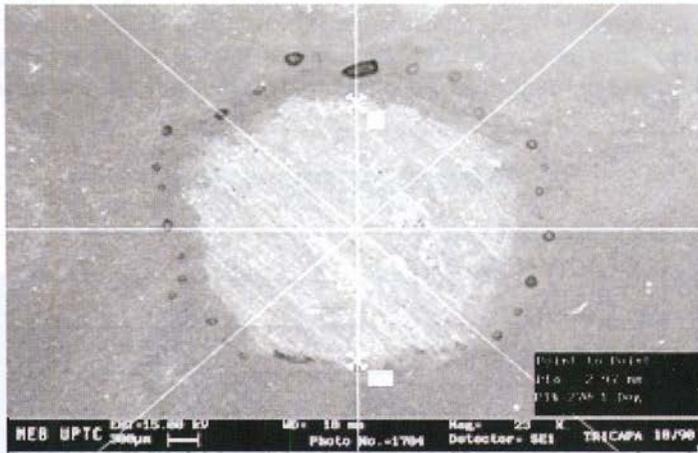
**4.2.4 Desgaste.** Para la prueba de desgaste se empleó una carga de 1 lb con un tiempo de contacto de 20 segundos, y las huellas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido a 100X. En la figura 4.15 se observan las fotografías de las huellas de desgaste resultantes del ensayo, para el sistema bicomponente Si/Ti en concentración 10/90 a nivel de monocapa, bicapa y tricapa



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.15.** Análisis de desgaste de sustratos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ : 10/90 (a) monocapa, (b) bicapa, (c) tricapa.

En las figuras 4.15 se observa el diámetro de las huellas obtenidas al realizar el ensayo de desgaste para las tres capas aplicadas al sustrato en concentración 10/90; a, b y c muestran el desgaste de la película en monocapa, bicapa y tricapa, respectivamente. Se puede observar una disminución del diámetro de la huella a medida que aumenta el número de capas depositadas.

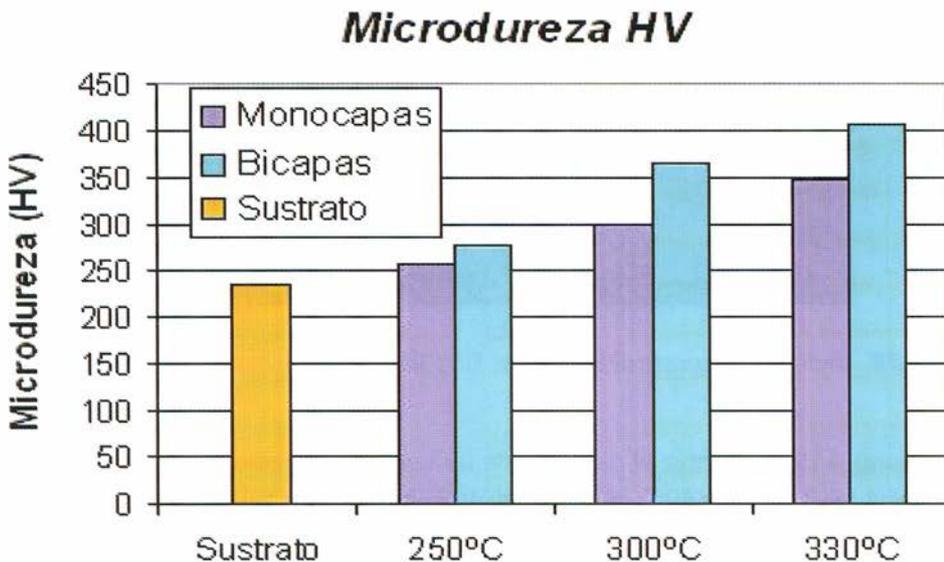
La tabla 4.6 relaciona los diámetros de las huellas obtenidas en el ensayo de desgaste de los recubrimientos en la concentración de estudio a nivel de monocapa, bicapa y tricapa.

**Tabla 4.6.** Resultados obtenidos en la prueba de desgaste.

Concentración	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti:10/90	3,62 mm	3,37 mm	3,09 mm

**4.2.5 Microdureza Vickers (HV).** Para determinar los valores de microdureza del sistema sustrato-recubrimiento cerámico, obtenido por proceso de tratamiento térmico por plasma a diferentes temperaturas, se aplicó una carga de 0,098 N con un tiempo contacto de 20 s. Los valores obtenidos se registran en la tabla 4.7, los cuales son el promedio de realizar cinco indentaciones por recubrimiento-sustrato.

En la figura 4.16 se muestran, en forma comparativa, las variaciones de los valores de microdureza en función de la temperatura y de las capas de recubrimiento aplicadas al sustrato. Se observa un aumento en el valor de la microdureza con respecto al valor de la microdureza del sustrato. Los más altos valores los registra la bicapa a temperatura de 330 °C del tratamiento térmico vía plasma, la sigue la bicapa a 300 °C y la monocapa a 330 °C. Es claro que el aumento de la microdureza es una variable directamente proporcional a la temperatura del tratamiento térmico y al número de capas aplicadas sobre el sustrato.



