

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL I.P.N.**
Unidad Querétaro

**Preparación y caracterización de recubrimientos
cerámicos compuestos anticorrosivos.**

Tesis que presenta

MARIA LUISA MENDOZA LÓPEZ

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Especialidad Materiales

Director de la Tesis: Dr. Juan Francisco Pérez Robles. ✓

Santiago de Querétaro, Querétaro



Octubre, 2000

CLASIP.	
ADQUIS.	1.615-2001
FECHA	29-03-01
PROCED.	Depo: Ciencias Bibliograficas

Depo: Ciencias Bibliograficas

AGRADECIMIENTOS.

Es justo hacer un reconocimiento a todos y cada una de las personas gracias a quienes la presente tesis a sido posible y cuya ayuda en mayor o menor medida hicieron posible la investigación realizada.

En primer término hago un reconocimiento al trabajo de dirección de ésta tesis realizada por el *Dr. Juan Francisco Pérez Robles*, de quien recibí su atención, ayuda e invaluable apoyo y orientación de principio a fin en el periodo del trabajo de tesis....Gracias.

Agradezco al *Dr. Jesús González Hernández* y al *Dr. A. Manzano Hernández*, sinodales de la presente tesis de Maestría, por sus invaluable aportaciones y correcciones, las cuales permitieron una mejor y más clara presentación de los resultados obtenidos.

Reconozco el gran apoyo brindado por una Institución que me permitió realizar esta Maestría... el CONACyT... por su apoyo económico al apoyarme con beca y mediante el proyecto CONACyT 31312-U “Preparación y caracterización de recubrimientos cerámicos compuestos”

Agradezco al CINVESTAV-Unidad Querétaro por la formación que en estos estudios de Maestría he recibido así como la fomentación a la investigación y su aportación a la formación de recursos humanos para el engrandecimiento de México.

A mis Padres....

Celia y Juan

Cuyo amor, salud y felicidad son lo más grande que me concede Dios. El poder dedicar los frutos de un trabajo arduo y prolongado a mis padres en vida, es un gusto que me llena de alegría y me alienta a continuar dando lo mejor de mí, en cada nueva etapa de mi vida.

Siendo el amor de los padres, después del amor a Dios, lo más grande, incondicional y puro que existirá jamás, sea este agradecimiento para ellos el que sobresalga y exprese de forma intemporal mi amor y gratitud perpetuos para ambos.

Habr  siempre un apoyo y cariño que será totalmente incondicional y de por vida, por ello más que cualquier agradecimiento mi amor, siendo la felicidad de cada uno la alegría de todos:  Mis Hermanos!. Gracias... *Lety, Lupita, Adriana, Justi, Leo y Teo.*

Para mis adorados enanos: *Luis, Monse y Xochitl.*

La vida me ha dado la dicha de tener a una persona increíble a mi lado que me ha apoyado, ayudado y que brinda siempre una forma justa de hacer las cosas, pero sobre todo su amor ha sido el pilar de mis esfuerzos... *Jesús...* Gracias amor.

Hay una persona que por ningún motivo quisiera dejar de agradecer en esta oportunidad, por eso con cariño agradezco a la Sra. Martha Ramos P. todas sus atenciones y cuidados.

Con una gratitud eterna a una entrañable e incondicional compañera durante la realización de las pruebas y análisis que conforman la investigación llevada a cabo y sobre todo una queridísima amiga, Luzma Avilés Arellano. Reconociendo que la principal enseñanza de aquellas personas con grandeza en nuestra vida va más allá del conocimiento y radica en el valor de su ayuda con una sonrisa en los momentos más difíciles...
¡Gracias Luzma!

Reiterando mi amistad incondicional, doy gracias por las muestras de apoyo y por los inolvidables momentos que hemos compartido, a mis compañeros: *Martha, Cristian, Mónica A., Mónica B. Jeanett, Carlos, Alicia, Hugo y Delia.*

Hay un trabajo que generalmente es insuficientemente reconocido y apreciado, que es el que realiza cada uno de los auxiliares de investigación; por ello muchas gracias por su trabajo y apoyo: *M. en C. Joaquín Márquez Marín, Q.A. Martín A. Hernández Landaverde, M. en C. Eduardo Morales Sánchez e Ing. J. Alfredo Muñoz Salas.*

A todas aquellas personas cuya grandeza individual conforman una gran institución, el CINVESTAV-Unidad Querétaro.

¡¡¡ Mil Gracias !!!

INDICE

	Pag.
RESUMEN	iv
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2. ANTECEDENTES.	
2.1 Physical Vapor Deposition (PVD)	3
2.1.1 Evaporación	4
2.1.2 Sputtering	5
2.2 Chemical Vapor Deposition (CVD)	8
2.3 Proceso sol-gel	9
2.3.1 Proceso sol-gel a partir de compuestos metalorgánicos	10
2.3.2 Proceso sol-gel inorgánico	11
CAPITULO 3. MARCO TEÓRICO.	
3.1 Propiedades del SiO ₂	12
3.2 Fases de la sílice	13
3.3 Proceso sol-gel	14
3.3.1 Mecanismo de reacción en el proceso sol-gel	15
3.3.2 Polimerización	17
3.3.3 Teoría general de la polimerización	18
3.4 Proceso sol-gel inorgánico	20
3.4.1 Agregación de partículas	22
3.4.2 Síntesis de sílice coloidal	24
3.4.3 Sílice coloidal	25

3.5 Obtención de películas	26
3.5.1 Deposición sobre diversos sustratos	26
3.5.2 Adición de partículas	27
3.6 Aplicaciones	27
3.7 Propiedades del cobre	28
3.8 Oxidación del de cobre	29
3.9 Propiedades del ácido bórico	31
3.10 Propiedades del hidróxido de aluminio.	32
OBJETIVO GENERAL.	34
OBJETIVOS PARTICULARES.	34
CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
4.1 Reactivos	35
4.2 Equipo de laboratorio	35
4.2.1 Equipo para elaboración de muestras	36
4.2.2 Equipo para preparación de soluciones	36
4.3 Procedimiento experimental	36
4.3.1 Preparación de sustratos	36
4.3.2 Preparación de solución de sílice	37
4.3.3 Obtención de recubrimientos	37
4.3.4 Obtención de polvos	38
4.4 Caracterización	38
4.4.1 Caracterización de recubrimientos: Pruebas de solubilidad.	38
4.4.2 Difracción de Rayos X	39
4.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	40
4.4.3.1 DSC de flujo de calor	41
4.4.3.2 DSC de compensación de potencia	45
4.4.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	46
4.4.5 Microscopia óptica	48
4.4.6 Reflexión – Transmisión por una capa delgada: interferencia.	49

CAPITULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
5.1 Estudios de difracción de Rayos X	52
5.2 Pruebas de solubilidad de recubrimientos.	59
5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido.	60
5.4 Microscopia de Fuerza Atómica de recubrimientos.	66
5.5 Microscopia Óptica.	70
5.6 Reflexión – Transmisión.	75
5.7 Reflectancia.	78
CONCLUSIONES	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS.	87

RESUMEN.

En el trabajo realizado se ha buscado obtener recubrimientos base sílice para su aplicación en piezas metálicas en el caso particular del cobre, con el fin de protegerlas del ambiente oxidante ya que con el tiempo los metales tienden a formar óxidos sobre la superficie provocando una apariencia desagradable. Con la aplicación de estos recubrimientos modificados por la adición de partículas de refuerzo, se han obtenidos películas delgadas con espesores $>1\mu$ además de facilitar su aplicación sobre superficies limpias con diferentes relieves en su superficie; cabe mencionar que dichos aditivos no alteran la protección que proporciona la sílice pero sí modifican las temperaturas de sinterizado de la misma. La caracterización de dichas películas por diversas técnicas ha permitido conocer su estructura además de observar la morfología del área expuesta a los factores corrosivos observando su efecto de protección a la pieza metálica. Dentro de las ventajas del proceso sol-gel inorgánico destacan su bajo costo, la no-liberación de contaminantes tóxicos y su estabilidad por un periodo relativamente largo (2 semanas), y es modificado por el tipo y la cantidad de aditivo adicionado.

LISTA DE TABLAS.

	Pag.
Tabla 2.1 Evaporación de compuestos.	5
Tabla 2.2 Evaporación vs Sputtering.	7
Tabla 2.3 Peligrosidad de gases empleados en CVD.	8
Tabla 3.1 Fases más comunes de la sílice cristalina.	13
Tabla 3.2 Estructuras cristalinas en la sílice a condiciones especiales.	14
Tabla 3.3 Características de la Sílice coloidal NX1030 y otras soluciones.	25
Tabla 3.4 Propiedades físicas.	33
Tabla 4.1 Técnicas de análisis térmicos más importantes	41
Tabla 5.1 Solubilidad del recubrimiento.	59
Tabla 5.2 Cinética de precursores.	62
Tabla 5.3 Topografía de recubrimientos base sílice con ácido bórico como aditivo.	67
Tabla 5.4 Topografía de recubrimientos base sílice con hidróxido de aluminio como aditivo.	68
Tabla 5.5 Espesores de los recubrimientos sobre cobre.	75

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Transformación sol a gel en un sol polimérico. Sol catalizado con ácido: (A) El gel, en las primeras etapas, crecen cadenas individuales, el líquido contiene alcóxido metálico, alcohol y agua; (B) Gelación, las cadenas crecen y llegan a ser redes fuertemente unidas en forma de cruces, el líquido en los poros es muy rico en agua y alcohol, y (C) Gel seco, existe una contracción, el poro en la red se colapsa y el líquido es reemplazado por aire. Sol catalizado con una base. (D) ramas altamente bifurcado y denso, el líquido contiene alcóxido metálico, alcohol y agua; (E) Gelación, los racimos individuales se agrupan, el líquido atrapado en los poros es rico en alcohol y agua, y (F) Gel seco, existe una contracción, el poro en la red se colapsa y el líquido es reemplazado por aire.	16
Fig. 2	Polimerización de sílice. (B) solución básica, las partículas en el sol crece en tamaño con una disminución en el número. (A) solución ácida, los agregados de partículas en redes tridimensionales y forma de geles.	20
Fig. 3	Sílice: gel contra precipitado. (a) sol, (b) gel, (c) floculación y precipitado. . (a) sol, (b) gel, (c) floculación y precipitado. Gelación, efecto de pH.	23
Fig.4	Estructura del ácido ortobórico, señalándose las uniones hidrógeno.	31
Fig. 5	Estructura del ácido metabórico	32
Fig. 6	Modelo geométrico en Difracción de Rayos X	40
Fig. 7	Diagrama esquemático de la celda del DSC por flujo de calor; S: muestra y R: referencia	42
Fig. 8	Diagrama esquemático de la celda de DSC 12E.	42
Fig. 9	Representación esquemática de las ecuaciones a y b en el cálculo de la diferencia de temperatura.	44
Fig. 10	Diagrama esquemático de la celda DSC de compensación de potencia.	45
Fig. 11	Diagrama esquemático del Microscopio de Fuerza Atómica.	47
Fig. 12	Diagrama de iluminación en un microscopio óptico de fluorescencia	48
Fig. 13	Espectro generado por un espejo dicróico	49
Fig.14	El rayo que entra en el medio 2 en O se refleja desde la superficie posterior y vuelve a salir para combinarse con el rayo que se refleja en X .	50
Fig. 15	Difractograma del reactivo ácido bórico.	52
Fig. 16	Difractograma del reactivo hidróxido de aluminio.	53
Fig. 17	Difractograma de solución Optacol (sílice coloidal) con la presencia de sílice amorfa.	54
Fig. 18	Difractograma de solución de sílice sin aditivos con la presencia de sílice amorfa.	55
Fig. 19	Difractograma de solución de sílice con hidróxido de aluminio como aditivo.	56
Fig. 20	Difractograma de solución de sílice con ácido bórico como aditivo con la presencia de sílice amorfa.	57

Fig. 21 Difracto grama de sílice con hidróxido de aluminio sobre cobre metálico	58
Fig. 22 Difracto grama de sílice con ácido bórico sobre cobre metálico.	58
Fig. 23 Diagrama DSC del meta silicato de sodio.	60
Fig. 24 Diagrama DSC del Optacol.	61
Fig. 25 Diagrama DSC de la solución de sílice	62
Fig. 26 Diagrama DSC del polvo de sílice sin aditivos.	63
Fig. 27 Diagrama DSC del aditivo ácido bórico	64
Fig. 28 .Diagrama DSC del polvo de sílice con ácido bórico como aditivo	64
Fig. 29 Diagrama DSC del aditivo de hidróxido de aluminio.	65
Fig. 30 .Diagrama DSC del polvo de sílice con hidróxido de aluminio como aditivo.	66
Fig. 31 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 180°C sin lixiviar.	67
Fig. 32 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 180°C con lixiviación.	67
Fig. 33 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 215°C sin lixiviar.	67
Fig. 34 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 215°C con lixiviación.	67
Fig. 35 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 250°C sin lixiviar.	68
Fig. 36 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 250°C con lixiviación.	68
Fig. 37 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 180 ° C sin lixiviar.	69
Fig. 38 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 180 ° C con lixiviación.	69
Fig. 39 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 215 ° C sin lixiviar.	69
Fig. 40 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 215 ° C con lixiviación.	69
Fig. 41 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 250 ° C sin lixiviar.	69
Fig. 42 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 250 ° C con lixiviación.	69
Fig. 43 Ácido bórico, secado a 100° C, 10x	70
Fig. 44 Ácido bórico, secado a 100° C, 50x	70
Fig. 45 Ácido bórico, sinterizado a 180° C, 10x	71
Fig. 46 Ácido bórico, sinterizado a 215° C, 10x	71
Fig. 47 Ácido bórico, sinterizado a 250° C, 10x	71
Fig. 48 Ácido bórico rampa de Temperatura, 5x	72
Fig. 49 Ácido bórico rampa de Temperatura, 10x	72
Fig. 50 Ácido bórico rampa de Temperatura, 50x	72
Fig. 51 Hidróxido de aluminio, secado a 100° C, 10x	73
Fig. 52 Hidróxido de aluminio, sinterizado a 180° C, 10x	73
Fig. 53 Hidróxido de aluminio, sinterizado a 215° C, 10x	73
Fig. 54 Hidróxido de aluminio, sinterizado a 250° C, 10x	73
Fig. 55 Hidróxido de aluminio rampa de Temperatura, 10x	74
Fig. 56 Hidróxido de aluminio rampa de Temperatura, 50x	74
Fig. 57 Diagrama de % reflexión del sustrato de cobre	76
Fig. 58 Diagrama % reflexión del sustrato de cobre con recubrimiento de sílice con ácido bórico como aditivo.	76

Fig. 59	Diagrama % reflexión del sustrato de cobre con recubrimiento de sílice con Hidróxido de aluminio como aditivo.	77
Fig. 60	Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre sin recubrimiento a temperatura constante.	78
Fig. 61	Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice a temperatura constante.	79
Fig. 62	Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice a temperatura constante.	80
Fig. 63	Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice con hidróxido de aluminio como aditivo en rampa de temperatura y así determinar la temperatura de fractura.	81
Fig. 64	Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice con ácido bórico como aditivo en rampa de temperatura así como la temperatura de fractura.	81
Fig. 65	Estructura de la doble capa eléctrica.	88

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN.

Dentro de la fabricación de piezas metálicas se busca obtener piezas de buena calidad y una apariencia agradable para el consumidor, especialmente en piezas decorativas. Normalmente esto se logra solo parcialmente ya que una pieza metálica, por exposición al medio ambiente y a diferentes factores oxidantes, sufre un deterioro superficial (que puede ser gradual) dañando su apariencia o, en casos extremos, inutilizar a la pieza. Por otra parte, es común recubrir las piezas u objetos con ciertos materiales para hacerlos resistentes a la oxidación, pero muchas veces se pierde la apariencia deseada en las piezas decorativas de metal, ya que el material de recubrimiento empleado modifica la textura, el color, el brillo, etc., además de que puede ser un proceso costoso.

Durante muchos años se ha realizado un extenso estudio en la modificación de superficies como vía de protección anticorrosiva; pero los procesos o materiales empleados resultan muy costosos además de que se liberan desechos contaminantes y tóxicos al medio ambiente. Por tanto es necesaria la investigación para conseguir que los consumidores paguen menos por el recubrimiento que por la pieza en sí.

Dentro de los recubrimientos estudiados se han hecho pruebas con materiales poliméricos que, además de proteger, mejoran el aspecto de los sustratos sobre los que se aplican; pero con el inconveniente de que no son muy estables ya que pueden sufrir daños por temperaturas elevadas (en el caso de ser un polímero termofijo). Es por ello que mediante el desarrollo de recubrimientos cerámicos se busca proteger la superficie de piezas metálicas susceptibles de sufrir daños, conservando su apariencia; pero además, brindando una protección tal que retarde por varios años este daño.

Por otro lado, han surgido ciertos materiales cerámicos que además de tener buena resistencia a condiciones ambientales extremas son materiales estables. Para la obtención de éstos materiales se han desarrollado diversas técnicas, tanto físicas como químicas, dentro de las que se encuentran el spray pirolisis, sputtering y CVD. Estas técnicas permiten fabricar películas uniformes, con espesores que va desde una capa monoatómica a $>1\mu\text{m}$, con el

inconveniente de que utilizan equipos caros que requieren de un mantenimiento constante, materias primas costosas y de difícil acceso; aunado a esto, se requiere de personal altamente capacitado, lo que imposibilita su aplicación a gran escala.

Un proceso bastante estudiado es el sol-gel, con el que se obtienen recubrimientos base sílice homogéneos, con espesores típicos $<1\mu\text{m}$, que para algunas aplicaciones son espesores adecuados, pero en muchos otros casos se requiere de espesores mayores. En este proceso se obtiene una red de dióxido de silicio mediante reacciones de polimerización (hidrólisis y condensación) de un compuesto organometálico. Las reacciones permiten pasar desde la solución inicial, que es un líquido de baja viscosidad, a un gel de alta viscosidad mediante un tiempo de envejecimiento conocido como tiempo de gelación (tg).

Este proceso consiste básicamente en mezclar los precursores para que las reacciones se lleven a cabo. Cabe resaltar que se puede modificar el tiempo de gelación mediante la adición de ciertos catalizadores obteniéndose tiempos de gelación que van desde unos pocos segundos hasta días, dependiendo del tipo y la concentración del catalizador.

Existe también otro proceso parecido al sol-gel mencionado, que en adelante se designará como proceso sol-gel inorgánico o modificado. En este proceso se parte de una solución de partículas coloidales de SiO_2 , con tamaño de partícula promedio de ~ 20 nm, empleando además aglomerantes inorgánicos ⁽¹⁾. Con este proceso se obtienen normalmente espesores de película $>1\mu\text{m}$. Por otro lado, el proceso presenta la ventaja de que se le pueden agregar aditivos que pueden modificar las propiedades deseadas. En este trabajo de investigación se empleó este proceso con la adición de ácido bórico y de hidróxido de aluminio con objeto de obtener recubrimientos transparentes y de buena resistencia al manejo y que deban ser tratados a temperaturas lo más bajas posible.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES.

Para la realización del presente trabajo se hizo una revisión sobre recubrimientos base sílice para obtener información para el desarrollo de los mismos. Esto con la idea de mejor calidad y con mejores propiedades físicas, como apariencia, y que al mismo tiempo pudieran aplicarse con suma facilidad.

En la elaboración de películas delgadas y recubrimientos se emplean diversos procesos por los que se pueden producirse películas homogéneas monoatómicas, poliatómicas, multicapas, etc.. Los mencionados procesos, además de ser caros, necesitan de equipos con un alto grado de sofisticación lo que requiere además, que el manejo se realice por personas especializadas. Lo anterior hace que el costo total sea muy elevado, y más aún, para procesos a grandes escalas. Algunos de estos procesos son PVD, CVD, y que a continuación se describen de manera breve.

2.1 PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD)

En esta técnica se busca controlar la transferencia de cierto tipo de átomos de una fuente rica en éstos para depositarlos sobre un sustrato de manera homogénea; por eso se dice que la formación y crecimiento procede atomísticamente. Este proceso abarca dos técnicas principalmente⁽¹⁾:

- a) Evaporación.
- b) Sputtering.

En la *evaporación*, los átomos son removidos de la fuente por medios térmicos, mientras que en el *sputtering* los átomos son desalojados desde la superficie de un blanco sólido por impacto de iones gaseosos.

2.1.1 Evaporación.

Este proceso se ha empleado en la fabricación de espejos (aproximadamente desde 1877). Las aplicaciones posteriores incluyen recubrimientos de estructuras muy ligeras con oro y la deposición de películas metálicas sobre cera maestra de grabaciones fonográficas, previo al espesante ⁽¹⁾.

Hertz ⁽²⁾ concluyó que un líquido tiene una habilidad específica para evaporarse a una temperatura dada. Lo que es más, la máxima velocidad de evaporación se alcanza cuando el número de moléculas en el vapor emitido corresponde a las requeridas para ejercer la presión de vapor en equilibrio mientras no regresen al líquido.

Este tipo de conclusiones permitió la elaboración y deducción de una ecuación que pueda describir la velocidad de evaporación proveniente de superficies sólidas y líquidas ⁽¹⁾:

$$\Phi_{e} = \frac{\alpha_e N_A (P_e - P_h)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1)$$

donde Φ_e es el flujo de evaporación de átomos o moléculas por unidad de área y por unidad de tiempo, α_e es el coeficiente de evaporación, P_e es la presión de equilibrio y P_h es la presión hidrostática que actúa sobre el evaporante, N_A es el número de Avogadro, R constante de los gases, T temperatura absoluta del sistema y M el peso molecular. Cuando α_e es igual a 1 y P_h igual a cero, se tiene una velocidad máxima de evaporación.

La evaporación de metales se da en la forma de átomos evaporados, ocasionalmente en forma de racimos o grupo de átomos, lo que no ocurre en el caso de compuestos. Son muy pocos los compuestos inorgánicos que se evaporan sin cambio molecular, por lo que generalmente se observa diferencia estequiométrica entre la película depositada y la fuente.

En la Tabla 2.1 se muestran los diferentes tipos de evaporación que se pueden realizar y el tipo de compuestos que participan en cada una de ellas.

Tabla 2.1 Evaporación de compuestos ⁽²⁾.

<i>Tipo de reacción</i>	<i>Reacción química</i>	<i>Ejemplos</i>	<i>Comentarios</i>
Evaporación sin disociación.	$MX(s \text{ o } l) \rightarrow MX(g)$	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , GeO, SnO, AlN, CaF ₂ , MgF ₂	Se mantiene la estequiometría en el depósito.
Descomposición	$MX(s) \rightarrow M(s) + 1/2X_2(g)$ $MX(s) \rightarrow M(l) + 1/nX_n(g)$	Ag ₂ S, Ag ₂ Se Semiconductores III-V	Se requiere de fuentes separadas para depositar estos compuestos.
Evaporación con disociación:		CdS, CdSe, CdTe	Los depósitos son ricos en metales; se requieren fuentes separadas para depositar estos compuestos.
a) Calcogenuros X=S, Se, Te	$MX(s) \rightarrow M(g) + 1/2X_2(g)$		
b) Oxidos	$MO_2(s) \rightarrow MO(g) + 1/2O_2(g)$	SiO ₂ , GeO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂	Los depósitos incoloros son ricos en metales, los dióxidos se depositan mejor bajo presiones parciales de O ₂ (evaporación reactiva)

La pureza de la fuente determina la pureza química del recubrimiento, además, la contaminación de la fuente de calentamiento, del crisol y del soporte de materiales y gases residuales en el sistema de vacío también influyen en ésta. El empleo de equipo costoso encarece la fabricación de películas vía evaporación.

2.1.2 Sputtering.

También llamado erosión catódica, es un proceso que consiste en bombardear un blanco con átomos o iones energizados, lo que provoca una erosión en el blanco y las partículas o átomos desprendidos se depositan sobre un sustrato al condensarse.

En forma general los blancos, que pueden ser metales o aleaciones, se fabrican por fusión en atmósferas protectoras o vacío. Estos blancos tienen una pureza de 99.99% o más, si se trata de compuestos no metálicos, la pureza del blanco es del 99.9%.

En la deposición de películas por este proceso se mencionan cuatro fenómenos: excitación, relajación, ionización y recombinación. De estos fenómenos, el de mayor importancia es el de ionización de átomos neutros del gas, que provee el medio adecuado para que la descarga luminosa se mantenga. Cuando los iones del gas chocan contra el blanco

provocan que los átomos de este se remuevan por transferencia de momento y, a su vez, los átomos neutros se depositan sobre el sustrato.

El método de sputtering se divide en cuatro categorías⁽¹⁾: (1) dc, (2) RF, (3) magnetrón y (4) reactivo.

El **sputtering dc** se refiere al sputtering catódico o diodo, cabe notar que la velocidad de deposición de la película depende de la presión en la cámara, pero la eficiencia de ionización es baja y la emisión por si misma sostenida no puede mantenerse debajo de 10 mtorr. En general, la velocidad de deposición es proporcional a la energía consumida, o al cuadrado de la densidad de corriente, e inversamente dependiente del espacio sobre el electrodo.

Cuando se desean realizar películas delgadas que requieren más de 100 V para vencer resistividades mayores a $10^6 \Omega\text{cm}$ no es posible utilizar el sputtering dc.

El **sputtering RF** es utilizado debido a que el blanco tiene tendencia propia a potenciales negativos. Una vez que esto ocurre, este se comporta como un blanco dc donde el ión positivo bombardea y aleja a los átomos para que estos se depositen posteriormente. La tendencia negativa del blanco es una consecuencia de que los electrones tienen mayor movilidad que los iones y tienen menor dificultad de seguir el cambio periódico en el campo eléctrico.

En el **magnetrón sputtering** se emplean campos magnéticos que siguen la ecuación de Lorenz. El empleo de campos magnéticos se justificó cuando se notó que éste campo prolonga el tiempo de residencia del electrón en el plasma y aumenta la probabilidad de choque con iones. Esto encabeza la alta emisión actual e incrementa las velocidades de deposición.

En el **sputtering reactivo**, las películas delgadas son depositadas sobre sustratos por erosión de blancos metálicos en presencia de gases reactivos, usualmente mezclado con un gas inerte de trabajo (Ar). Los compuestos comúnmente depositados (y los gases empleados) se mencionan a continuación:

- Óxidos (compuestos con oxígeno) - Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 ,
- Nitruros (compuestos con nitrógeno elaborados a partir de nitrógeno o de amoníaco) – TaN , TiN , AlN , Si_3N_4
- Carburos (elaborados a partir de metano, acetileno, propano) – TiC , WC , SiC
- Sulfuros (elaborados a partir de H_2S) – CdS , CuS , ZnS
- Oxcarburos y oxinitruros de Ti, Ta, Al y Si.

En la Tabla 2.2 se muestra una comparación de las dos técnicas utilizadas en PVD.

Tabla 2.2 Evaporación vs. Sputtering ⁽¹⁾

Evaporación	Sputtering
A. Producción de especies en forma de vapor	
1. Mecanismo de evaporación térmico	1. Bombardeo de iones y transferencia de momento por colisiones.
2. Energía cinética baja de átomos evaporados (a 1200 K, E = 0.1 eV)	2. Alta energía cinética de átomos erosionados (E = 2-30 eV)
3. Velocidad de evaporación (para M=50, T= 1500 y $P_e=10^{-3}$) = 1.3×10^{17} átomos / cm ² -sec	3. Velocidad de erosión (a 1 mA / cm ² y S=2) = 3×10^{16} átomos / cm ² -sec
4. Evaporación direccional de acuerdo a la ley del coseno	4. Erosión direccional de acuerdo a la ley del coseno para altas velocidades de erosión.
5. Fraccionamiento de aleaciones multicomponentes, descomposición y disociación de compuestos.	5. Generalmente se mantiene una buena estequiometría en el blanco, pero con un poco de disociación de componentes.
6. Disponibilidad de altas evaporaciones para blancos puros.	6. Todos los materiales se pueden erosionar, la pureza varía con el material.
B. Fase gaseosa.	
1. Los átomos evaporados viajan en ambiente de alto o ultra alto vacío (~ 10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻¹⁰ torr)	1. Los átomos erosionados se encuentran a alta presión (~ 100 mtorr)
2. Velocidad térmica de evaporación 10 ³ cm / sec	2. Velocidad neutral del átomo ~ 5x10 ⁴ cm / sec
3. El camino promedio es mayor que el espacio sustrato–evaporante. Los átomos evaporados no experimentan colisiones en el vacío.	3. El camino promedio es menor que el espacio sustrato–blanco. Los átomos erosionados libres experimentan varias colisiones (en el vacío)
C. Película condensada.	
1. Los átomos que se condensan tienen relativamente baja energía	1. Los átomos que se condensan tienen alta energía
2. Baja incorporación de gas	2. Existe incorporación de algunos gases
3. El tamaño de grano generalmente es mayor que el de una película vía sputtering	3. Buena adhesión al sustrato
4. Orientación de pocos granos (películas texturizadas)	4. Orientación de varios granos

2.2 CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD)

En el proceso CVD ⁽¹⁾ se hace reaccionar químicamente un compuesto volátil de un material que va a ser depositado, con otros gases, para producir un sólido no volátil que se deposita atómicamente sobre un sustrato situado adecuadamente. Las altas temperaturas requeridas en CVD para producir películas delgadas y recubrimientos ha encontrado un mayor número de aplicaciones en diversas tecnologías como lo es la fabricación de partes electrónicas, herramientas de corte, componentes en la producción de motores de cohetes y reactores nucleares. Especialmente se aplica cuando se requiere de alta calidades en películas de semiconductor epitaxial tanto para Si bipolar y transistores MOS

Dentro de las razones por las que se usa ésta técnica es por la habilidad de producir películas y recubrimientos de una gran variedad de metales, semiconductores y compuestos en forma vítrea o cristalina, ya que se obtienen altas purezas y propiedades deseables. Cabe mencionar que se tiene capacidad de controlar la producción de películas variando ampliamente la estequiometría, lo que hace al CVD única dentro de las tecnologías de deposición. Otra de sus ventajas son sus costos de equipo y operación relativamente bajos. Dentro de las variantes de esta técnica estudiadas en años recientes incluyen técnicas a baja presión (LPCVD), incremento de plasma (PECVD) e incremento por láser (LECVD).

A pesar de ser una técnica que cumple con las necesidades ya mencionadas, su empleo es limitado por el empleo de gases de operación que son peligrosos para la salud del operador y de las personas cercanas al equipo. En la Tabla 2.3 se mencionan estos gases de trabajo y su peligrosidad a la exposición del mismo.

Tabla 2.3 Peligrosidad de gases empleados en CVD ⁽¹⁾.

Gas	Corrosivo	Flamable	Pirofórico	Toxico	Riesgo físico
Amoniaco (NH ₃)	X			X	Irritación en ojos y respiratoria.
Arsina (AsH ₃)		X		X	Anemia, daño en riñones, muerte.
Tricloruro de Boro (BCl ₃)	X				
Trifloruro de Boro (BF ₃)	X				
Cloro (Cl ₂)	X			X	Irritación en ojos y respiratoria.

Continuación...

Diborano (B_2H_6)			X	X	X	Irritación respiratoria.
Diclosilano (SiH_2Cl_2)	X		X			
Germano (GeH_4)			X		X	
Ácido clorhídrico (HCl)	X					
Ácido fluordrídrico (HF)	X					Severas quemaduras
Hidrógeno (H_2)			X			
Fosfina (PH_3)			X	X	X	Irritación respiratoria, muerte.
Pentacloruro de fosforo (PCl_5)	X					
Silano (SiH_4)			X	X	X	
Tetracloruro de silicio ($SiCl_4$)	X					
Estibina (SbH_3)			X		X	

2.3 PROCESO SOL-GEL .

Los métodos señalados en los dos puntos anteriores requieren de condiciones extremas de operación (alto e inclusive ultra alto vacío), o ponen en peligro la salud de las personas encargadas de su operación y a las instalaciones como se observa en CVD el cual hace uso de gases tóxicos, flamables, etc. Todo esto reduce las posibilidades de aplicación a gran escala. De esto surge la necesidad de utilizar técnicas sencillas, que no pongan en riesgo al personal cercano y/o a las estructuras o equipos cercanos. De esta necesidad surgen los métodos llamados sobrepuestos, ya que se aplican como si fuese una pintura que puede ser depositada por inmersión, con brocha, centrifugación, en forma de rocío, etc. para producir películas delgadas y homogéneas. Pero que a su vez no requiera de elaboración peligrosa, lenta, etc.; además de ser producidas a bajo costo con relación a los métodos mencionados con anterioridad.

Una de las técnicas sobrepuestas más estudiadas es el proceso sol-gel, que involucra a todos los procesos que forman geles a partir de soles. En mayor medida se estudia y se utiliza

en la obtención de recubrimientos vítreos con SiO_2 como matriz, por utilizar materias primas de relativamente bajo costo.

Esta técnica es muy amplia cuando se utilizan procesos orgánicos para la formación de geles, una forma alternativa de la misma es el uso de coloides de SiO_2 como materia prima, que no requiere de precursores orgánicos para la obtención de geles; además de ser una técnica aún más económica. A este proceso se le ha llamado *sol-gel inorgánico*.

2.3.1 Sol-gel a partir de compuestos metalorgánicos

En el proceso sol-gel⁽³⁾ se hace uso de precursores orgánicos, llamados alcóxidos de los metales (ortosilicato de tetraetilo y tetrametilo, TEOS y TMOS, principalmente para el caso del silicio) alcohol, agua y catalizadores (ácidos o básicos). Este proceso consiste en la formación de una red del óxido mediante una reacción de hidrólisis donde interviene el precursor, seguida de una polimerización. El resultado es una red porosa tridimensional de SiO_2 , ésta porosidad puede ser controlada con la manipulación de las relaciones molares etanol:TEOS y H_2O :TEOS. Las diferentes relaciones, observadas en un sistema ternario de componentes, provocan cambios en la red. Se ha observado que cuando existe una mayor cantidad de agua, se provoca la generación de un mayor número de espacios vacíos debidos a la evaporación de agua por calentamiento, en tanto que en relaciones molares con menor contenido de agua, existe una mayor cantidad de enlaces SiO_2 , lo que propicia que la red sea más cerrada.

Por este proceso se ha realizado una gran cantidad de trabajo de investigación, en la búsqueda de recubrimientos capaces de proteger superficies metálicas de la acción de agentes corrosivos existentes en el ambiente. Los trabajos han estado encaminados a la introducción de partículas de diferentes compuestos que, además de servir como refuerzo, disminuyen la porosidad del recubrimiento.

2.3.2 Proceso sol gel inorgánico

En este proceso se parte de una solución coloidal de partículas nanométricas de sílice estabilizadas por cargas negativas existentes sobre la superficie de las partículas y que evitan la polimerización o coagulación de las mismas y, por consiguiente, la formación de la red de SiO_2 ⁽⁴⁾.

Se ha estudiado el mecanismo de polimerización de estos coloides desde los años 60's, y se ha establecido como hipótesis que el proceso se da a partir de partículas más pequeñas. Cabe señalar que no se tiene la certeza de esto, ya que se estima que estas partículas existen por periodos de tiempo tan pequeños que no es posible evaluar su presencia de manera precisa por las técnicas disponibles.

Es poca la información relativa a este proceso en comparación con el proceso sol-gel a partir de compuestos metalorgánicos. La divulgación de las investigaciones se reduce a algunas revistas especializadas y memorias de congresos.

CAPITULO 3

MARCO TEÓRICO.

3.1 PROPIEDADES DEL SiO_2 .

Las propiedades que hacen verdaderamente importante a la sílice para aplicaciones a temperatura ambiente en la forma de recubrimientos se mencionan a continuación:

❖ Estructura:	amorfa
❖ Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$):	~ 1600
❖ Densidad (g/cm^3):	2.2
❖ Índice de refracción:	1.46
❖ Constante dieléctrica:	3.6
❖ Fuerza dieléctrica (V/cm):	10^7
❖ Banda de absorción infrarroja (nm):	9.3
❖ Energía gap (eV)	9
❖ Coeficiente de expansión	
Térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	5×10^{-7}
❖ Conductividad térmica ($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)	0.014
❖ Resistividad dc ($\Omega\text{-cm}$)	
A 25°C	$10^{14}\text{-}10^{16}$
A 500°C	-----

Cabe resaltar que algunas propiedades de la sílice y del agua son similares ya que la transición entre el ácido silícico hidratado y la matriz acuosa es gradualmente uno⁽⁵⁾. Washburn⁽⁶⁾ notó que tanto el agua como la sílice tienen una temperatura de mínimo volumen. Estas y otras ideas sugieren que existe una relación entre la densidad del agua y la solubilidad de diferentes formas de sílice, y las dos se relacionan con el empaquetamiento de los átomos de oxígeno.

3.2 FASES DE LA SÍLICE

Por las diversas condiciones que pueden establecerse dentro de un laboratorio se tienen diferentes fases para la sílice las cuales presentan solubilidades distintas, éstas fases pueden ser divididas en:

- Cristal anhidro de SiO_2 .
- Cristal hidratado $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
- Sílice amorfa anhidra o anisotrópica microporosa en forma de fibras o lámina.
- Sílice amorfa anhidra e hidratada subdividida coloidalmente o forma isotrópica microporosa como soles, geles y polvos finos.
- Vidrio de sílice denso y amorfo.

Sosman⁽⁷⁾ clasificó las fases más comunes de sílice cristalina anhidra de la siguiente forma (Tabla 3.1):

Tabla 3.1 Fases más comunes de la sílice cristalina

Termodinámicamente Estable a presión Atmosférica	Rango de estabilidad Termodinámica (°C)
Bajo cuarzo	A 573
Alto cuarzo	573-867 Z tridimita
Tridimita S-I	A 64
Tridimita S-II	64-117
Tridimita S-III	117-163
Tridimita S-IV	163-210
Tridimita S-V	210-475
Tridimita S-VI	475-1470 Z cristobalita
Tridimita M-I	A 117
Tridimita M-II	117-163
Tridimita M-III	Arriba de 163
Baja Cristobalita	A 272
Alta Cristobalita	272-1723

Las diferentes formas de cuarzo, tridimita y cristobalita son transformadas espontáneamente con temperatura para lo que, desde el punto vista de solubilidad, se consideren solo tres fases.

Para temperatura y presiones altas, se considera el siguiente grupo que solo se forman en estas condiciones:

Tabla 3.2 Estructuras cristalinas en la sílice a condiciones especiales.

Termodinámicamente estable a alta presión	Rango termodinámicamente estable	
	Temperatura (°C)	Presión (kilobars)
Keatite	400-500	0.8-1.3
Coesite	Desde 300	15
	A 1700	40
Stishovite	1200-1400	160

El reconocimiento de estas fases y sus propiedades han sido publicadas por Frondel ⁽⁸⁾, Sosman ⁽⁹⁾ y Flörke ⁽⁹⁾.

Las transformaciones entre las tres formas más comunes y sílice vítrea son:



La transformación a tridimita aparentemente requiere de trazas de ciertas impurezas o minerales.

3.3 PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel se considera una tecnología factible y de bajo costo para la fabricación de películas delgadas y recubrimientos.

El proceso sol-gel ha sido estudiado desde hace aproximadamente 30 años y durante ese período de tiempo se ha trabajado en la determinación de propiedades físicas, químicas y termodinámicas de diferentes recubrimientos que se han obtenido.

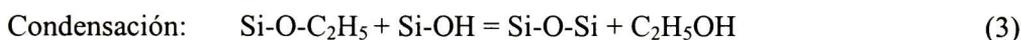
3.3.1 Mecanismo de reacción en el proceso sol-gel.

El proceso sol-gel comprende una serie de etapas durante las que se forma un gel después de un cierto periodo de tiempo llamado tiempo de gelación (tg). Para el caso de la sílice, se utiliza dicho proceso para la preparación de recubrimientos cerámicos vítreos ya que son transparentes, con poca reflectancia y de bajo espesor. El proceso sol-gel usa precursores orgánicos o metalorgánicos y solventes orgánicos o acuosos. Los precursores son hidrolizados y polimerizados en forma de polímeros inorgánicos con enlaces tipo M-O-M.

En los precursores inorgánicos (sales), la hidrólisis se realiza por la remoción de un protón desde un ión acuoso en forma de hidroxilo ($-\text{OH}^-$) o un ligando oxo ($=\text{O}$)⁽¹¹⁾.



La reacción de condensación involucra a los ligandos hidroxilo con que se forma un enlace puente hidroxílico (M- μ (OM)-M) u oxo (M-O-M).



Normalmente, los iones acuosos monoméricos son las únicas especies estables a pH's bajos y varios aniones monoméricos u oligoméricos son las únicas especies observadas a pH's altos. A un pH intermedio, los iones polinucleares se definen como las especies estables frecuentes, pero la solubilidad del metal está normalmente limitada y cuando se encuentra en exceso resulta la precipitación de oxihidróxidos u óxidos. Estas reacciones ocurren a temperatura ambiente y permite la formación de geles con alta porosidad.

El uso de ácidos y bases como catalizadores se realiza con el fin de incrementar la velocidad de la hidrólisis y la condensación y de esto depende que se obtengan estructuras que van desde un alto grado de linealidad a altamente ramificadas. En la Fig. 1 se tiene una representación esquemática de la formación de redes al utilizar catalizadores ácidos y básicos. La catalización que provee el ácido, hace que el sol produzca polímeros lineales o ramas al azar mientras que la reacción catalizada por bases produce una especie de racimos fuertemente enlazados. Uno de los principales problemas para la obtención de monolitos es la formación de una gran cantidad de poros pequeños que dan origen a esfuerzos capilares largos y esfuerzos diferenciales, lo que ocasiona muchas veces la ruptura del material. En el secado se puede agregar sustancias químicas (DCCA, Drying Control Chemical Additives) que pueden controlar el tamaño de los poros, disminuir la distribución de tamaños de los mismos y además incrementar la flexibilidad de la red⁽¹²⁾.

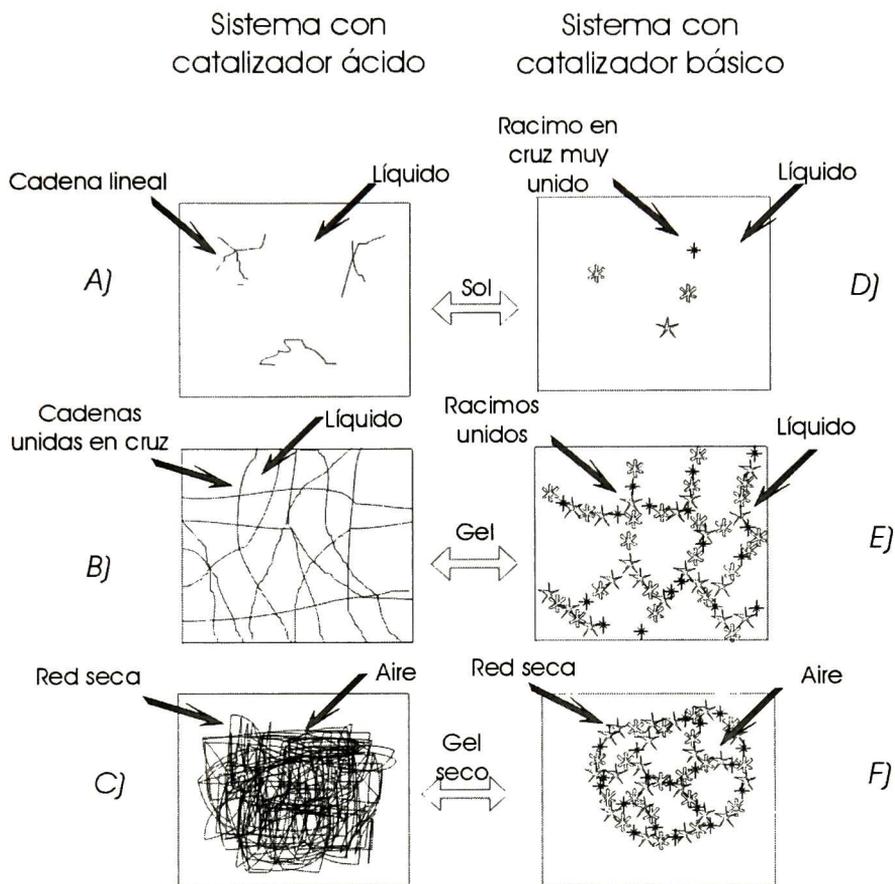
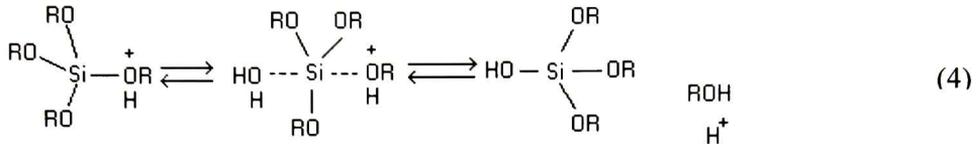


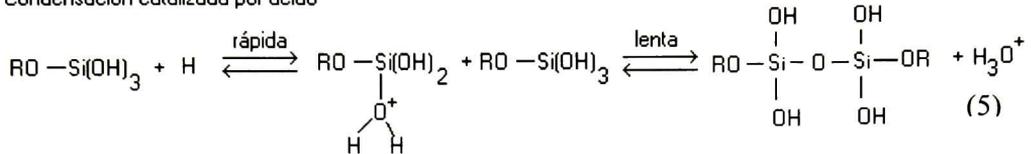
Fig. 1 Transformación sol a gel en un sol polimérico. Sol catalizado con ácido: (A) En el gel, en las primeras etapas, crecen cadenas individuales, el líquido contiene alcóxido metálico, alcohol y agua; (B) Gelación, las cadenas crecen y llegan a ser redes fuertemente unidas en forma de cruces, el líquido en los poros es muy rico en agua y alcohol, y (C) Gel seco, existe una contracción, el poro en la red se colapsa y el líquido es reemplazado por aire. Sol catalizado con una base: (D) ramas altamente bifurcadas y densas, el líquido contiene alcóxido metálico, alcohol y agua; (E) Gelación, los racimos individuales se agrupan, el líquido atrapado en los poros es rico en alcohol y agua, y (F) Gel seco, existe una contracción, el poro en la red se colapsa y el líquido es reemplazado por aire⁽³⁾

Así se tienen las siguientes reacciones de acuerdo al tipo de catalizador⁽¹³⁾:

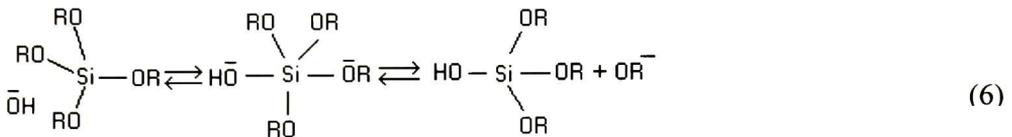
Hidrolisis catalizada por ácido



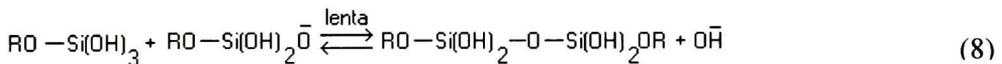
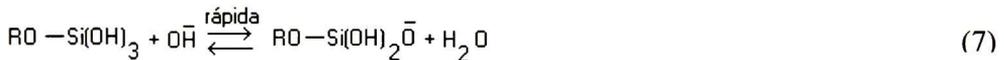
Condensación catalizada por ácido



Hidrolisis catalizada por base



Condensación catalizada por base



3.3.2 Polimerización

En la formación de sílice, se consideran dos etapas: 1) las partículas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ se condensan para formar partículas coloidales, en la solución se tiene un incremento en el tamaño de partícula lo que promueve la formación de una estructura continua aunque abierta (porosa); y 2) polimerización, ya que no es posible que dos partículas de este material se presenten rigurosamente juntas dentro de una fase común.