**Figura 4.16.** Resultados de microdureza obtenidos

**Tabla 4.7.** Valores de Microdureza (HV) del sustrato, monocapas y bicapas del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  tratado térmicamente vía plasma diferentes temperaturas

Temperatura	Microdureza (HV)		
	Monocapa	Bicapa	Sustrato
250 °C	257	277	235
300 °C	299	365	
320 °C	347	407	

Al comparar los valores de microdureza de las capas aplicadas al sustrato, obtenidas a las diferentes temperaturas, se observa lo siguiente: para la bicapa con tratamiento térmico de 330 °C aumenta la microdureza con respecto del AISI/SAE 304 en un 73%; la bicapa con tratamiento térmico de 300 °C, en un 55%; para la monocapa con tratamiento térmico de 330 °C aumenta en un 47%.

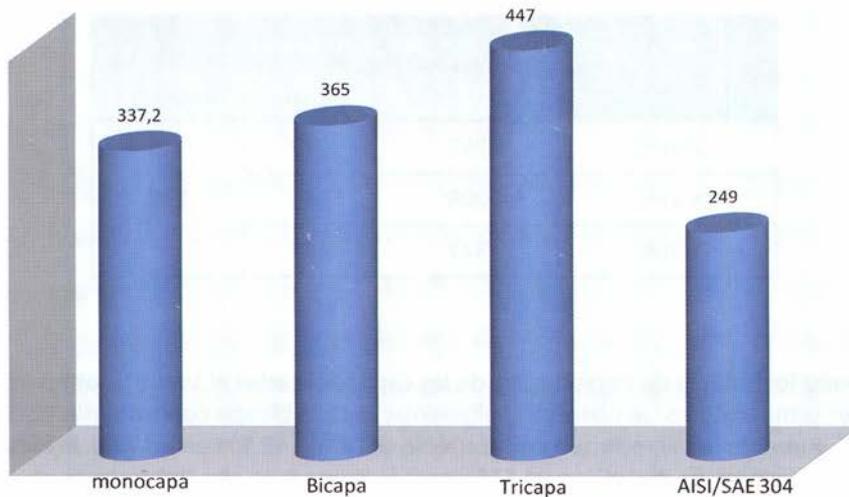
Los valores de microdureza de los recubrimientos cerámicos obtenidos del sistema tricomponente con tratamiento térmico convencional y con la concentración de estudio  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ :10-70-20, así como del sustrato AISI/SAE 304, se registran en la tabla 4.8. Estos valores son el promedio de realizar cinco indentaciones por película. En la gráfica de la figura 4.17 se muestran, en forma comparativa, las variaciones de los valores de microdureza por número de capas aplicadas al sustrato.

**Tabla 4.8.** Valores de microdureza del sistema Si-Ti-Zr para las tres concentraciones estudiadas.

Concentración	Microdureza (HV)		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti/Zr: 10/70/20	337	365	447

Microdureza del sustrato AISI/SAE 304 = 249 HV

### Microdureza HV para el sistema Si/Ti/Zr 10/70/20



**Figura 4.17** Microdureza del sistema Si–Ti–Zr para las tres concentraciones estudiadas.

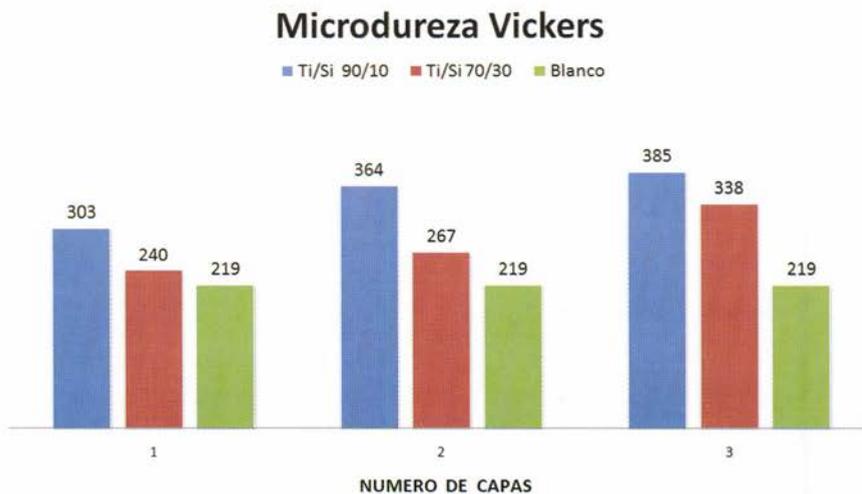
Los resultados obtenidos al realizar el ensayo de microdureza al recubrimiento perteneciente al sistema bicomponente Si/Ti:10/90 se observa en la tabla 4.9.

**Tabla 4.9.** Valores de microdureza

Microdureza HV			
Concentración	Monocapa	Bicapa	Ticapa
Si/Ti:10/90	303	364	385
Substrato de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento: 219 HV			

El valor de microdureza del substrato AISI 304 sin recubrimiento es de 219 HV, lo que marca una diferencia entre los substratos que están recubiertos con la película cerámica. De la tabla 4.9 se deduce que los mayores valores de microdureza vickers se obtuvieron con el sistema bicomponente Si/Ti en concentración 10/90 a nivel de tres capas; se podría concluir que esto es debido a la alta concentración del precursor de titanio presente en el sistema.

La figura 4.18 muestra un gráfico de barras que compara los valores de microdureza obtenidos con las concentraciones de estudio, con respecto al sustrato desnudo. El valor de la microdureza aumenta con el número de capas aplicadas.



**Figura 4.18.** Comparación de los valores de microdureza obtenidos de los sustratos con recubrimiento, versus el sustrato sin recubrir

De este gráfico se puede concluir que a mayor número de capas, mayor es la microdureza superficial del recubrimiento, aumentando su resistencia mecánica a nivel de superficie.