Se pueden reconocer tres etapas de la reacción:

1. Polimerización de monómeros para formar partículas.
2. Crecimiento de partículas.
3. Formación de cadenas de partículas entrelazadas para formar una red para su posterior crecimiento.

En la reacción de polimerización se tiene un incremento de tamaño, la que se sigue de acuerdo a la siguiente reacción:



3.3.3 Teoría general de la polimerización.

Esta teoría describe las diferentes etapas por las que pasa la sílice para formar una red compacta o porosa, éstas dos formas que adopta la red se relacionan directamente con el pH de la solución en cuestión. Es necesario recordar que una vez conocido este mecanismo se puede intervenir en el manejo de parámetros que permitan tener incluso estructuras cristalinas y compactas, mejorando la calidad de la sílice.

Las etapas en la formación de la red se describen a continuación:

- El ácido monosilícico se mantiene soluble a 25° C por largos periodos de tiempo siempre y cuando se tenga una concentración por debajo de 100 ppm como SiO₂. Se tiene la formación de monómeros cuando se tienen concentraciones entre 100 y 200 ppm como SiO₂.
- El proceso de polimerización condensación sigue un mecanismo iónico. Por arriba de un pH 2 se tiene una velocidad proporcional a la concentración de iones OH⁻ y debajo de 2, la velocidad es proporcional a la los iones H⁺.
- El ácido silícico tiene una alta tendencia a polimerizar cuando se tienen condiciones favorables para ello, en la polimerización se tiene un máximo de enlaces silanos y un mínimo de grupos SiOH sin condensar. En la etapa temprana de la polimerización se tiene la formación de estructuras en forma de anillo o círculo por la unión de dímeros para formar tetrámeros, posteriormente se tiene la unión de monómero para tener un aumento tridimensional. El resultado de esta adición es una partícula esférica con grupos SiOH expuestos en la superficie de la misma.
- Las esferas formadas actúan como núcleo de crecimiento. La solubilidad de las partículas más pequeñas depende del tamaño de éstas, en otras palabras, el radio de la curvatura de la superficie.
- La alta solubilidad de partículas pequeñas es pronunciada solo si el tamaño de la partícula es menor de 5 nm y mucho más pronunciada si es menor a 3 nm. Por lo tanto a un pH arriba de 7, donde la velocidad de disolución y deposición de sílice es alta, la

partícula crece continuamente a temperaturas ordinarias hasta que la partícula alcanza un tamaño entre 5 y 10 nm, después el crecimiento es lento.

- Arriba de pH 6 o 7, y hasta 10.5, las partículas de sílice son cargadas negativamente y por lo tanto se repelen unas a otras, quedando en forma coloidal. Cuando el silicato de sodio se neutraliza con ácido, se reduce la repulsión entre cargas propiciando la agregación y gelación. Sin embargo, si el sol primero se calienta entre 80-100 ° C las partículas aumentan de tamaño, disminuye su número y entonces la agregación y gelación son retardadas enormemente o incluso impedidas de manera permanente.
- A bajas concentraciones y un pH alrededor de 2, un porcentaje bastante alto del monómero se convierte en partículas discretas antes de que comiencen a agregarse. Por otra parte, a un pH de 5-6, el monómero se convierte rápidamente en partículas las que simultáneamente se agregan y gelan, de tal manera que no es posible separar los dos procesos. La fase sólida es continua con forma completamente amorfa y apreciablemente soluble en agua y generalmente está en equilibrio de solubilidad con el monómero.

Se debe tener en cuenta y entender que mientras el sol se convierte en gel, los agregados que crecen contienen la misma concentración de sílice y agua que los alrededores del sol.

Después de que el gel forma una red, la estructura se vuelve más fuerte a medida que los cuellos entre partículas llegan a ser delgados, lo que se debe a la disolución y deposición de sílice.

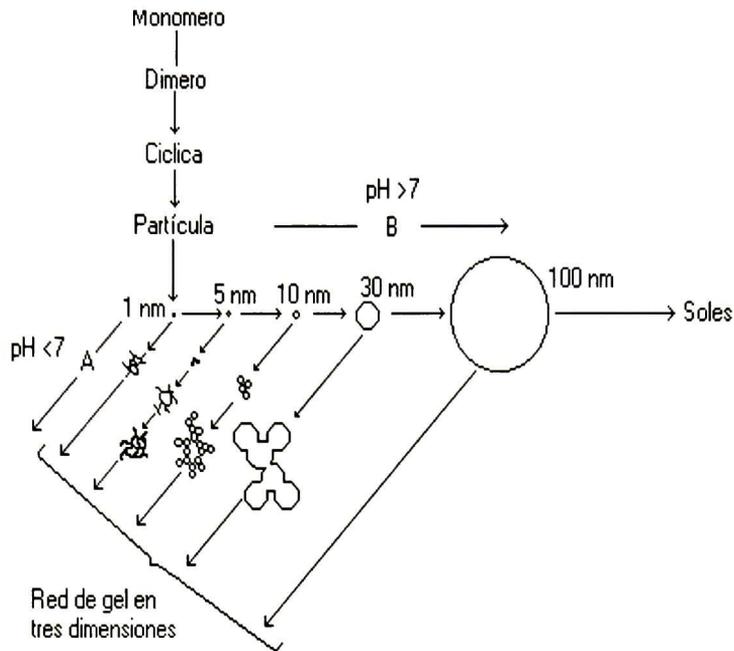


Fig. 2 Polimerización de sílice. (B) solución básica, las partículas en el sol crece en tamaño con una disminución en el número. (A) solución ácida, los agregados de partículas en redes tridimensionales y forma de geles⁽¹⁴⁾.

3.4 PROCESO SOL-GEL INORGÁNICO.

El proceso involucra reacciones mediante las que se desestabiliza el coloide y se procede a una reacción de polimerización de las moléculas de SiO_2 para formar una red tridimensional. No se involucra ningún tipo de precursor orgánico; pero se puede emplear algún compuesto orgánico con un objetivo particular, por ejemplo obtener una coloración deseada, agente hidrófobo o para rellenar los poros y por tanto disminuir la porosidad.

La polimerización del ácido silícico para formar sílice sólida y agua se separa en dos fases: en sílice, los átomos de silicio se rodean a sí mismos con átomos de oxígeno en una región de empaqueo cerrado, y en el agua los átomos de hidrógeno se rodean a sí mismos con oxígeno con una empaque más abierto⁽¹⁴⁾.

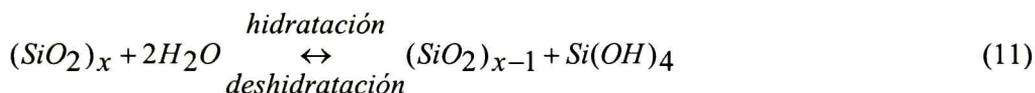
La disolución de la sílice involucra una reacción química o hidrólisis en un exceso de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



que es muy parecida a la disolución de azúcar en agua.

El monómero, “sílice soluble” o $\text{Si}(\text{OH})_4$, puede ser un líquido claro si pudiera estar aislado en condición anhidra. En un estado puro se puede encontrar en forma cristalina. Hasta el momento las características de hidratación y solubilidad no han sido entendidas por completo ya que existen contradicciones en la literatura. Así tenemos, por ejemplo, los soles de sílice son extraordinariamente estables a un pH 2 donde el potencial zeta es cero y llega a incrementarse sensiblemente a electrolitos de pH mayores, donde el potencial zeta es muy alto – en contradicción con la teoría de la doble capa generalmente aceptada.

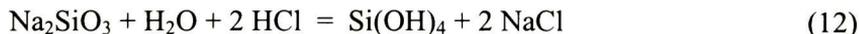
La disolución y deposición de sílice en agua involucra reacciones de hidratación y deshidratación catalizada por iones OH^- ⁽¹⁴⁾:



Para sílice amorfa masiva, la concentración en equilibrio de $\text{Si}(\text{OH})_4$ a 25° C corresponde a 70 ppm como SiO_2 . Esta es la solubilidad de SiO_2 amorfa anhidra no porosa. Al parecer, excepto para el vidrio de SiO_2 fundido, la forma común de sílice amorfa consiste de partículas extremadamente pequeñas de sílice amorfa, o agregados porosos, donde la superficie de las mismas se hidrata por grupos SiOH . Estos muestran una solubilidad algo mayor que los polvos y geles, situándose entre 100 y 130 ppm de SiO_2 .

Por otra parte la sílice cristalina, como el cuarzo, casi universalmente se presenta como “arena” con muy baja solubilidad, cercana a 6 ppm de SiO_2 .

Las soluciones supersaturadas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ monomérico son formadas cuando la sílice se disuelve en agua a altas temperaturas bajo presión y después se enfría, o cuando una solución acuosa de silicato disuelto se acidifica de acuerdo a la siguiente reacción:



Las soluciones supersaturadas de ácido silícico en agua pura son termodinámicamente inestables ya que por medio de deshidratación se lleva a cabo la condensación o polimerización.

El cambio en energía libre con el incremento del tamaño puede ser tan pequeño que para su evaluación se requiere de una gran cantidad de consideraciones ideales que aún no son

comprobadas en su totalidad. Aún así, aparenta tener un mínimo cambio de energía contenida en soles de sílice acuosa o geles con cambio en área superficial, una vez que la superficie ha aumentado y las partículas crecen a un cierto tamaño. Estos cambios no son deseados a largo plazo.

Terminología:

- ✓ Sílice soluble (o ácido monosilícico). Si(OH)_4 .
- ✓ Ácido polisilícico (oligómeros). Polímeros con peso molecular (como SiO_2) por arriba de 100,000 considerando que consiste de sílice altamente hidratada “activa” o partículas esféricas densas con diámetros menores a 50 Å.
- ✓ Sílice coloidal. Especies altamente polimerizadas o partículas de más de 50 Å en tamaño, algunas veces se tienen partículas de menor tamaño que va de 10 a 20 Å.
- ✓ Sol de sílice. Puede referirse en general al ácido polisilícico o sílice coloidal.

3.4.1 Agregación de partículas.

En la polimerización de sílice coloidal, se observa un mecanismo parecido al descrito en el proceso sol-gel, pero se debe tener en cuenta que este proceso comienza a partir de la unión de partículas suspendidas en un medio acuoso que, en forma general, tienen forma esférica y con carga superficial lo suficientemente grande para evitar la unión de las mismas.

Algunas veces no se reconoce que hay diferencias básicas entre la gelación y coagulación o floculación. Ambos involucran partículas coloidales eslabonadas juntas y formando una red tridimensional. Pero cuando el sol es gelado, primero se vuelve viscoso y después rígido. Por otra parte, cuando el sol es coagulado o floculado, se forma un precipitado. LaMer y Healy⁽¹⁵⁾ propusieron que el término "floculación" es usado en el caso especial de coagulación en la cuál la estructura final es promovida por puentes de moléculas orgánicas o partículas inorgánicas coloidales formando una red tridimensional libre que posee poros los cuales permiten una fácil filtración. El término "coagulación" proviene del latín "conducir juntos", y por consiguiente es usado para casos en que las últimas partículas son llevadas juntas en agregados relativamente densos los cuales se fijan compactamente y por lo tanto, en contraste, son difíciles de remover por filtración.

La palabra "agregación" es usada para todas las formas en las que las partículas coloidales son eslabonadas juntas. Estos agregados incluyen lo siguiente (Fig.3):

1. Gelación, donde las partículas son eslabonadas juntas en cadenas ramificadas que llenan el volumen del poro del sol así que no hay incremento en la concentración de sílice en ninguna región microscópica del medio. De esta forma, el medio completo se vuelve viscoso y después es solidificado por una red coherente de partículas, las cuales, por acción capilar, retienen el líquido.
2. Coagulación, donde las partículas se encuentran en grupos empacado cerrados en donde la sílice es más concentrada que en el sol original, entonces el coagulo fijado es un precipitado relativamente denso.
3. Floculación, donde las partículas son eslabonadas juntas por puentes de agente floculante, los cuales son suficientemente largos que las estructuras agregadas permanecen abierta y voluminosa.

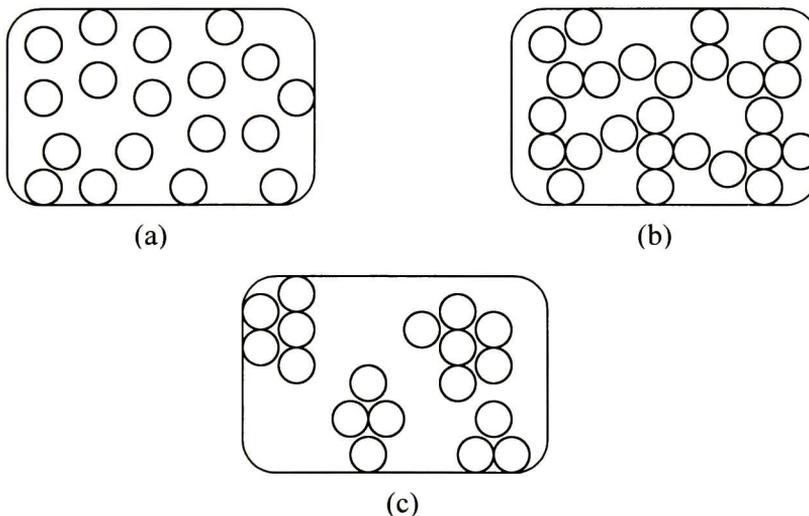


Fig. 3 Sílice: gel vs. precipitado. (a) sol, (b) gel, (c) floculación y precipitado ⁽¹⁵⁾

El paso básico en la formación de un gel es la colisión de dos partículas de sílice con carga suficientemente baja sobre la superficie que permitan el contacto para formar enlace siloxanos. La formación de eslabones requieren de la acción catalítica de iones hidroxilo (o como se interpreta por algunos, la deshidratación de la superficie de partículas a pH altos). Se ha observado que la velocidad de formación del gel en el rango de pH 3-5 incrementa con el pH y es proporcional a la concentración del ion hidroxilo.

Los estados por los cuales un sol es convertido a un gel seco son (a) solidificación del sol a una red de gel tridimensional de cadenas ramificadas de partículas de sílice en las cuales el líquido es retenido por fuerzas capilares, (b) reforzamiento de los enlaces partícula-partícula a sus puntos de contacto por coalescencia de partícula, (c) contracción de la red de sílice tridimensional por evaporación de agua, (d) desarrollo de tensiones en la red de sílice como un reforzamiento progresivo, y (e) fractura del gel de sílice en fragmentos.

3.4.2 Síntesis de sílice coloidal.

La síntesis de partículas nanométricas de sílice se puede realizar mediante el proceso sol-gel orgánico, pero con la adición de aditivos que nos permitan controlar, hasta cierto punto, el tamaño de partícula del coloide.

En el empleo del método sol-gel orgánico se recurren a las reacciones descritas en el mecanismo de reacción (hidrólisis y condensación), el interés en este proceso radica en la necesidad de evaluar sus propiedades ópticas, magnéticas, de absorción, electrocinéticas y el comportamiento de transformación de la fase coloidal. Algunos métodos alternativos para la obtención de partículas coloidales nanométricas se hacen con el empleo de tetraalcoxilanos en solución alcohólica. S. Ray et al⁽¹⁶⁾ usaron ciclohexano y partículas coloidales de sílice con un tamaño de partícula entre 4.8 y 116.4 nm a un pH ~12 y reportaron que el patrón de difracción de electrones no muestra ningún anillo indicando que las partículas son amorfas. Además se menciona que se emplea ciclohexano para lograr la miscibilidad entre el TEOS y agua.

Para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación se necesita que el TEOS se encuentre en forma de gotitas; éstas gotitas se hidrolizan cuando se unen al agua en medio básico. Una vez que reaccionan estos dos precursores se forman partículas que en su interior tienen enlaces Si-O-Si y en la parte exterior (superficie) enlaces de Si-OH.

3.4.3 Sílice coloidal.

La sílice coloidal (opta-col) NX1030 es una dispersión estable de partículas microscópicas en agua u otro solvente, las que tienen forma esférica, de tamaño uniforme, químicamente inertes, cargadas negativamente y estabilizadas con iones contrarios de sílice pura y amorfa. La vida útil de la sílice es de un año contado a partir de la fecha de fabricación. La sílice coloidal tiene algunas características que se mencionan a continuación, por lo que se usa en diversas industrias ⁽⁴⁾:

- ✓ Ligante
- ✓ Estabilizante
- ✓ Inhibidor de corrosión
- ✓ Floculante
- ✓ Antifriccionante
- ✓ Soporte de catalizadores
- ✓ Antiapelmazante
- ✓ Aglutinante
- ✓ Antideslizante
- ✓ Impermeabilizante, etc.

La sílice coloidal se puede adquirir con diferentes concentraciones (por ciento peso) de sílice, en la Tabla 3.3 se resumen estas concentraciones además de otras características de la suspensión NX1030 así como otras suspensiones que ofrece OPTA S.A.

Tabla 3.3 Características de la Sílice coloidal NX1030 y otras soluciones ⁽⁴⁾.

Producto	Concentración (%)	Promedio tamaño de partícula (mμ)	pH	Area superficial (m ² /g)	Viscosidad típica (cp)	Contenido Aproximado de Na ₂ O (%)
NX-1115	15	4	10.4	750	18	0.8
NX-1030	30	13	10.2	230	4	0.4
NX-1034	34	20	3.2	150	10	0.05
NX-1040	40	15	9.7	200	12	0.40

3.5 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS.

La aplicación de la solución sobre un sustrato se realiza por centrifugación, inmersión o escurrimiento. Las películas tienen un espesor típico de $0.5\text{-}1\mu$, uniformes en grandes áreas y adherentes al sustrato.

En el escurrimiento (drainning) el sustrato permanece estacionario, y en líquido escurre desde el recipiente, algunos de los parámetros de las expresiones mecánicas en el flujo son variados, pero los resultados son generalmente los mismos.

En el spinning el sustrato se coloca sobre una placa rotatoria la cuál gira a aproximadamente 200 rpm donde la solución es goteada en el centro del sustrato. En la mayoría de los casos la película tiene espesores netre 50 y 500 nm.

En el spraying el material es menos eficiente y las películas tienden a ser rugosas por lo que no se tiene un uso amplio.

En la técnica de inmersión (dipping), el sustrato generalmente se retira verticalmente de la solución (baño) a una velocidad constante

El equipo no es caro, especialmente cuando se compara con cualquier técnica de deposición que involucra atmósferas al vacío. Los recubrimientos pueden ser aplicados a metales, plásticos y cerámicos ⁽¹⁷⁾.

3.5.1 Deposición sobre diversos sustratos.

En la búsqueda de protección de superficies metálicas, se han realizado recubrimientos sobre cobre, aluminio y plata, donde se utiliza una red de sílice como una capa protectora de las condiciones ambientales. Como se sabe las condiciones ambientales provocan la formación de óxidos sobre la superficie del metal, lo que deteriora su apariencia en el caso de objetos artesanales, monedas y de joyería, además de reducir su valor. En el caso de cobre, también se busca su protección ya que es un excelente conductor de calor y de corriente eléctrica. También es muy maleable por lo que también se utiliza en la fabricación de artesanías; sin embargo desarrolla capas de CuO y Cu_2O que hacen necesaria una limpieza constante de la piezas fabricadas con este material.

Dentro de los sustratos estudiados se encuentra tambien el acero inoxidable, obleas de silicio, vidrio portaobjetos Corning; estudiándose en cada tipo de sustrato con mayor profundidad las características del SiO_2 . En obleas de silicio se puede estudiar la cinética de las reacciones de hidrólisis y polimerización por espectroscopía IR, en tanto que en sustratos

de vidrio se pueden observar sus bandas de absorción en UV-Vis y así determinar longitudes de onda a las que es transparente la sílice.

Por experiencia se sabe que las soluciones de sílice a partir de sílice coloidal tienen buena adherencia en superficies metálicas como cobre acabado espejo para espesores de películas $> 1\mu$ y multicapas que no es posible obtener por el proceso sol-gel orgánico. Es posible también la aplicación sobre otros sustratos como acero inoxidable, acero al carbón, aluminio, etc., previa preparación de la superficie metálica.

3.5.2 Adición de partículas.

En trabajos realizados alrededor del mundo se ha buscado obtener materiales compuestos de mejor calidad y que sean la respuesta a la demanda en cuanto a costo, tecnología relativamente sencilla y propiedades del material.

De acuerdo al trabajo realizado por Hashimoto⁽¹⁸⁾, si se quieren obtener cerámicos porosos se puede emplear sílice coloidal para formar un composite con estas partículas como refuerzo a la estructura clásica de la sílice. En uno de sus trabajos publicados⁽¹⁸⁾ preparó fibras de vidrio (SiO_2) por el método sol-gel desde soluciones de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) conteniendo partículas coloidales de sílice con un tamaño de partícula de 16 nm. El módulo de Young de las fibras de vidrio fue incrementado por la incorporación de estas partículas. El máximo módulo de 1.7 GPa fue para una fibra de 10 μm tratada a 800° C de la solución de TEOS con una relación molar de agua-TEOS de 3.0 y conteniendo sílice coloidal en un 10 %w del total de SiO_2 . Encontraron que la incorporación de partículas de sílice, el tamaño de los microporos del gel incrementan, y decrecen las fuerzas capilares, generadas por la remoción del líquido durante el secado del gel a 100-200° C.

En otros trabajos se han adicionado partículas metálicas que modifican la conductividad eléctrica del recubrimiento, además de dar acabados especiales en el aspecto del sustrato (semejante a la polarización). Entre las partículas metálicas adicionadas se tiene la plata, cobre y cobalto.

3.6 APLICACIONES.

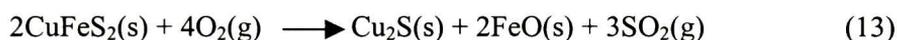
Los posibles usos de esta tecnología incluyen la obtención de cerámicos decorativos; aplicación óptica, electrónica y estructural en la forma de fibras, recubrimientos, películas delgadas y composites. Aproximadamente el 50% de los composites derivados del sol-gel son

estudiados por las aplicaciones estructurales a altas temperaturas en la industria aeroespacial y automovilística. Otras aplicaciones incluyen fibras ópticas, investigaciones en fluorescencia, dispositivos opto-electrónicos, filtros ópticos, superconductores, biomateriales, herramientas de corte, abrasivos, etc.^(3,17).

Las ventajas del proceso sol-gel en general son: alta pureza de los materiales obtenidos, homogeneidad y baja temperatura de tratamiento. La única desventaja pudiere ser el costo de algunos materiales. Los altos costos son prohibidos cuando el proceso es considerado para un gran volumen de cerámicos, pero son aceptables para aplicaciones especiales o cuando otras tecnologías no se pueden aplicar.

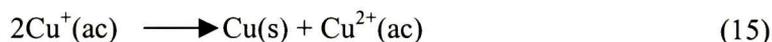
3.7 PROPIEDADES DEL COBRE

El cobre, un elemento raro ($6.8 \times 10^{-3}\%$ de la corteza terrestre en masa), se encuentra en la naturaleza en estado nativo y también formando menas como la calcopirita, CuFeS_2 . El metal se obtiene por tostación de la mena para dar Cu_2S y después cobre metálico⁽¹⁹⁾.



El cobre impuro se puede purificar mediante técnica electrolítica. El cobre es un metal café rojizo. Junto con la plata, que es demasiado cara para uso en gran escala, el cobre tiene la más alta conductividad eléctrica. También es un buen conductor térmico. El cobre se usa en aleaciones, cables eléctricos, plomería (tuberías) y monedas.

El cobre solo reacciona con el ácido sulfúrico concentrado caliente y con el ácido nítrico. Sus dos estados de oxidación importantes son +1 y +2. El estado +1 es menos estable y se desproporciona en disolución:



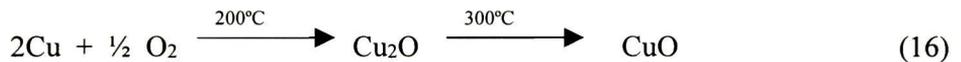
Todos los compuestos de $\text{Cu}(\text{I})$ son diamagnéticos e incoloros excepto el Cu_2O , que es rojo. Los compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$ son todos paramagnéticos y coloridos. El ion hidratado Cu^{2+} es azul. Algunos compuestos importantes de $\text{Cu}(\text{II})$ son el CuO (negro), el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul) y el CuS (negro).

3.8 OXIDACIÓN DEL COBRE.

La oxidación en el cobre representa un gran problema para diversas industrias, especialmente si se emplea como metal conductor, ya que los óxidos formados sobre la superficie del metal no son iguales al cobre y por consiguiente impiden la conductividad. De este modo se ha estudiado tanto el proceso de oxidación como la forma de proteger al metal de las condiciones ambientales y, en ocasiones, condiciones extremas que induzcan a la formación de dichos óxidos. Otro de los grandes usos del cobre se debe a las propiedades mecánicas que éste ofrece. En la oxidación del cobre se forman dos especies principales: CuO y Cu₂O, en algunos estudios se han observado la presencia de estructuras metaestables representados por CuO_x.

Pilling et' al⁽²⁰⁾ mencionan que la reacción de oxidación de Cu₂O para formar CuO es independiente de la presión de oxígeno presente. Además de presentar oxidación preferencial en algunos planos del cristal de cobre, los que se encontraron en el siguiente orden⁽²¹⁾: (100), (111) y (110).

Li⁽²²⁾ reporta que la primera oxidación del cobre ocurre a 200°C, esto es:



reportando que, mediante medidas de resistencia de las láminas de cobre durante la oxidación, la velocidad de oxidación en las etapas tempranas parece obedecer a una relación lineal:

$$X_R(t) = 1 - [R_0 / R(t)] \quad (17)$$

Donde: $X_R(t)$ [=] fracción volumétrica

$R(t)$ [=] resistencia de la lámina al tiempo t

R_0 [=] resistencia inicial de la lámina

con lo que se tiene otra forma indirecta de medir la oxidación del cobre.

Dentro de los estudios realizados se han obtenido películas delgadas de cobre sobre sustratos de vidrio y se ha estudiado la oxidación en multicapas de cobre de alta pureza. En este grupo de trabajos, Wautelet⁽²³⁾ indujo reacciones de oxidación al aplicar un láser de Ar⁺ (longitud de onda de 514.5 nm) observando que se provoca una variación en la temperatura en la zona irradiada, por lo que se tiene una alta deformación de la zona y una gran altura de los picos en un diagrama de reflectividad vs. tiempo. Con el experimento anterior se concluyó que existe una influencia de d_0 (espesor de la película delgada de cobre que varía de 400 a 700

nm) sobre la cinética de oxidación bajo radiación láser además de controlar el espesor de los óxidos formados ya que éste varía en función del tiempo.

Cinética de Oxidación del cobre.

Se han establecido diferentes formas de observar la oxidación de placas metálicas una vez que se ha aplicado un recubrimiento protector anticorrosivo. Una de las formas de establecer la cinética de oxidación consiste en realizar observaciones del material por medio de un microscopio óptico. Por medio de ésta técnica se observa el crecimiento de tamaño de grano de la oxidación, con el inconveniente de que se deben realizar calentamientos graduales y establecer, por periodos de tiempo, la digitalización de imágenes realizando un recorrido extenso de la placa. Por tanto, la determinación del inicio de la oxidación requeriría el análisis de la muestra a grandes aumentos, lo que puede repercutir en datos incorrectos.

Otro de los métodos que pueden emplearse, es el análisis in situ por difracción de rayos X, éste método implica el acoplamiento de equipo de calentamiento así como un controlador de temperatura dentro de la cámara en que se coloca la muestra. Así se pueden tomar difractogramas en periodo de tiempo establecidos de antemano. Uno de los problemas que involucra este método es que se deben hacer barridos rápidos (de unos 5 min), lo hace que se pierda sensibilidad y se incremente el ruido en las señales obtenidas. Por el contrario, si se realizan barridos lentos se pierden datos importantes ya que en periodos prolongados de calentamiento se tiene la formación de estructuras cristalinas y/o amorfas de óxidos metálicos que no podrían ser atribuidas a un tiempo específico de calentamiento.

Se ha encontrado una forma indirecta de evaluar la cinética de oxidación de placas, que consiste en calcular la permeación de oxígeno a través de la película. El seguimiento de la oxidación se puede hacer mediante espectroscopia Raman, donde se realiza un análisis de los compuestos en una pieza que, al ser metálica en este caso, se observa la formación de óxidos⁽²⁴⁾. Otra forma de evaluar la difusión es aquel que emplea una reflexión especular de un láser sobre un sistema metal/SiO₂ y mediante interferencia de los óxidos que se forman en la interfase y la adsorción del haz por dichos óxidos se tiene un diagrama de reflectividad contra tiempo. En el momento en que se observa la presencia de picos y valles en dicho diagrama se puede comprobar, por difracción de rayos X, la presencia de óxidos metálicos⁽²⁵⁾; ambas formas de evaluar la difusión de oxígeno aplican la segunda ley de Fick.

3.9 PROPIEDADES DEL ÁCIDO BÓRICO

El ácido y sus sales se forman por hidrólisis de los haluros de boro, de los hidruros, etc. El ácido forma cristales blancos semejantes a agujas que contienen grupos $B(OH)_3$ unidos entre sí, como se muestra en la Fig. 4

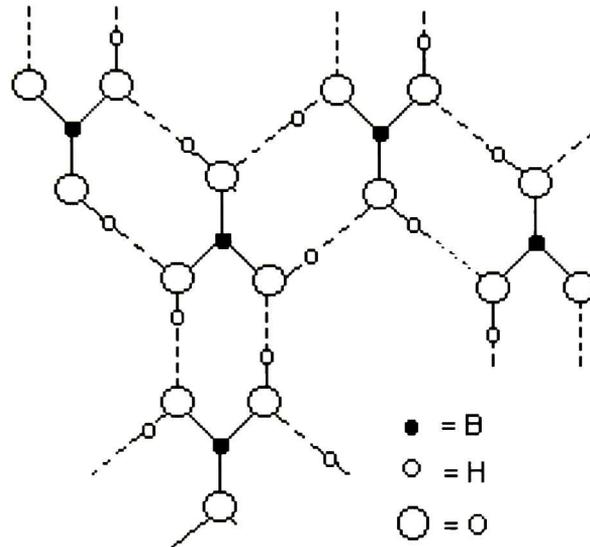
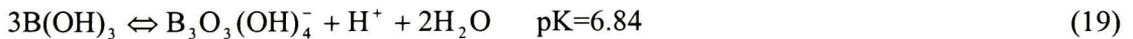
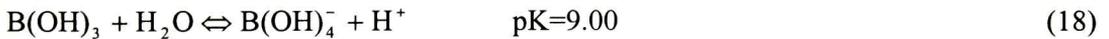


Fig.4 Estructura del ácido ortobórico, señalándose las uniones hidrógeno ⁽²⁶⁾.

El ácido bórico (ácido ortobórico) es moderadamente soluble en agua y posee un calor de disolución grande y negativo, de modo que la solubilidad incrementa con la temperatura. Es un ácido sumamente débil, exclusivamente monobásico, que no reacciona como donador de protones sino como ácido de Lewis, aceptando OH^- ⁽²⁶⁾.



El ácido ortobórico puede deshidratarse por calentamiento para producir el ácido metabórico plano hexagonal $B_3O_3(OH)_3$ ⁽²⁷⁾.

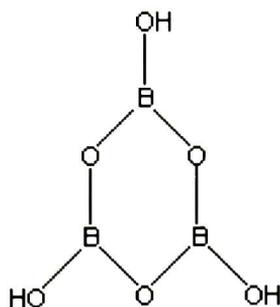


Fig. 5 Estructura del ácido metabórico⁽²⁷⁾

Al calentar por prolongada e intensamente el ácido ortobórico se logra la deshidratación por etapas⁽²⁸⁾:



3.10 PROPIEDADES DEL HIDRÓXIDO DE ALUMINIO.

Desde el punto de vista estequiométrico existe un solo óxido del aluminio Al_2O_3 . Existen varias formas hidratadas de la alúmina que corresponden a las estequiometrias, $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$. La adición de amoníaco a una solución calentada a ebullición de una sal de aluminio conduce a la formación de una forma de $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ conocida como bohemita, que también puede ser preparada por otros métodos. En la naturaleza existe una segunda forma de $\text{AlO}\cdot\text{OH}$, denominada diáspora. El verdadero hidróxido, $\text{Al}(\text{OH})_3$ se obtiene como precipitado blanco cristalino cuando se hace pasar dióxido de carbono por una solución de un aluminato^(26,29).

A continuación se presentan los equilibrios que presentan las diferentes especies derivadas del aluminio, las cuales permiten la creación del diagrama de distribución de especies en que se puede determinar que especie iónica o molecular se tiene presente a un determinado pH⁽³⁰⁾.

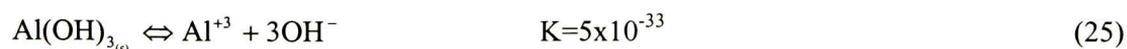
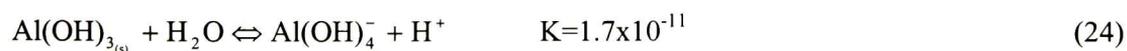
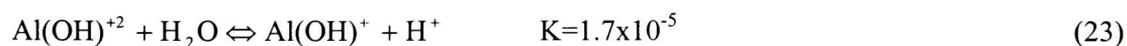
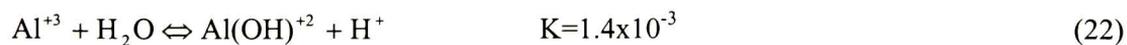


Tabla 3.4 Propiedades físicas⁽³¹⁾.

Nombre	Fórmula	Peso fórmula (uma)	Color, forma cristalina, índice de refracción	Densidad relativa	Punto de fusión (° C)	Punto de ebullición (° C)	Solubilidad en 100 partes (solvente: agua)
Cobre	Cu	63.57	Café rojizo, cúbico	8.92 ^{20°}	1083	2300	Insoluble
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	62.84	Blanco, triclinico	1.435 ^{15°}	185d		2.66 ^{0°} 40.2 ^{100°}
Hidróxido de aluminio	Al(OH) ₃	77.99	Blanco, monoclinico	2.42	-2H ₂ O, 300		0.000104 ^{18°}
Sílice: Cristobalita	SiO ₂	60.06	Incoloro, cúbico o tetragonal, 1.487	2.32	1710	2230	Insoluble
Cuarzo	SiO ₂	60.06	Hexagonal, 1.5442	2.650 ^{20°}	Transición abajo de 1425	2230	Insoluble
Ópalo	SiO ₂ xH ₂ O		Iridescente, amorfo	2.2	1600-1725	Sublima a 1750	Insoluble
Lechatelierita	SiO ₂	60.06		2.20		2230	Insoluble
Tridimita	SiO ₂	60.06	Trigonal, 1.464	2.26	Transición a 1670	2230	Insoluble

OBJETIVO GENERAL.

Obtención de recubrimientos cerámicos compuestos base sílice utilizando el proceso sol-gel inorgánico con adición de partículas de refuerzo de hidróxido de aluminio y ácido bórico.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- ◆ Establecer las condiciones óptimas para la adición de partículas de refuerzo a soluciones elaboradas vía sol-gel inorgánico.
- ◆ Obtención de recubrimientos utilizando el proceso ya mencionado sobre cobre comercial por el método de inmersión.
- ◆ Evaluar la cinética de oxidación mediante difusión y determinar si la oxidación se ajusta al modelo establecido por la 2ª Ley de Fick.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describirá la forma en que fueron elaboradas las muestras, además de presentar el material (reactivos) utilizado así como el equipo de caracterización necesario para conocer tanto a las películas obtenidas como a polvos procedentes de las soluciones empleadas.

4.1 REACTIVOS.

Visualizando la aplicación práctica del recubrimiento, en la mayor parte de los casos se emplearon materiales grado técnico o industrial para facilitar la adquisición de los mismos y disminuir costos de producción del recubrimiento. Lo anterior teniendo en mente la aplicación masiva en la industria de artesanías de cobre, tuberías, etc. Dentro de los materiales utilizados se encuentran:

- ◆ Optacol NX-1030 con 30% en peso de SiO_2
- ◆ Meta silicato de sodio, grado industrial
- ◆ Hidróxido de potasio, grado técnico al 90 % de pureza
- ◆ Ácido Clorhídrico al 36% de pureza, BAKER
- ◆ Hidróxido de aluminio, BAKER
- ◆ Cobre comercial
- ◆ Vidrios portaobjeto, Corning
- ◆ Agua destilada

4.2 EQUIPO DE LABORATORIO.

El equipo que se menciona en esta sección es el correspondiente al empleado dentro del Laboratorio de Química de Materiales.

4.2.1 Equipo para elaboración de muestras.

El equipo empleado en la preparación de los sustratos de cobre es el siguiente:

- ◆ Pulidora Streus Dap-7, dos velocidades (125, 250 rpm)
- ◆ Equipo de inmersión de velocidad variable hecho en CINVESTAV-Unidad Querétaro
- ◆ Equipo para tratamiento térmico: Estufa Felisa programable a Temp. Máx 200°C
- ◆ Thermolyne p20400 Furnace
- ◆ Laser uniphase, helium neon gas laser. Modelo 1507P-0 input volts 12VDC, Amps 7.

4.2.2 Equipo para preparación de soluciones.

- ◆ Agitador mecánico Yamato Scientific Ac100 Co. LTD. Lab-Stirrer Model LR500B
- ◆ Termobañó: Termo-bañó Felisa, Modelo FE-375, programable a Temp. Máxima de 70°C.
- ◆ Viscosímetro Brookfield Model DV-I+Viscosimeter
- ◆ Agitador: Thermolyne Cimarec Stir Modelo S46415
- ◆ Balanza analítica Ohaus Modelo AP3105

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento seguido para la preparación de los sustratos, soluciones, recubrimientos y polvos empleados se describe a continuación.

4.3.1 Preparación de sustratos.

Se cortaron placas de cobre de 1x1 pulgada limando los bordes para evitar rupturas de lijas en el proceso de pulido. Las placas cortadas se pulieron primero con lija #600 para eliminar daños profundos del cobre como hoyos y rayones. Posteriormente el cobre se pule con lija #1200 para lograr una superficie muy cercana al acabado espejo y eliminar las líneas debidas a la lija #600 y finalmente se pasa a un paño con solución de alúmina 0.05 μ con la que se obtiene el acabado espejo. El acabado se corrobora con el empleo del láser Uniphase, en donde el haz del láser se coloca sobre el sustrato y se observa la reflexión de dicho haz. Un cobre sin pulir refleja al láser en forma de arco donde no se concentra el haz en un solo punto

mientras que un sustrato pulido refleja un punto. Si el cobre cumple con esta reflexión, se procede a recubrir, de lo contrario se vuelve a pulir. Antes de recubrir el cobre se limpia con una solución de ácido clorhídrico al 3%, se enjuaga con agua destilada y posteriormente con etanol, se seca y se coloca sobre un paño suave, listo para recubrirse.

4.3.2 Preparación de solución de sílice.

En un recipiente de plástico se colocan 50 ml de sílice coloidal en suspensión y se le agregan 82 ml de agua con agitación mecánica a 400 rpm por 5 min. Se pesan 6.5 gr del primer aglomerante y se agregan a la solución anterior con agitación por otros 10 min. Posteriormente se pesan 12.5 g del segundo aglomerante grado industrial y se disuelven en 60 ml de agua. Esta última solución se agrega a la solución anterior agitando por otros 10 min.

Se coloca la solución de sílice dentro de estufa a 60° C con el fin de acelerar la reacción, visualmente se observa que esta solución cambia de color blanco a transparente, lo que se toma como base para adicionar los aditivos en forma sólida.

Los aditivos se someten a un proceso de molienda previo a su incorporación a la solución de sílice para uniformar el tamaño de partícula y se pasan por malla #150, con abertura de 105 micras, para su adición se mantiene la solución de sílice en agitación constante de 400 rpm por espacio de 1 hora. Para la solución con ácido bórico como aditivo se adicionan 0.5 g /100 mL de solución y para el hidróxido de aluminio se adicionaron 0.88 g / 100 mL de solución de sílice. Estas fueron las cantidades máximas que se pudieron agregar ya que cantidades mayores desestabilizan el sistema provocando la gelación o una mala adherencia al sustrato.

4.3.3 Obtención de recubrimientos.

Los recubrimientos se obtuvieron de dos maneras: 1) sobre placas de 1x1 pulgadas, y 2) sobre placas de 0.5x0.5 pulgadas. Las placas se recubrieron por inmersión a una velocidad constante de 0.3 cm/seg. Con secado a 100 ° C y diferentes temperaturas de tratamiento térmico o sinterizado (180, 215 y 250 ° C). Las placas de 1x1 pulgadas se cortaron después de ser recubiertas cuidando de no dañar el recubrimiento.

Una vez obtenidas las muestras, se procedió a remover los compuestos superficiales e intersticiales de sodio y potasio remanentes con agua destilada a una temperatura de 50 ° C esto por espacio de 15 minutos.

4.3.4 Obtención de polvos.

Las soluciones preparadas se ponen en cajas petri, las que se colocan dentro de estufas encendidas con el fin de acelerar el secado de las soluciones pero evitando llegar a temperaturas en las que pudiese haber un cambio estructural de la sílice. Las muestras se secaron entre 60° y 100° C, una vez secas se muelen en morteros de porcelana y de ágata, para reducir las a un tamaño de cerca de 150 micras. Una vez molidas, se realiza el sinterizado a las diferentes temperaturas de trabajo seguido de una nueva molienda.

4.4 CARACTERIZACIÓN

4.4.1 Caracterización del recubrimiento: Pruebas de solubilidad

Estas pruebas fueron realizadas sobre vidrios portaobjeto recubiertos y tratados a diferentes temperaturas para estudiar el efecto de los tratamientos de sinterización sobre la misma. Los vidrios portaobjeto se recubrieron, se trataron térmicamente y se cortaron en pedazos de aproximadamente 2.5 cm X 1.0 cm. Estos pedazos se colocaron en un cedazo y a su vez este se colocó en un baño a temperatura constante de 30 °C, agitando a 260 r.p.m. con agitador marca CAFRAMO, modelo RZR-1 a tiempos de 30, 60 y 90 min.

Equipo de caracterización.

En este apartado se contemplan todas las técnicas que ayudan a conocer el comportamiento de los recubrimientos, dentro de las cuales se contempla a:

- ◆ Difracción de Rayos X.
- ◆ Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- ◆ Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)
- ◆ Microscopia Óptica (Metalografía)
- ◆ Reflexión – Transmisión (RT)
- ◆ Espectroscopia Infrarroja (IR)
- ◆ Reflectancia (Interferograma)

4.4.2 Difracción de rayos X.

Esta técnica utiliza radiación electromagnética en la región de rayos X y para mediante su difracción en los planos cristalinos analizar la estructura de materiales. El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del fotón incidente. En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa provoca dispersión. Cuando son dispersados los rayos X por el cristal ordenado, hay interferencia (constructiva y/o destructiva) entre los rayos dispersados por planos atómicos diferentes, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo, una parte de esta es dispersada por un plano atómico. La porción no dispersada del haz penetra siendo dispersada por planos subsecuentes. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Los requisitos para la difracción son:

1. El espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.
2. Los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

A partir del modelo geométrico, presentado en la Fig. 6 , puede establecerse la Ley de Bragg, que matemáticamente queda de la siguiente manera:

$$n\lambda=2d \text{ sen } \theta \quad (26)$$

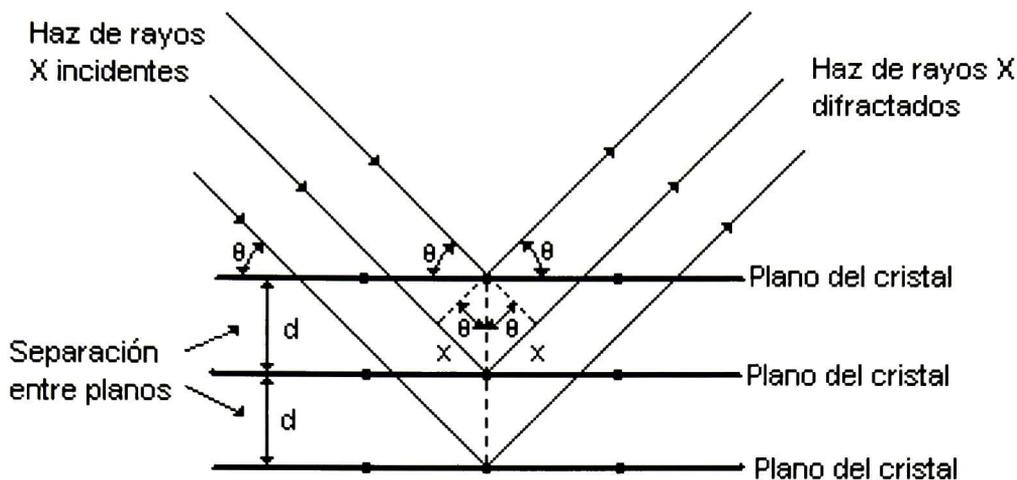


Fig. 6 Modelo geométrico en Difracción de Rayos X ⁽³²⁾

Los rayos X son dispersados coherentemente por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición de la ecuación anterior. En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva. Por otro lado, conociendo los parámetros experimentales λ y 2θ , se puede conocer la distancia interplanar d .

El tamaño promedio de los cristales se puede calcular relacionando el ancho del pico de difracción, de acuerdo a la ecuación de Debye-Scherrer:

$$L = 0.9 \lambda / (B \cos \theta_B) \tag{27}$$

donde B es el ancho medio del pico de difracción y θ_B es el ángulo de Brewster, este ángulo es la mitad de 2θ obtenido en los difractogramas.

4.4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Una definición comprensible de un análisis térmico puede ser el siguiente:

“El análisis térmico es una medida de algunas características de una sustancia como una función de temperatura o de tiempo” ⁽³³⁾.

Esta definición, por supuesto, incluye a métodos remotamente conectados con temperatura. En la práctica, ésta técnica se enfoca a la medición de un número de propiedades físicas de una sustancia como una función de su temperatura. En la Tabla 4.1 se presentan las técnicas de análisis térmico más importantes.

Tabla 4.1 Técnicas de análisis térmico más importantes⁽³²⁾.

Técnica	Abreviatura	Cantidad medida	Aplicación típica
Calorimetría diferencial de barrido	DSC	Calores y tiempos de transición y reacciones	Cinética de reacciones, análisis de pureza, fraguados (curados) de polímeros
Análisis diferencial térmico	DTA	Temperatura de transición y reacciones	Diagramas de fase, estabilidad térmica
Análisis termogravimétrico	TGA	Cambio de peso	Estabilidad térmica, análisis de composición
Análisis termomecánico	TMA	Cambios de dimensión y viscosidad	Temperatura de ablandamiento, coeficiente de dilatación
Análisis mecánico dinámico	DMA	Módulo, amortiguamiento y comportamiento viscoelástico	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica
Análisis del gas emitido	EGA	Cantidad de productos gaseosos de una reacción inducida térmicamente	Análisis de componentes orgánicos volátiles de yacimientos.

Se cree que el DTA es la técnica de análisis térmico más antigua y DSC es la técnica de análisis térmico más popular.

Se debe de señalar que se tienen dos versiones de DSC que pueden ser distinguidas:

- DSC de flujo de calor
- DSC de compensación de potencia

4.4.3.1 DSC de flujo de calor

DSC de flujo de calor es similar al DTA. La gran diferencia es que el DTA no permite medidas cuantitativas, mientras que el DSC de flujo de calor, permite definir muy bien las resistencias térmicas en la celda, es eminentemente sugerido para este tipo de mediciones (formalmente, el DSC de flujo de calor fue llamado DTA cuantitativo). En la Fig. 7 se muestra un diagrama esquemático del equipo utilizado en esta técnica.

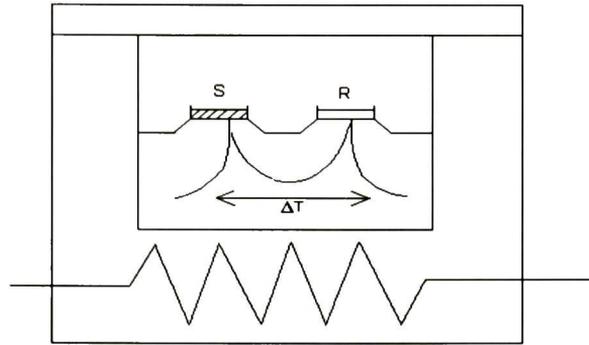


Fig. 7 Diagrama esquemático de la celda del DSC por flujo de calor;
S: muestra y R: referencia ⁽³³⁾.

Las sustancias de muestra y referencia se colocan en pequeños crisoles que a su vez se montan sobre una platina. Esta platina genera un flujo de calor controlado desde las paredes del horno a la muestra y a la referencia. Como la medición de temperatura también se realiza en la misma platina, directamente debajo de los crisoles, se elimina la influencia de los cambios en la resistencia térmica de la muestra. En este caso, los cambios de entalpía en las muestras pueden ser medidos de manera adecuada.

Descripción teórica.

En la Fig.8 se muestra una descripción de la celda de DSC 12E de flujo de calor en la cuál se puede observar la forma de calentamiento hacia la muestra y la referencia.

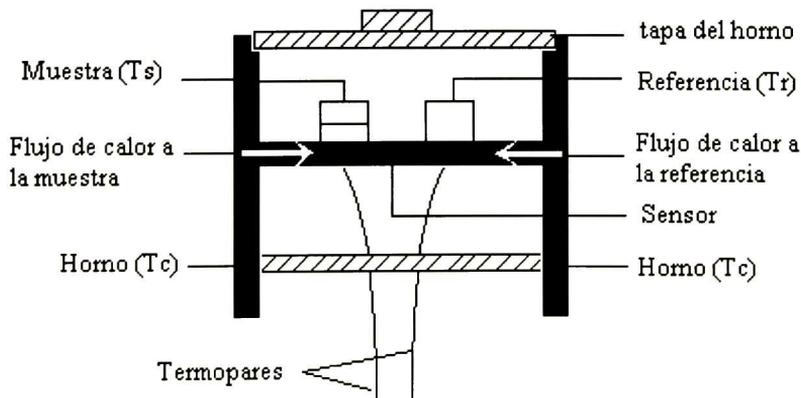


Fig. 8 Diagrama esquemático de la celda de DSC 12E ⁽³³⁾

El flujo de calor \dot{Q}_s a la muestra, expresada en mW, originado desde el horno a la celda c y referencia r. Se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_{cs} + \dot{Q}_{rs} = K_{cs}(T_c - T_s) + K_{rs}(T_r - T_s) \quad (28)$$

donde K_{cs} : Coeficiente de transferencia de calor entre c y s

K_{rs} : Coeficiente de transferencia de calor entre r y s

T_c : Temperatura del horno

T_s : temperatura de la muestra

T_r : Temperatura de la referencia.

Notas: El coeficiente de transferencia de calor K es igual a $1/R_{th}$, R_{th} es la resistencia térmica.

\dot{Q} se define como $\Delta Q/\Delta t$, la cantidad de calor que fluye por unidad de tiempo.

A pesar de que todas las ecuaciones son aproximaciones muestran con claridad el principio de la medición.

La solución de estas ecuaciones nos permite llegar a las siguientes expresiones:

$$(C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - C_s \frac{d(T_r - T_s)}{dt} + q = K(T_r - T_s) \quad (29)$$

ó

$$(T_r - T_s) = \Delta T = \frac{(C_s - C_r)}{K} \frac{dT_r}{dt} - \frac{C_s}{K} \frac{d(\Delta T)}{dt} + \frac{q}{K} \quad (30)$$

Así se observa que ΔT está compuesto de tres elementos:

$\frac{(C_s - C_r)}{K} \cdot \frac{dT_r}{dt}$ (31) originada de la diferencia en la capacidad calorífica entre la muestra y la referencia y da lugar al corrimiento de la línea base en el espectro cuando la medición comienza.

$\frac{C_s}{K} \cdot \frac{d(\Delta T)}{dt}$ (32) $d(\Delta T)/dt$ es la pendiente de la curva de DSC, que no es igual a cero durante la transición. C_s/K es la llamada constante de tiempo.

$\frac{1}{K} \cdot q$ (33) Es el flujo de calor asociado con la reacción o transición.

Una primera inspección de la ecuación de ΔT quizá pueda concluir que a un valor pequeño de K , la sensibilidad del sistema es grande. Esto en un principio es correcto, pero con

una seria desventaja: cuando la reacción es completa y q es cero, el decaimiento de la línea base da la siguiente ecuación:

$$(\Delta T)_t = (\Delta T)_{\max} \cdot e^{-t/\tau} \quad (34)$$

De esta ecuación se tiene directamente que con un valor pequeño de K también la resolución del instrumento es baja. Como esto constituye una seria desventaja práctica, los calorímetros diferenciales de flujo de calor modernos tienen la característica de altos valores de K . Esto también disminuye la influencia de aproximaciones y mejora el funcionamiento cuantitativo del instrumento.

A continuación, se presentan en forma gráfica las ecuaciones 30 y 34 (Fig. 9).

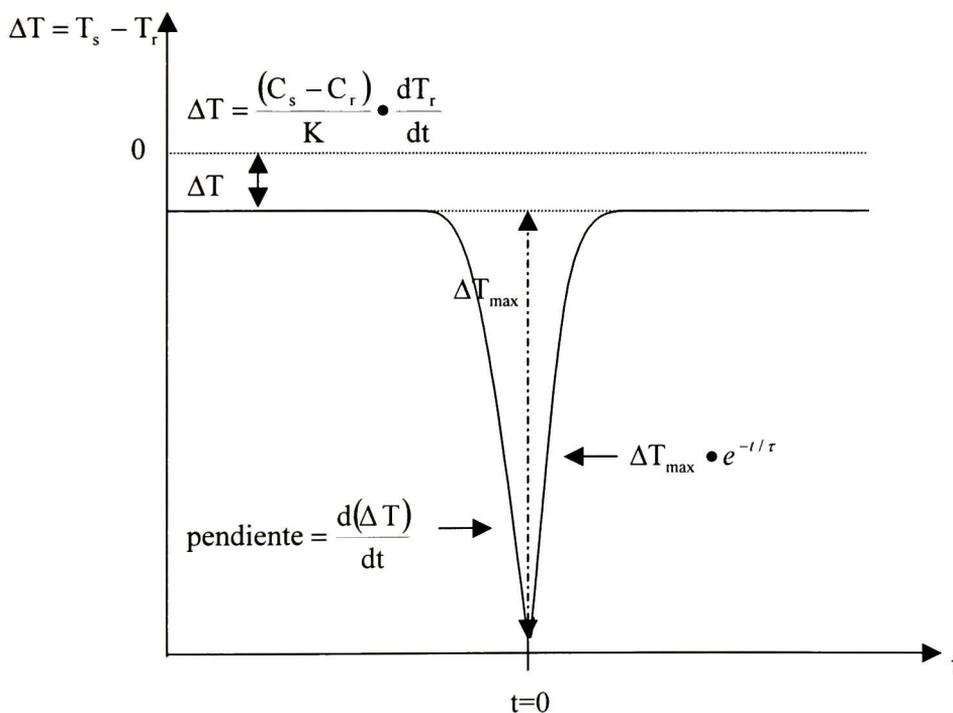


Fig. 9 Representación esquemática de las ecuaciones a y b en el cálculo de la diferencia de temperatura ⁽³³⁾

4.4.3.2 DSC de compensación de potencia

En contraste con el DSC de flujo de calor, la muestra y la referencia están completamente aisladas una de la otra. Ambos crisoles, de muestra y referencia, tienen su propio elemento de calor y sensor de temperatura (Fig. 10). Con la adición de un programador de temperatura, tanto la muestra como la referencia son calentadas y siempre controlados para tener la misma temperatura. Como siempre existen cambios en la muestra, calor extra (en el caso de reacciones endotérmicas) o menor (con una reacción exotérmica) se necesitará mantener la velocidad de calentamiento. Con la adición de un circuito electrónico especial, energía extra (o menor) se envía ahora a la muestra caliente con el fin de tener una diferencia de temperatura de cero. En este caso la energía, y consecuentemente el flujo de calor, y los cambios de entalpía son medidos.

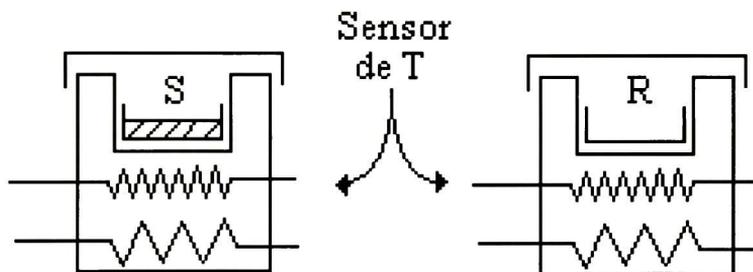


Fig. 10 Diagrama esquemático de la celda DSC de compensación de potencia ⁽³³⁾

Los instrumentos de flujo de calor y compensación de potencia DSC en su forma moderna forman piezas de equipo muy sensitivas, teniendo la capacidad de medir flujos de calor del orden de μWatts . Esta característica permite la aplicabilidad de la técnica casi ilimitada: cada cambio físico o reacción química toma lugar con un cambio de entalpía y consecuentemente absorción o desprendimiento de calor.

Descripción teórica.

La diferencia de flujo de calor $\left(\dot{Q}_s - \dot{Q}_r\right)$ con medidas por compensación con energía

eléctrica generada $\dot{Q}_{e,r}$ o $\dot{Q}_{e,s}$.

Se puede derivar una función similar a flujo de calor:

$$\Delta \dot{Q}_e = \left(\dot{Q}_{e,r} - \dot{Q}_{e,s} \right) = (C_s - C_r) \cdot \frac{dT_r}{dt} - \frac{C_s}{K} \cdot \frac{d(\Delta \dot{Q}_e)}{dt} + \dot{q} \quad (35)$$

Así, $\Delta \dot{Q}_e$ es construida por tres términos:

$$(C_s - C_r) \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (36) \quad \text{es el cambio de la línea base cuando la medición comienza.}$$

$$\frac{C_s}{K} \cdot \frac{d(\Delta \dot{Q}_e)}{dt} \quad (37) \quad d(\Delta \dot{Q}_e)/dt \text{ es la pendiente de la curva DSC, la cuál no es igual a cero durante la transición, } C_s/K \text{ es la llamada constante de tiempo } \tau$$

$$\dot{q} \quad (38) \quad \text{Calor de reacción o transición.}$$

4.4.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Esta caracterización se utiliza para estudiar la topografía de superficies no conductoras⁽³⁴⁾. Cuando dos materiales se encuentran separados a una distancia de fracciones de nanómetro, sienten una repulsión electrostática originada por la nube electrónica de ambos materiales. En AFM la repulsión se da entre la muestra analizada y la punta de análisis del microscopio. Con base en lo anterior, el funcionamiento del equipo es como sigue: se hace incidir el haz de un rayo láser en el cantilever donde está montada la aguja. El cantilever tiene una constante de resorte menor que las fuerzas de repulsión de los materiales con los que se trabaja (la fuerza de repulsión de los materiales no debe exceder los 0.9 nN). Debido a esto, la aguja tendrá un juego de arriba a abajo y viceversa de acuerdo a la topografía de la muestra. Si el átomo de la superficie esta alejado de la aguja, el cantilever hará que la aguja se acerque a el y en el momento que la fuerza de repulsión actúe entre ellos, el cantilever retirará la aguja de la superficie, por su constante de resorte, originando que el cantilever difracte el haz incidente. Este haz difractado llega a la celda fotodetectora, acoplada a la computadora para

registrar el punto de incidencia del haz, que mediante el principio de la escala de gris convierte los valores obtenidos en colores. El barrido se hace en X y Y y el valor de Z se proporciona por la celda fotodetectora. En la Fig. 11 se muestra un esquema del microscopio de fuerza atómica.

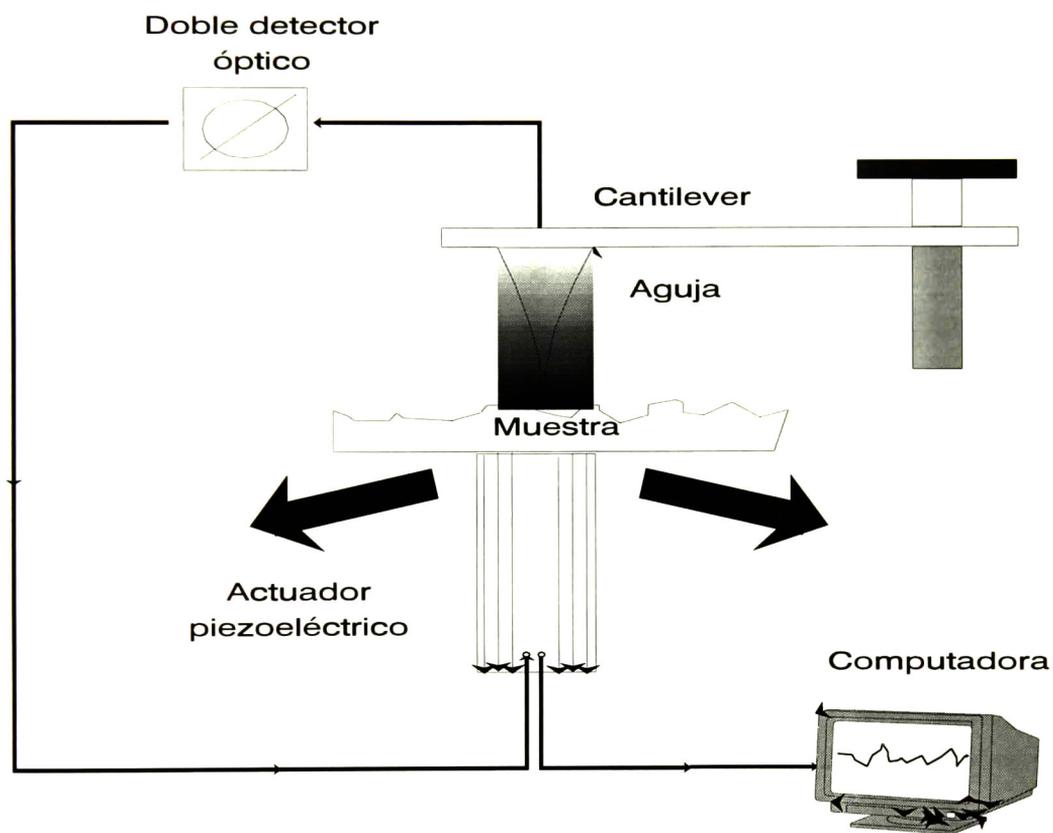


Fig. 11 Diagrama esquemático del Microscopio de Fuerza Atómica ⁽³⁴⁾

4.4.5 Microscopia óptica.

Los microscopios de fluorescencia de luz reflejada tienen dentro de su diseño, un espejo dicroico en el cuál se dirige la luz de excitación a través del objetivo, en el área de muestra, proveyendo suficiente iluminación (Fig. 12) ⁽³⁵⁾.

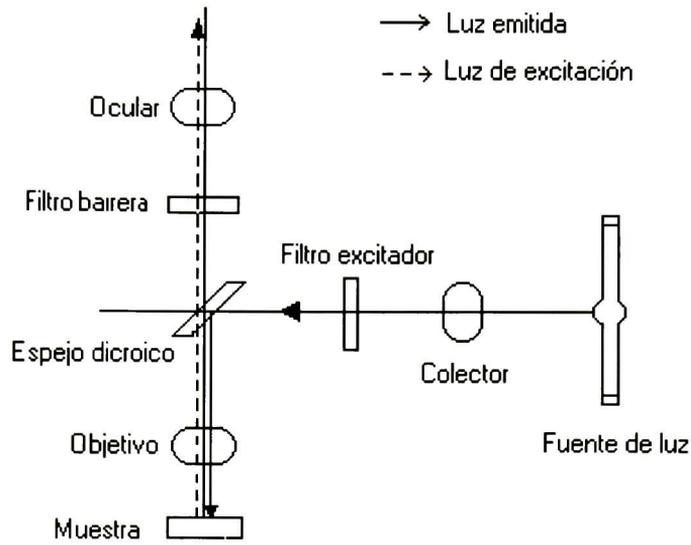


Fig. 12 Diagrama de iluminación en un microscopio óptico de fluorescencia ⁽³⁵⁾.

Las características espectrales del espejo dicroico cuando se coloca a 45° con respecto al eje óptico de luz incidente se muestra en la Fig. 13 ya que existe una intersección entre la transmitancia y la reflectancia, si es necesario se usa una combinación apropiada de filtros barrera y excitador en conjunción con el espejo dicroico. Esto es necesario para llevar a cabo una imagen con buen contraste por medio de excitación fluorocromado en la muestra, a la longitud de onda deseable.

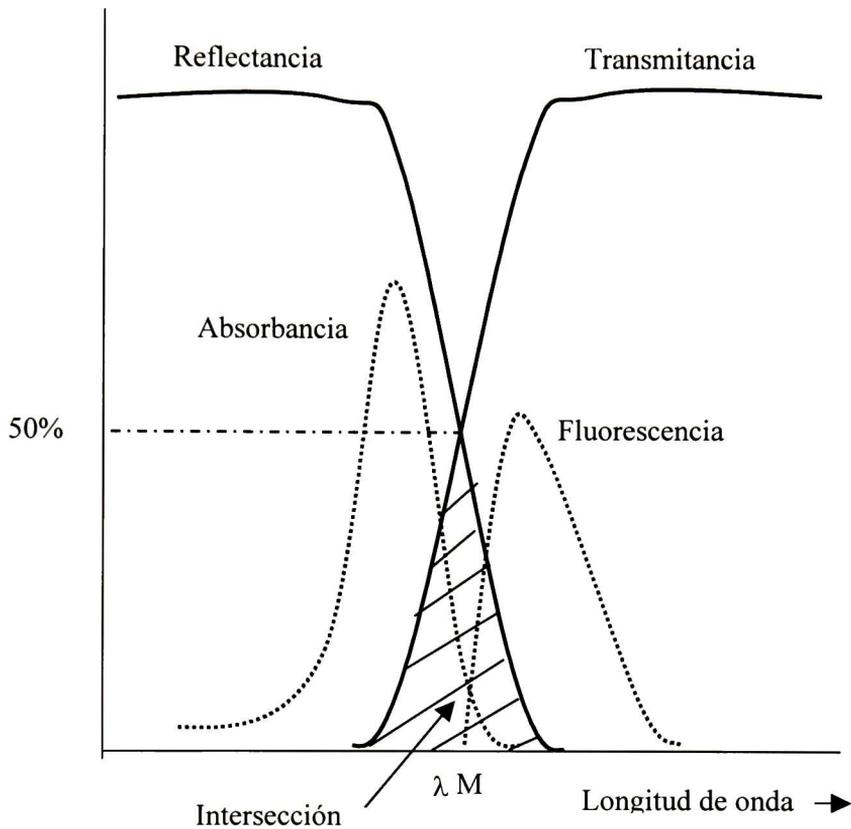


Fig. 13 Espectro generado por un espejo dicroico ⁽³⁵⁾.

4.4.6 Reflexión transmisión por una capa delgada: interferencia.

En el proceso de medición de espesores de capas delgadas, a partir de propiedades ópticas ha surgido el empleo de la interferencia como una forma indirecta de medición, para la interpretación de este fenómeno físico así como la aplicación de ecuaciones adecuadas para este fin, es necesario realizar una serie de consideraciones y límites de frontera.

Se consideran dos superficies planas, paralelas e infinitas. Esta geometría representa una lámina de material limitada en cualquiera de sus lados por medios semiinfinitos, que pueden tener diferentes propiedades cada uno. En la Fig. 14 se muestra esquemáticamente la

distribución de los diferentes medios a interactuar con un haz luminoso del que se evaluará su transmisión y reflexión⁽³⁶⁾.

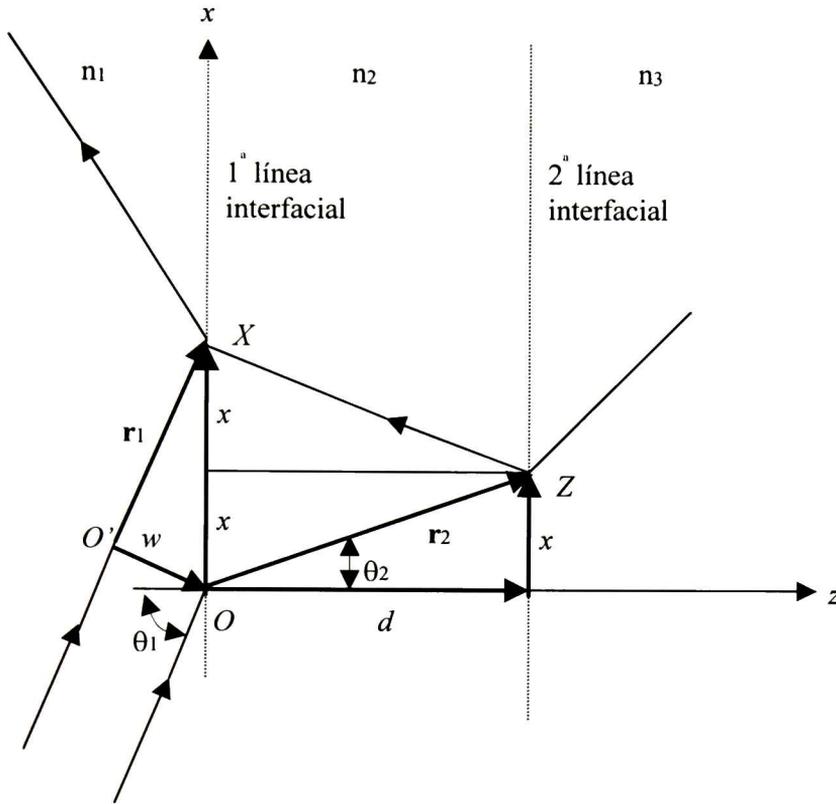


Fig.14 El rayo que entra en el medio 2 en O se refleja desde la superficie posterior y vuelve a salir para combinarse con el rayo que se refleja en X ⁽³⁶⁾

Se considera una onda incidente en el medio 1 (Fig. 14), que es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida en la primera zona interfacial; la onda transmitida es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida en la segunda zona interfacial; esta onda reflejada regresa a la primera zona interfacial, donde es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida y, así sucesivamente. Como los coeficientes de Fresnel proporcionan las fracciones reflejadas y transmitidas en cada zona interfacial, solo se deben sumar todas las diferentes contribuciones a la onda neta reflejada hacia el medio 1 y la onda neta transmitida hacia el medio 3.

$$r_{12s} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad \text{Coeficiente de Fresnel para la reflexión con polarización s (39)}$$

$$r_{12p} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad \text{Coeficiente de Fresnel para la reflexión con polarización p (40)}$$

Cada vez que la onda pasa a través de la capa, experimenta un cambio de fase debido al cambio en $\kappa_2 \cdot \mathbf{r}$ en el exponente.

Dos rayos incidentes perpendicularmente al frente de onda plana en el medio 1 chocan con la superficie frontal del medio 2. Uno de ellos es parcialmente reflejado en X ; el otro es parcialmente refractado en O , parcialmente reflejado en la superficie posterior en Z y parcialmente refractado en X para volver a salir en el medio 1 y combinarse así con el primer rayo. Debido a que la fase es la misma entre los dos puntos del frente de onda, O y O' , debemos calcular la diferencia de fases entre las dos trayectorias $O'X$ y OZX . La diferencia de fase es:

$$\hat{\beta} = 2\hat{\kappa}_2 \bullet \mathbf{r}_2 - \hat{\kappa}_1 \bullet \mathbf{r}_1 \quad (41)$$

aplicando la ley de Snell ($n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$) y $\hat{\kappa}_2 \bullet \mathbf{K} = \hat{\kappa}_2 \cos \hat{\theta}_2$, de modo que

$$\hat{\beta} = 2d \hat{\kappa}_2 \cos \hat{\theta}_2 = 2d \frac{\omega}{c} (p + iq) \quad (42)$$

en un medio no conductor $p = n_2 \cos \theta_2$ y $q = 0$ para todos los ángulos de incidencia (excepto para una reflexión total interna), de modo que no hay atenuación debido al factor q . Para β y todos los coeficientes de Fresnel reales se tiene:

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta} \quad (43)$$

Para incidencia normal,

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (44), \quad r_{23} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (45), \quad \beta = 2d \frac{\omega}{c} n_2 \quad (46)$$

Si las fronteras son perfectamente planas, las ondas se suman coherentemente, es decir, se suman las amplitudes de los campos eléctricos. En el caso de superficies rugosas, las ondas se suman incoherentemente. En el primer caso se observa interferencia, que es el fenómeno físico deseado para lograr el cálculo de espesores de películas delgadas al conocer las propiedades ópticas n y k para los diferentes materiales así como la variación de los mismos al modificar la longitud de onda del haz incidente.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESTUDIOS DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X.

Dentro del análisis de recubrimientos con modificación de estructura mediante aditivos, es necesario caracterizar por separado a los aditivos utilizados para su posterior comparación con la caracterización realizada a recubrimientos y polvos de sílice modificados. En la Fig. 15 se muestra el difractograma de ácido bórico que fue secado a 130° C, no se realizó ningún tratamiento térmico ya que funde a 185° C (puro) acompañado de una descomposición como ya se mostró anteriormente en las propiedades de éste ácido. El ácido bórico usado en este estudio funde entre 170 y 180 ° C debido a la pureza del reactivo. De la figura se observan picos principales a 15° y 28° en la escala 2θ .

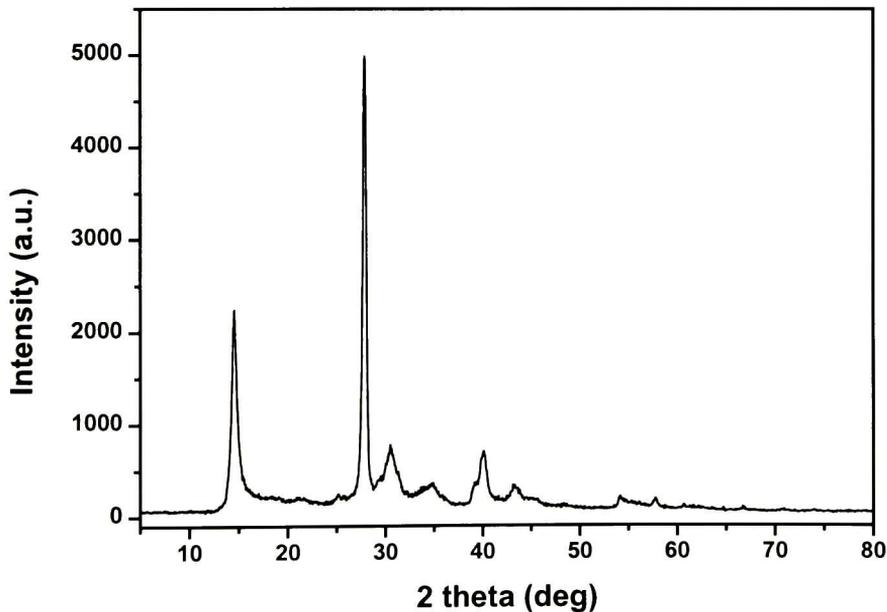


Fig. 15 Difractograma del reactivo ácido bórico.

Los resultados de difracción para el hidróxido de aluminio tratado a las mismas temperaturas que los recubrimientos y polvos, se muestran en la Fig. 16. observándose los picos característicos de la bohemita (AlOOH) en 14° , 38.5° , 57.5° , 59° , 63° y 71° , y bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$) en 18° , 21.5° , 28° , 36.5° , 39° y 40° para todas las temperaturas de tratamiento; lo que concuerda con la literatura para la obtención de α -alumina ⁽³⁷⁾ a partir de sales de aluminio.

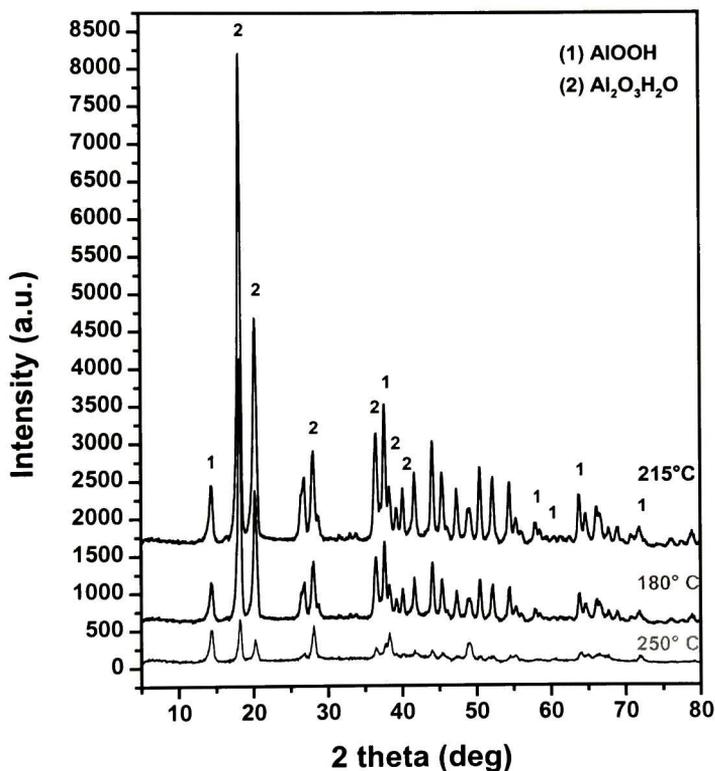


Fig. 16 Difractograma del reactivo hidróxido de aluminio.

Se analizó también en polvo la solución precursora de SiO_2 (OPTACOL) y la solución de sílice sin aditivo con secado a 100°C y sinterizado a las temperaturas ya mencionadas obteniéndose las bandas características de sílice en todos los casos (Fig. 17 y 18).

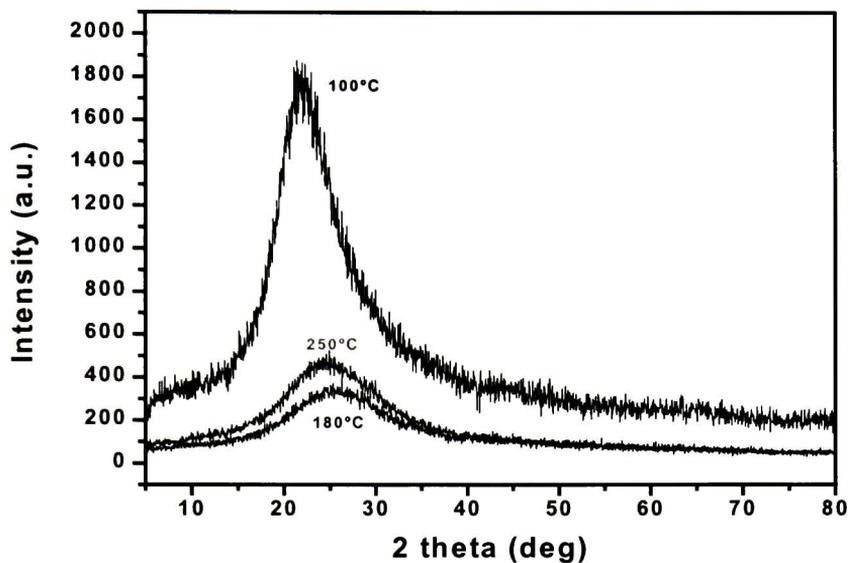


Fig. 17 Difractograma de solución Optacol (sílice coloidal) con la presencia de sílice amorfa.

En la Fig. 17 se muestran patrones de difracción para el OPTACOL secado a 100°C y posteriormente sinterizado a 180° y 250° C, las bandas características se centran en diferentes posiciones en la escala 2θ, de acuerdo con la temperatura de tratamiento. Para 100 ° C la banda se centra en 21.8° en la escala 2θ, para 180 y 250 ° C la banda se centra en 25.7 Y 25.05 respectivamente. Se observa entonces un desplazamiento de la banda de izquierda a derecha a medida que se incrementa la temperatura. La banda a 100 ° C es semejante a la reportada por M.G. Garnica-Romo y col.⁽³⁸⁾ Estos autores en muestras preparadas por el proceso sol-gel, estudiaron el efecto de la composición de las soluciones precursoras, de la concentración de plata y de la temperatura de cristalización en la fase cristobalita. Al tratar muestras sin plata a 500° C observaron una banda amplia centrada alrededor de 23° que se desplazaba a 21° en la escala 2θ y se volvía más estrecha al tratar otra muestra de la misma composición a 800 ° C. Este cambio lo atribuyeron a un mejoramiento del orden estructural de corto alcance con ciertas componentes estructurales de la cristobalita. En el presente trabajo el cambio ocurre en dirección contraria, presentándose posteriormente bandas características de la sílice amorfa estable al tratar las muestras a 180 y 250 ° C. El corrimiento hacia ángulos mayores correspondiente a la sílice amorfa, indica una disminución en la distancia interplanar o interatómica. Se debe recordar que , en principio, en materiales

amorfos no existen planos atómicos, pero debido a que el enlace del SiO₂ es covalente, existe un ordenamiento atómico a corto alcance, formando agregados pequeños con una estructura poco ordenada. En otros materiales, como el carbón, se han observado corrimientos en las bandas de difracción amorfas y estas han sido asociadas a una disminución en la distancia interplanar. Este corrimiento tiene asociado un aumento en el tamaño de partícula. Otra posible interpretación del corrimiento de la banda de difracción es el relajamiento de esfuerzos (esfuerzos intrínsecos de expansión).

Para la formulación empleada en la producción de recubrimientos también se observa un mejoramiento en el orden estructural de corto alcance a ángulos menores para todas las temperaturas de tratamiento, como se observa en la Fig. 18. No se observa ningún corrimiento hacia la derecha en las bandas con el incremento de temperatura.

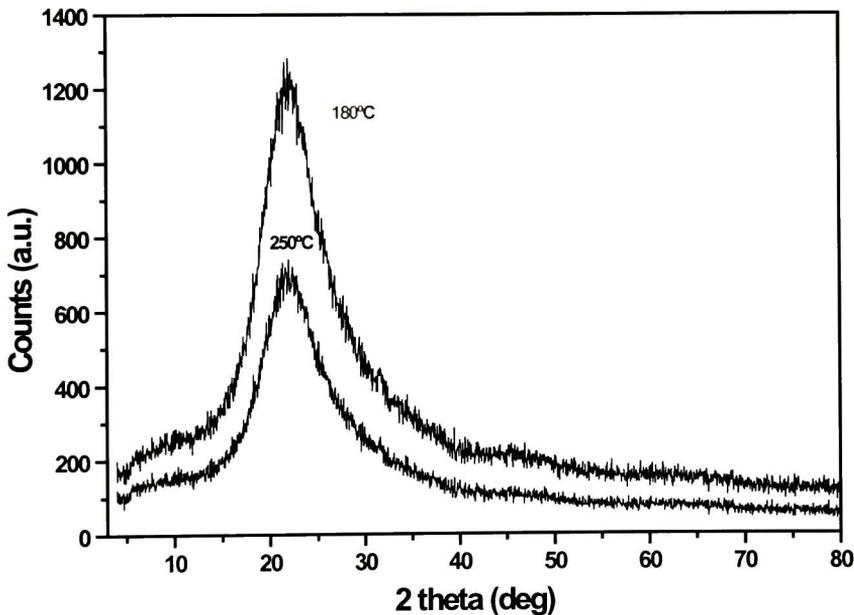


Fig. 18 Difractograma de solución de sílice sin aditivos con la presencia de sílice amorfa.

Con la adición de pequeñas cantidades de Al(OH)₃ (Fig. 19) y de ácido bórico (Fig. 20) se observa el efecto característico de corrimiento de las bandas hacia ángulos mayores en la escala 2θ, incluso a las menores temperaturas. De nuevo, el corrimiento de la señal hacia mayores ángulos se explica como un efecto característico del crecimiento en el tamaño de partícula, según se reporta en la literatura.

El pH de la solución se sitúa entre 11.5 y 12.0 y de acuerdo con datos de la literatura⁽¹⁴⁾ a los pH's para la formulación en estudio, la principal especie presente es un disilicato, $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. De acuerdo con investigaciones realizadas, Main⁽³⁹⁾ concluyó que para la relación $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 2.0 a 4.0 que se está manejando, se presentan agregados coloidales hidroxilados superficialmente, junto con las especies silicato mencionadas. Por otro lado, de acuerdo como se menciona en las secciones 3.9 y 3.10, el ácido bórico y el hidróxido de aluminio se hidrolizan en función del pH, dando especies complejas hidroxiladas a altos valores de pH. Estas especies están cargadas de manera negativa, entonces en el sistema estudiado, es difícil que haya atracción o adsorción electrostática (no específica) en la doble capa entre estas especies y las especies hidroxiladas del silicio. Es bastante probable que la formación de aglomerados de sílice y por tanto, la formación de enlaces SiOSi se vea favorecida por algún tipo de interacción específica entre las especies con formación de algún tipo de enlace fuerte (véase en anexo la explicación de la doble capa eléctrica). La formación de aglomerados entre las especies hidroxiladas se ve favorecida también por un incremento de la temperatura, suministrando de esta manera la energía necesaria para la formación de los enlaces SiOSi, como se muestra en la deshidratación de polvos sin el uso de aditivos.

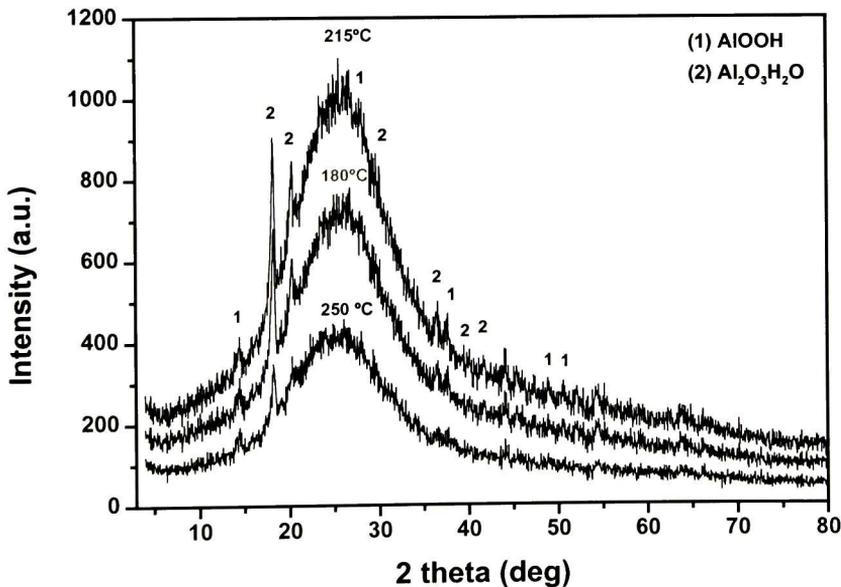


Fig. 19 Difractograma de solución de sílice con hidróxido de aluminio como aditivo.

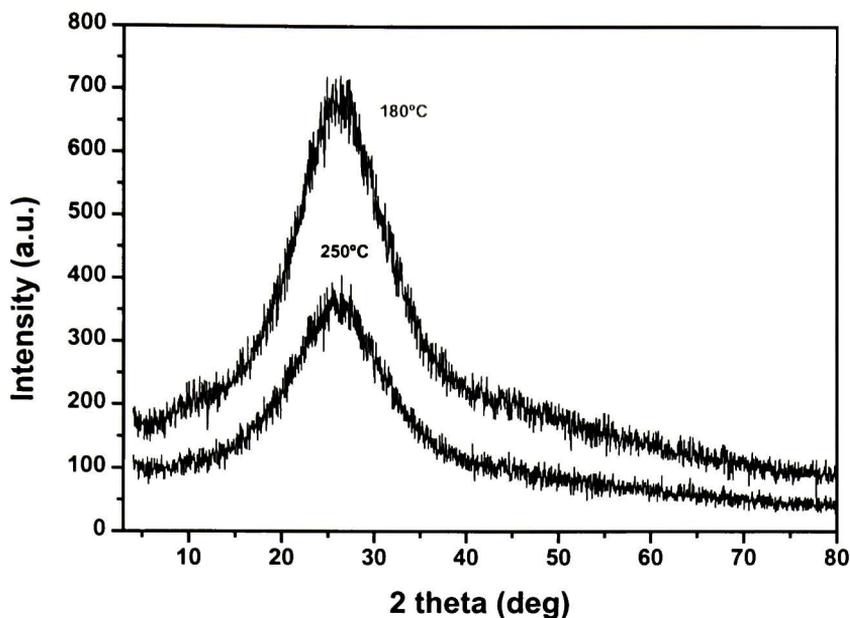


Fig. 20 Difractograma de solución de sílice con ácido bórico como aditivo con la presencia de sílice amorfa.

Adicionalmente en la solución de sílice con hidróxido de aluminio se presentan picos características de bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$) y de bohemita (AlOOH). Para la bayerita se observan dos picos principales entre 18 y 20° en la escala 2θ y otros picos secundarios cerca de 40, 45, 54 y 63° respectivamente. Para la bohemita se observan dos picos característicos alrededor de 15°.

Los resultados de difracción por rayos X en recubrimientos utilizando las soluciones con ácido bórico e hidróxido de aluminio, tratados a 180, 215 y 250° C, se muestran en las Figs. 21 y 22. Como el recubrimiento se realizó sobre cobre como sustrato, se tiene señal de cobre metálico con una estructura fcc y una amplia banda de sílice amorfa que se extiende desde unos 5° hasta unos 25° en la escala 2θ .

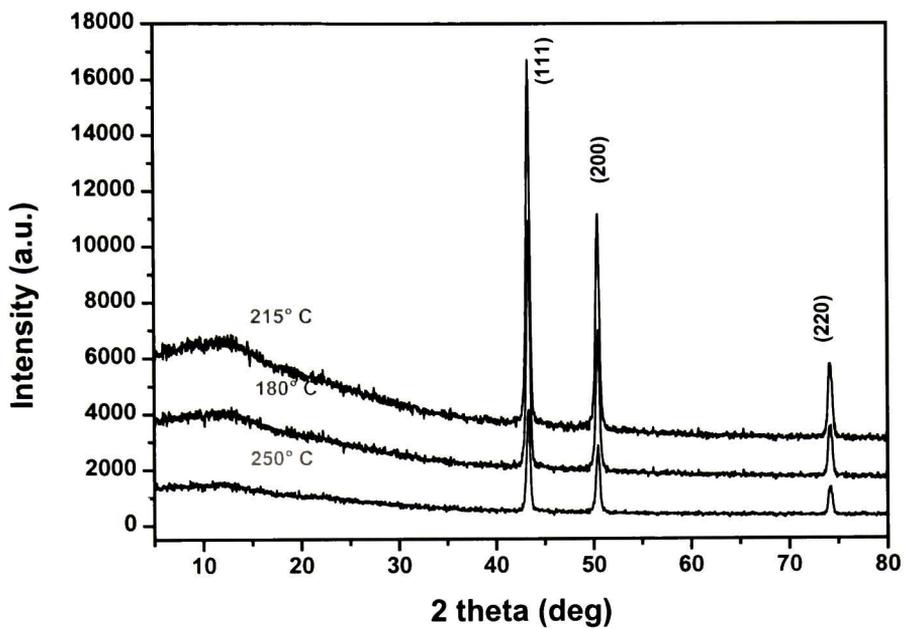


Fig. 21 Difractograma de sílice con hidróxido de aluminio sobre cobre metálico

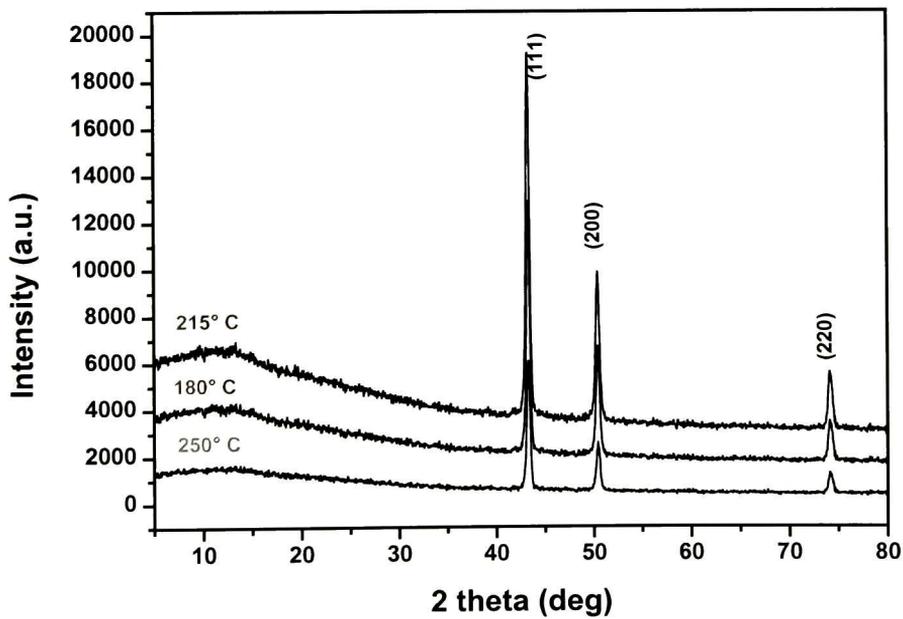


Fig. 22 Difractograma de sílice con ácido bórico sobre cobre metálico

5.2 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DE RECUBRIMIENTOS

Con el propósito de determinar la formación de enlaces fuertes, entre las partículas de sílice, que impidieran la degradación del recubrimiento, se realizaron pruebas de solubilidad. Las pruebas se realizaron recubriendo vidrios portaobjetos con la formulación establecida y tratándolos a temperaturas de 100, 120, 140, 160, 180, 200 y 220° C para observar en que temperatura había menos absorción de agua y por tanto menos solubilidad o desprendimiento del recubrimiento. La solubilidad se determinó colocando el recubrimiento como se describe arriba y determinando la pérdida en peso. Las pruebas de solubilidad pudieron realizarse a partir de la temperatura de 140 °C. A las menores temperaturas el recubrimiento se desprendía y se hacía polvo al secarlo. De acuerdo con la teoría es obvio que se necesita cierta energía de activación para realizar la reacción de polimerización o condensación, que implica la formación de enlaces de SiOSi, y que una vez realizada esta se obtiene una estructura estable. Los resultados de solubilidad se muestran en la Tabla 5.1.

TIEMPO DE AGITACION (MIN.)

	30	60	90
TRATAMIENTO TERMICO (°C)	PERDIDA DE PESO (%)		
100	POLVO	POLVO	POLVO
140	0.0047	POLVO	POLVO
160	0.017	0.037	0.00

Tabla 5.1 Solubilidad del recubrimiento.

Los mejores resultados fueron obtenidos para la temperatura de 160 ° C. Se observa cierto desprendimiento, posiblemente superficial, a 60 min. de agitación; pero no continúa para 90 min. No se realizaron mediciones a mayores temperaturas debido a la nula solubilidad a 160 ° C ya que la absorción de agua es imperceptible. Con estos resultados se sabe entonces que existe una temperatura mínima para la formación de enlaces SiOSi. Lo anterior se confirma por los resultados de rayos X y de calorimetría diferencial de barrido, DSC. Estos últimos se presentan enseguida.

5.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Como se explicó arriba, mediante esta técnica es posible detectar desprendimiento de agua, puntos de fusión, cambios químicos, etc., que ocurren durante el tratamiento térmico de una muestra cualquiera. En las Figs. 23 y 24 se presentan los resultados de DSC de los materiales en solución que son la base para la formulación empleada en la obtención de recubrimientos.

En la Fig. 23 se observa que el meta silicato presenta 3 picos por debajo de la línea de 0 mW, lo que indica que la muestra sufre cambios endotérmicos. Los picos se sitúan aproximadamente entre 100 y 125° C y se asocian en primera instancia a la pérdida de agua tanto intersticial como de cristalización ⁽⁴⁰⁾. Puesto que los materiales ya recubiertos no serán sometidos a temperaturas mayores de 400° C, solo se hizo el tratamiento térmico del material a esta temperatura máxima.

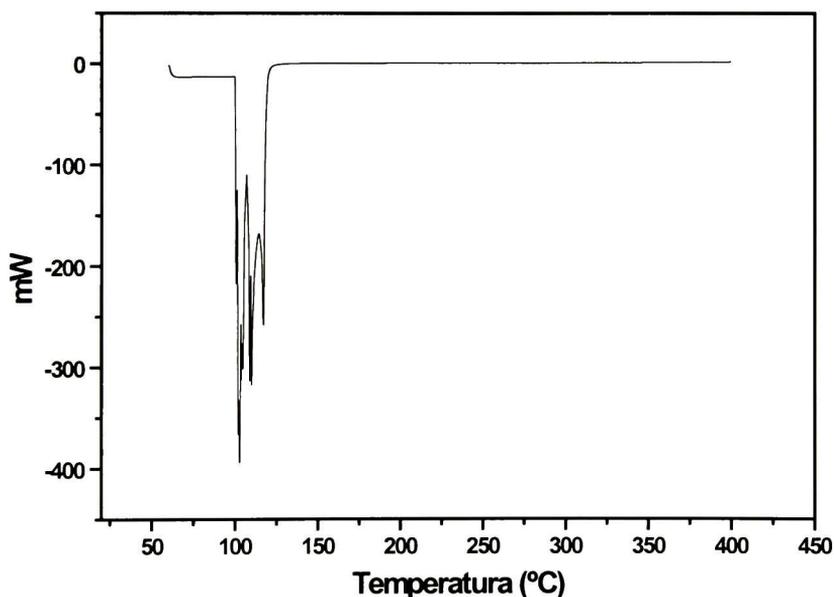


Fig. 23 Diagrama DSC del meta silicato de sodio.

El espectro obtenido para el caso del optacol se muestra en la Fig. 24. Esta solución presenta un pico principal en torno a 150° C y un pico secundario que se confunde con el

principal situado alrededor de 130° C. El pico principal se atribuye a la formación de enlaces SiOSi. Al principio, la suspensión de sílice coloidal se encuentra estabilizada por la repulsión debida a las altas cargas negativas que se desarrollan sobre la superficie de las partículas de SiO₂. Una vez que la evaporación del agua se lleva hasta un cierto grado, las partículas se aproximan tanto que hay una superposición de las dobles capas eléctricas, resultando en que las fuerzas de atracción sean mayores que las de repulsión, lo que provoca la formación de los enlaces SiOSi con pérdida de agua.

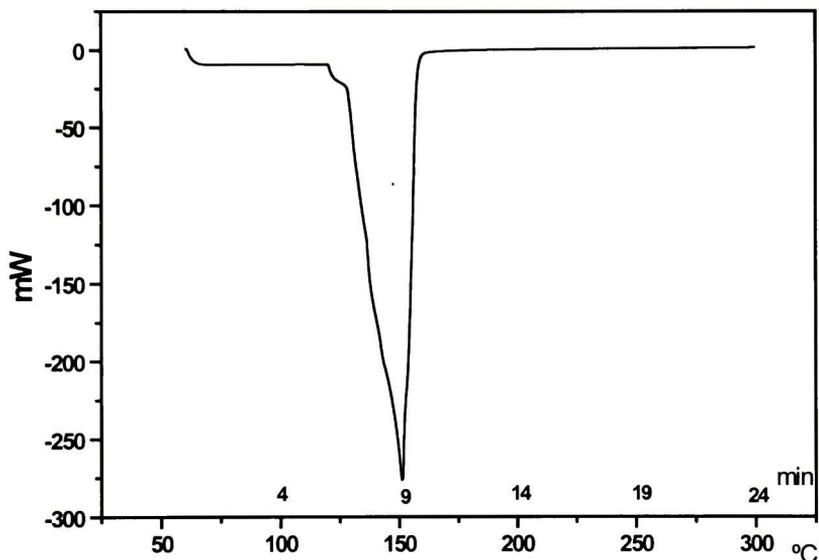


Fig. 24 Diagrama DSC del Optacol.

Algo similar sucede con la formulación a base de sílice coloidal, metasilicato de sodio e hidróxido de potasio, cuyos resultados se presentan en la Fig. 25.

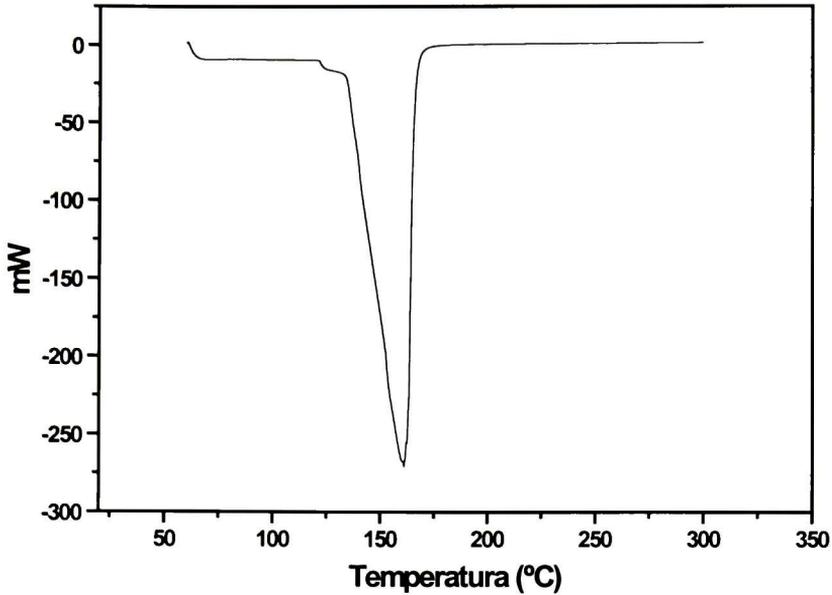


Fig. 25 Diagrama DSC de la solución de sílice

Al parecer para todos los casos, a medida que se incrementa el número de oxígenos puente (aquellos enlazados por medio de un catión Na^+ o K^+), la formación de enlaces SiOSi requiere de mayor energía. Esto queda claramente manifiesto cuando se observa el ΔH y la energía de activación, E_A para estos materiales, como se aprecia en la Tabla 5.2, donde la cantidad de oxígenos puente es mayor en el caso de la solución de sílice (formulación empleada en la elaboración de recubrimientos) que en la solución de Optacol.

Tabla 5.2 Cinética de precursores.

	E_A (kJ / mol)	ΔH (J/g)
Meta silicato	103.62 ± 8.16	-1128.79
Optacol	169.19 ± 20.43	-1180.48
Solución sílice	201.16 ± 6.12	-1398.70

ESPECTROS DE POLVOS

El espectro del polvo preparado a partir de la misma solución, muestra un pico que se extiende desde 100° hasta alrededor de 170° C (Fig. 26). Estos picos, como se señaló arriba corresponden a la evaporación del agua, y formación de enlaces SiOSi.

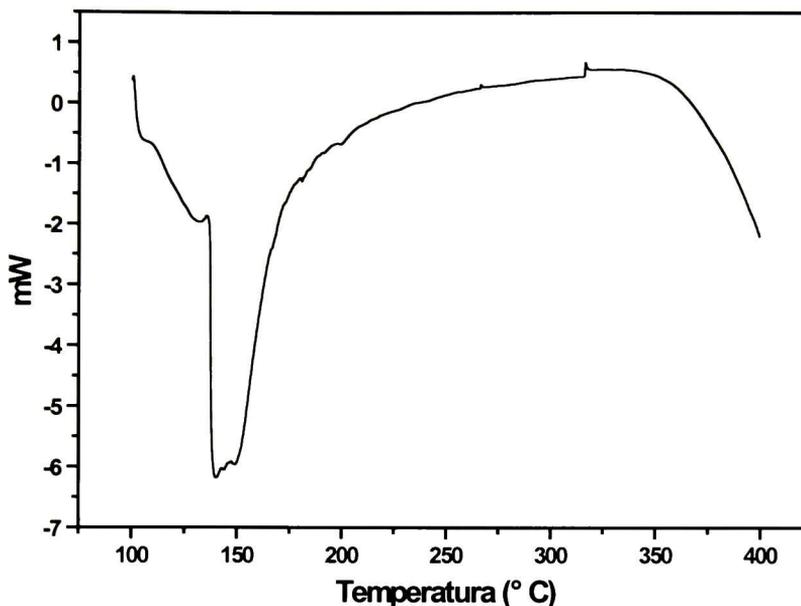


Fig. 26 Diagrama DSC del polvo de sílice sin aditivos.

Los resultados de DSC para polvos de ácido bórico y polvos de sílice con la adición de una pequeña concentración de ácido bórico se muestran en la Fig. 27 y 28 respectivamente. Para el ácido bórico se demostró de manera experimental que funde entre 170 y 180 °C, lo que se realiza con la absorción de una cierta cantidad de energía, que aparece en la forma de un pico a 175 °C en la Fig. 27. El espectro del ácido bórico se tomó con un equipo diferente, PERKIN-ELMER DSC 6, por eso aparece invertido en la figura, los diagramas que presentan escalas negativas de mW se realizaron en un DSC821e/200 Mettler Toledo. Se observa también un pico que se extiende desde 82 hasta 150 °C y que explica la deshidratación por etapas de este compuesto, sección 3.9, antes de deshidratarse por completo y fundir⁽²⁸⁾.

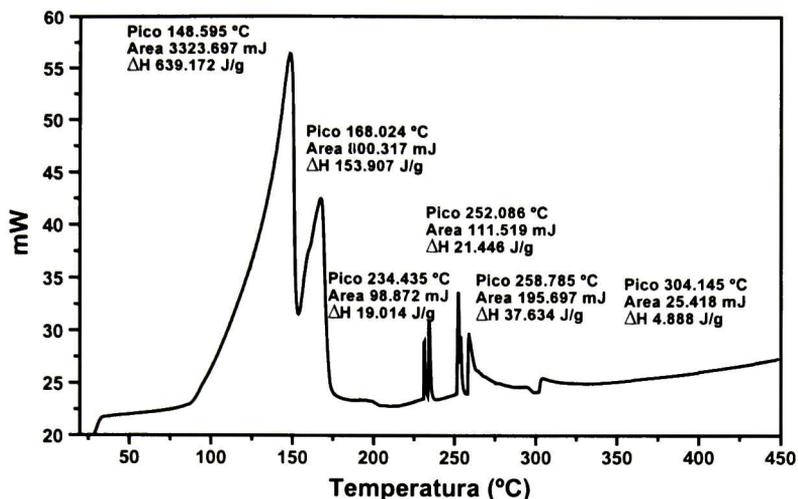


Fig. 27 Diagrama DSC del aditivo ácido bórico.

Para la solución con ácido bórico, los resultados de DSC se observan en la Fig. 28. El pequeño escalón observado entre 100 y 105°C se relaciona con la pérdida de agua residual atrapada entre los poros del material. A 145 y 155°C aparecen dos picos, que corresponden el primero a la deshidratación del ácido bórico y el segundo a la formación de enlaces y SiOSi ya que es bastante energético. El pico que se observa a 165°C se debe muy probablemente a la fusión del ácido bórico o mejor del óxido formado.

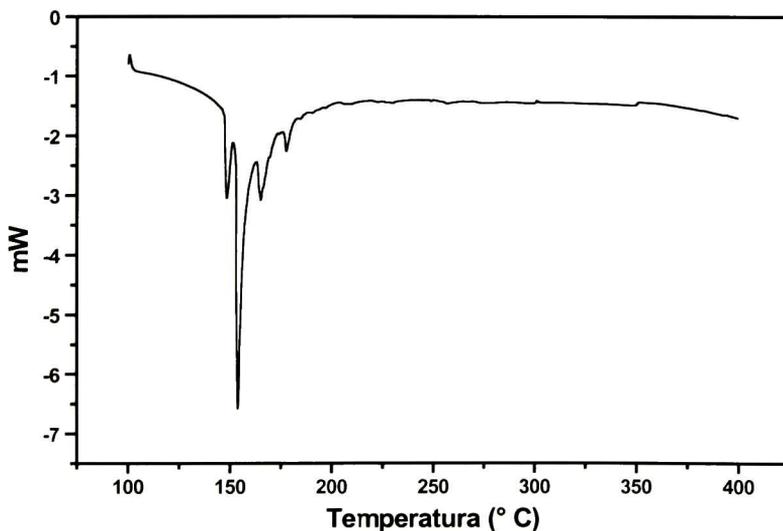


Fig. 28 Diagrama DSC del polvo de sílice con ácido bórico como aditivo.

El espectro mostrado en la Fig. 29 corresponde al espectro del hidróxido de aluminio, donde se observa un pico centrado a unos 302° C y que corresponde, de acuerdo con la literatura a la pérdida de una molécula de agua y a la fusión del óxido residual. Cuando se adiciona una pequeña cantidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a la solución de sílice preparada, aparecen una serie de picos endotérmicos en el rango de 145 a 250°C que se observan en la Fig. 30. De alguna manera, las partícula del $\text{Al}(\text{OH})_3$ recubren la superficie de las partículas de SiO_2 actuando como puente y generando enlaces tipo silicato de SiOAl en la superficie de las partículas de SiO_2 , cuyos picos se sitúan a mayores temperaturas. El pico observado alrededor de 175° C corresponde a la formación de enlaces SiOSi . Nótese el desplazamiento de este pico con relación a la solución sin aditivos.

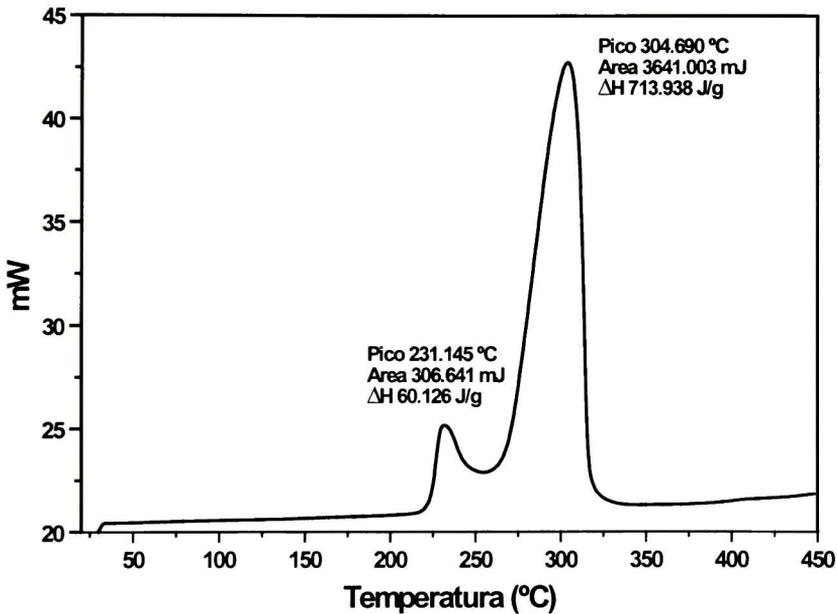


Fig. 29 Diagrama DSC del aditivo de hidróxido de aluminio.

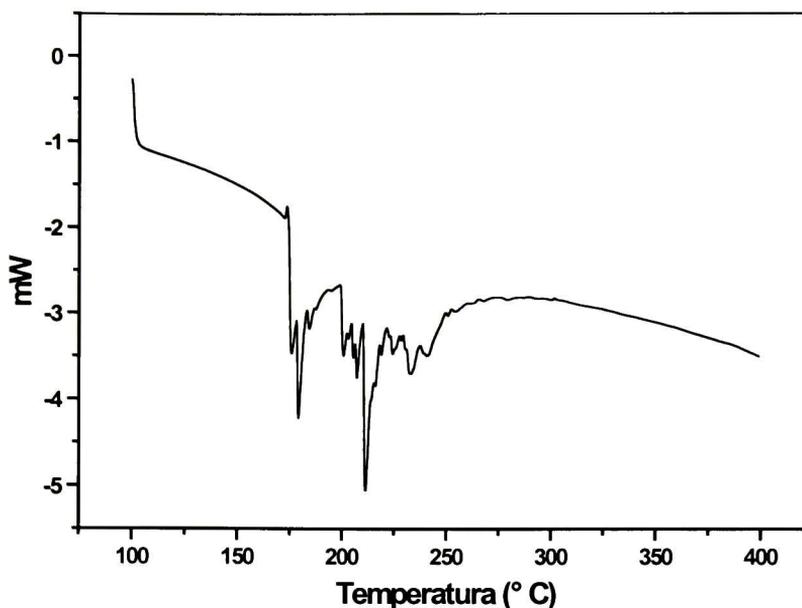


Fig. 30 Diagrama DSC del polvo de sílice con hidróxido de aluminio como aditivo.

5.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE RECUBRIMIENTOS.

Los resultados obtenidos usando esta técnica se muestran de la Fig. 31 a la 36 y en la Tabla 5.3. Como por experiencia se sabía que los compuestos solubles del recubrimiento se difunden hacia la superficie al pasar el tiempo dejando los poros del material abiertos, para efectos de comparación se procedió a preparar y observar por AFM muestras de recubrimientos sobre cobre sin disolución y con disolución de estos compuestos. De la Tabla 5.3, los recubrimientos con ácido bórico y tratados a 3 diferentes temperaturas muestran un efecto de disminución de la distancia promedio de valle a pico y de la rugosidad promedio, obteniéndose valores mínimos de 882 y 83 de estos parámetros para la máxima temperatura de 250° C. Este efecto es perfectamente visible a partir de las fotografías.

Por disolución con agua caliente de los compuestos solubles superficiales se lograron obtener distancias promedio de valle a pico y rugosidades promedio mucho menores para cada temperatura que con el uso de temperatura solamente. De esta manera se mejora la calidad de la superficie y se obtiene una menor interferencia del haz de luz utilizado en las

pruebas de reflexión. Esto se observó en muestras de recubrimientos sobre cobre pulido de 1x1”.

Ácido Bórico.

	Sin lixiviación		Con lixiviación	
	Distancia Valle-Pico (Å)	Rugosidad promedio (Å)	Distancia Valle-Pico (Å)	Rugosidad promedio (Å)
180° C	1420	219	500	53
215° C	1426	186	601	48
250° C	882	83	422	46

Tabla 5.3 Topografía de recubrimientos base sílice con ácido bórico como aditivo.

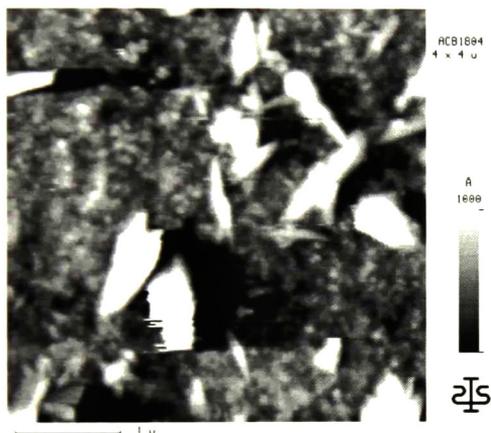


Fig. 31 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 180 ° C sin lixiviar.

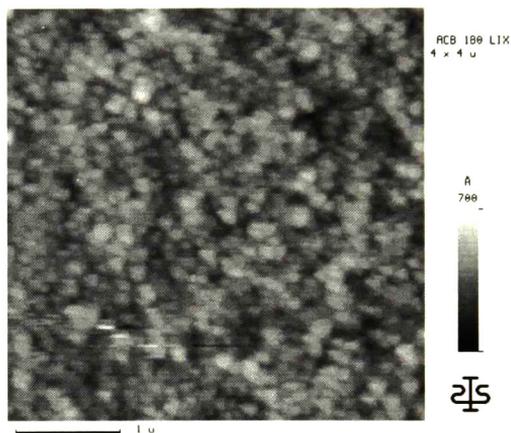


Fig. 32 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 180 ° C con lixiviación.

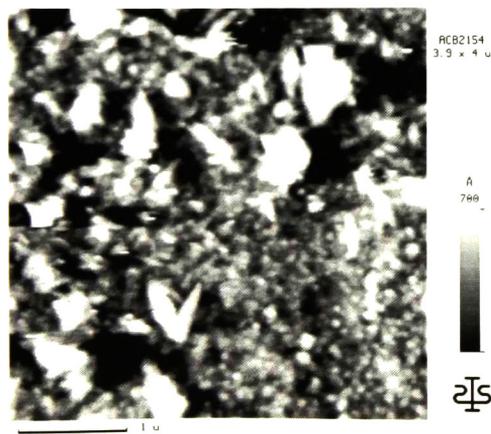


Fig. 33 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 215 ° C sin lixiviar.

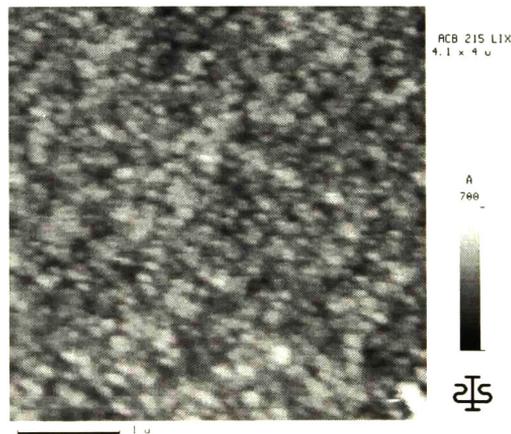


Fig. 34 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 215 ° C con lixiviación.

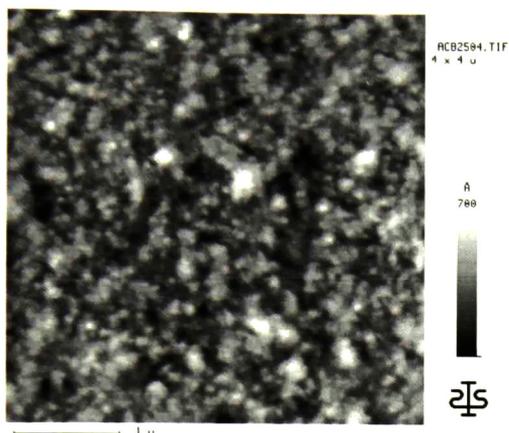


Fig. 35 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 250 °C sin lixiviar.

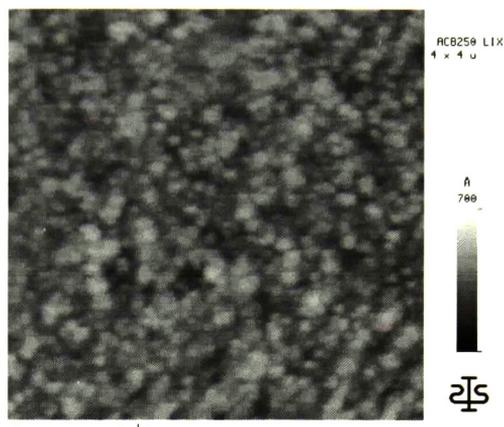


Fig. 36 Recubrimiento de sílice con ácido bórico a 250 °C con lixiviación.

Para los recubrimientos con hidróxido de aluminio, se observan menores distancias de valle a pico y rugosidades promedio tanto en muestras con disolución como en muestras sin disolución de compuestos. Esto se pone de manifiesto al observar la Tabla 5.4 y las Figs. 37 a la 42.

Hidróxido de Aluminio.

	Sin lixiviación		Con lixiviación	
	Distancia Valle-Pico (Å)	Rugosidad promedio (Å)	Distancia Valle-Pico (Å)	Rugosidad promedio (Å)
180 °C	632	46	553	36
215 °C	378	30	260	23
250 °C	255	27	386	39

Tabla 5.4 Topografía de recubrimientos base sílice con hidróxido de aluminio como aditivo.

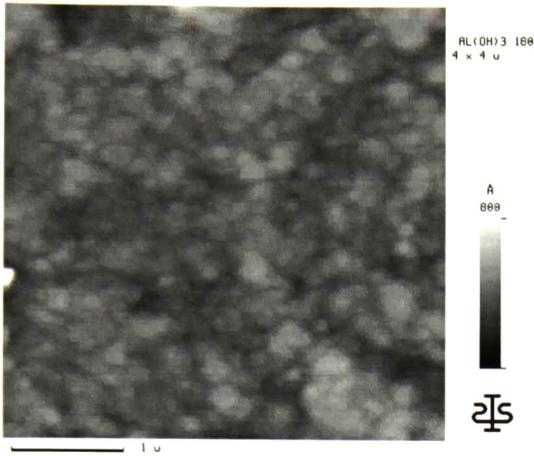


Fig. 37 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 180 ° C sin lixiviar.

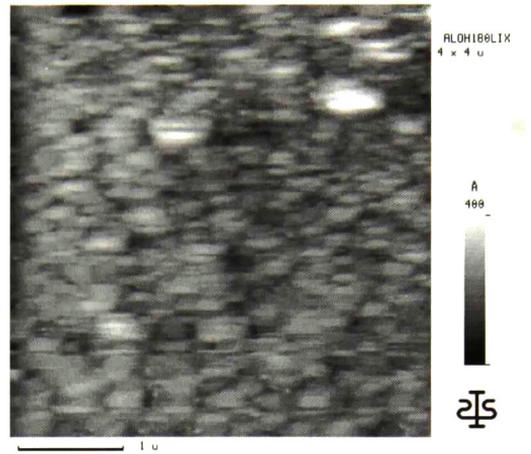


Fig. 38 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 180 ° C con lixiviación.

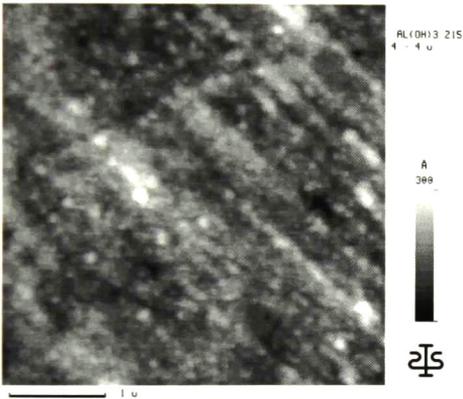


Fig. 39 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 215 ° C sin lixiviar.

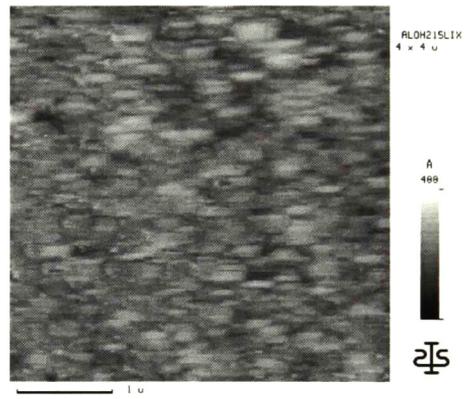


Fig. 40 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 215 ° C con lixiviación.

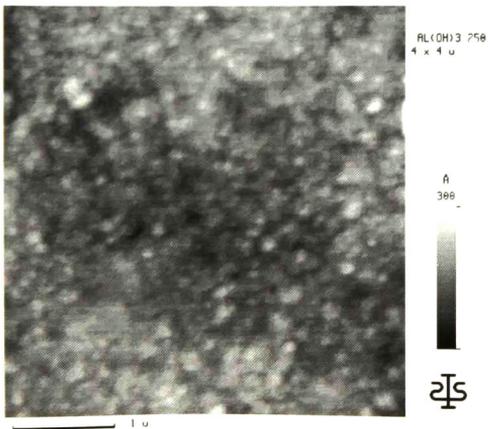


Fig. 41 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 250 ° C sin lixiviar.

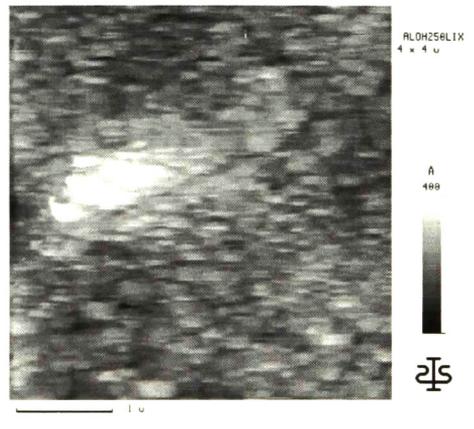


Fig. 42 Recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio a 250 ° C con lixiviación.

5.5 MICROSCOPIA ÓPTICA.

Los recubrimientos preparados con los diferentes aditivos y a las 3 temperaturas, preparados como se mencionó en el capítulo 4, se observaron al microscopio óptico y los resultados se muestran en las Figs. 43 a la 55. En la Fig. 43 se presenta un recubrimiento de sílice con aditivo de ácido bórico, secado a 100° C, este secado precede al sinterizado con la finalidad de eliminar el agua presente evitando que rompa el recubrimiento por calentamientos bruscos al formar vapores, los cuales serían atrapados dentro de la red provocando fractura al tratar de salir. En la Fig. 44 se tiene un acercamiento del recubrimiento y se puede constatar que el recubrimiento deja zonas vacías muy pequeñas que pudiesen permitir la difusión de oxígeno en primera instancia para formar los diferentes óxidos de cobre.

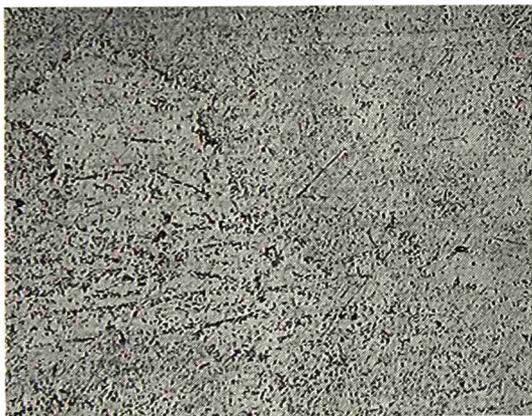


Fig. 43 Ácido bórico, secado a 100° C, 10x



Fig. 44 Ácido bórico, secado a 100° C, 50x

Para las muestras con ácido bórico a las diferentes temperaturas de sinterizado (Figs. 45 a la 47) se observa una evolución en la porosidad conforme se incrementa la temperatura de sinterizado. Se detecta una disminución del número y tamaño de poros observados con un aumento de 10x de donde se puede deducir que a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento se obtienen estructuras cada vez más cerradas.

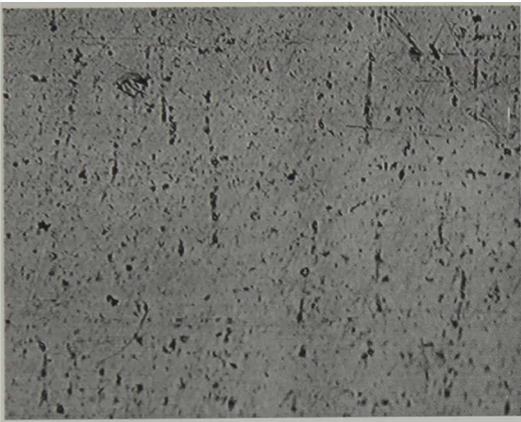


Fig. 45 Ácido bórico, sinterizado a 180° C, 10x



Fig. 46 Ácido bórico, sinterizado a 215° C, 10x

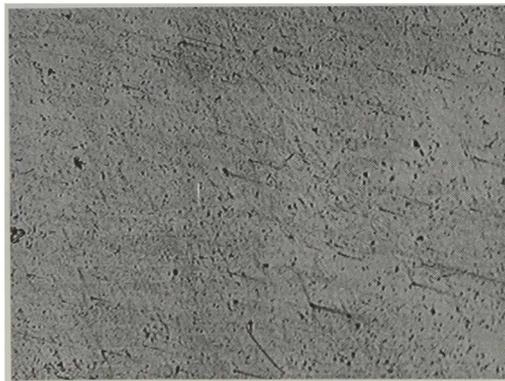


Fig. 47 Ácido bórico, sinterizado a 250° C, 10x

Cuando el tratamiento térmico de los recubrimientos se realiza por rampas de temperatura, se observa que resisten una cierta temperatura antes de que se fracturen en varios puntos, como se observa en las figuras 48 a la 50, favoreciendo esto último la oxidación por difusión de oxígeno a través de las fracturas. La temperatura y el tipo de fractura es diferente para cada aditivo, para el ácido bórico se sitúa alrededor de los 180° C

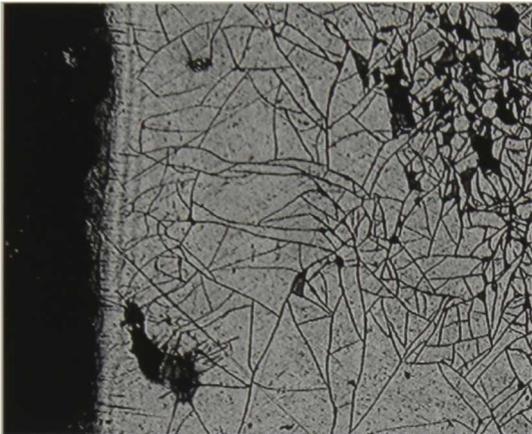


Fig. 48 Ácido bórico rampa de Temperatura, 5x

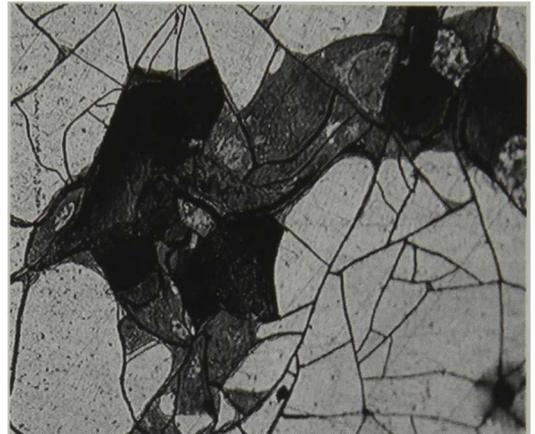


Fig.49 Ácido bórico rampa de Temperatura, 10x

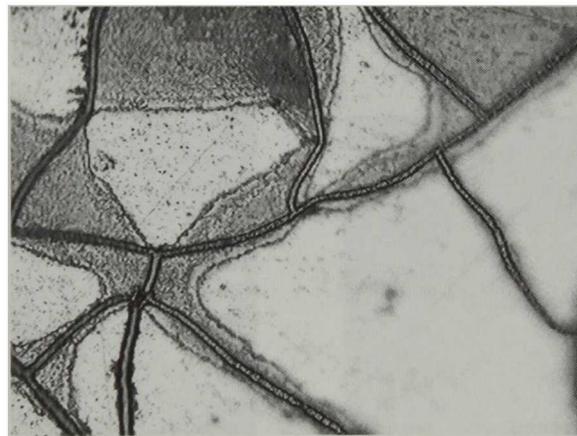


Fig. 50 Ácido bórico rampa de Temperatura, 50x

Por otra parte, se analizaron películas de sílice con hidróxido de aluminio observándose el mismo comportamiento que con ácido bórico, a continuación, en las Figs. 51 la 54 se presentan las microfotografías tomadas que ilustran el cierre y disminución de poros.



Fig. 51 Hidróxido de aluminio, secado a 100° C, 10x

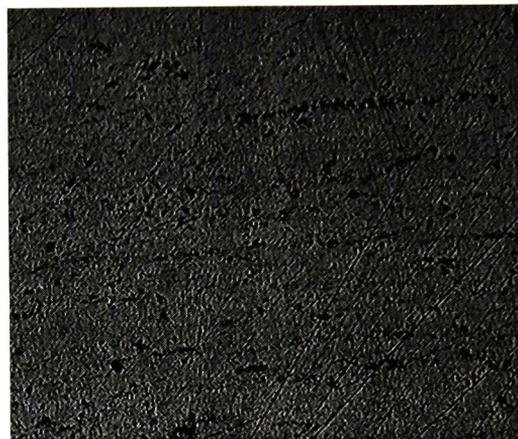


Fig. 52 Hidróxido de aluminio, sinterizado a 180° C, 10x



Fig. 53 Hidróxido de aluminio, sinterizado a 215° C, 10x

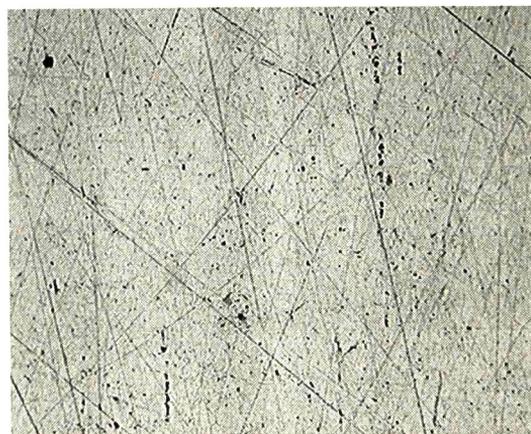


Fig. 54 Hidróxido de aluminio, sinterizado a 250° C, 10x

También con rampa de temperatura se observa el mismo efecto que con ácido bórico. El tipo de fractura se observa en las Figs. 55 y 56 las que se presentaron alrededor de 270° C.

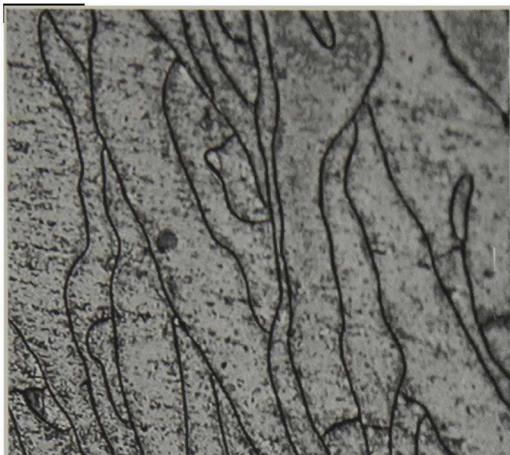


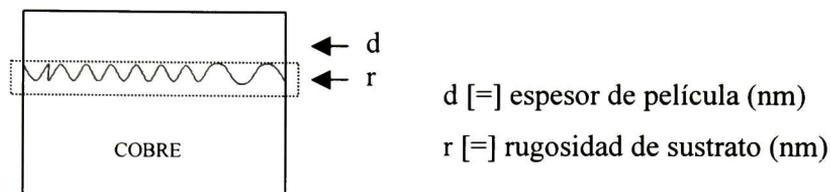
Fig. 55 Hidróxido de aluminio, rampa de Temperatura, 10x



Fig. 56 Hidróxido de aluminio, rampa de Temperatura, 50x

5.6 REFLEXIÓN – TRANSMISIÓN.

En esta técnica se pueden tomar medidas tanto de reflexión como de transmisión, con las cuales nos da información de espesores de película, rugosidades, etc., en este caso se realizó únicamente mediciones de reflexión considerando que el sustrato es de cobre, el cual no permite la transmisión del haz, aunado a esto se tiene un acabado espejo en la superficie del sustrato por lo que existe una reflexión especular. La rugosidad del sustrato se obtiene por el Modelo de Medio Efectivo.



Así la rugosidad calculada por este método se encuentra entre 7 y 34 nm, el cual fue considerado como pulido acabado espejo considerando que el tamaño de partícula de la alumina empleada en la etapa final del pulido es de 50 nm y que el laser reflejado sobre la superficie muestra un punto de reflexión especular.

En la siguiente tabla se presentan algunos resultados de espesores.

	Ácido Bórico		Hidróxido de Aluminio	
	d (nm)	r (nm)	d (nm)	r (nm)
180°C	1286	15.7	1433	34.2
215°C	1777	7.1	1294	25.8
250°C	1271	14.3	1667	13.3

Tabla 5.5 Espesores de los recubrimientos sobre cobre.

En la Fig. 57 se presenta el patrón de reflexión para el sustrato de cobre sin ningún tipo de recubrimiento. Los recubrimientos presentaron espesores mayores a 1.2 μm cabe mencionar que para poder calcular el espesor del recubrimiento, éste debe presentar un patrón de interferencia como se observan en las Figs. 58 y 59.

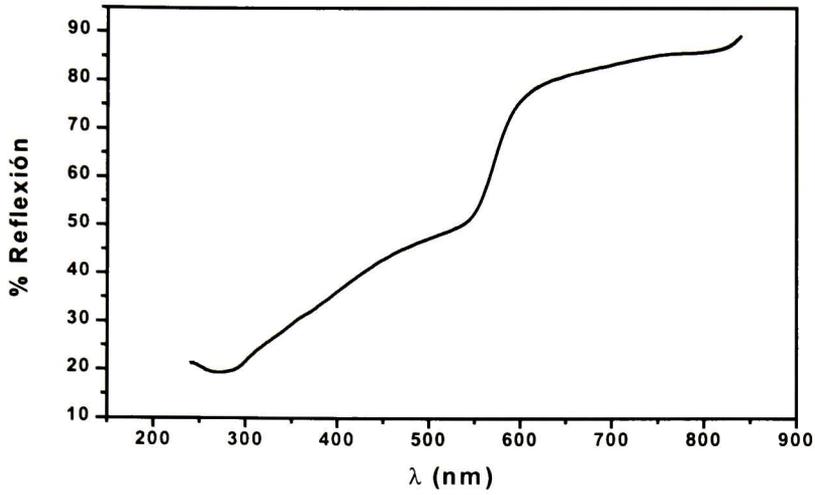


Fig. 57 Diagrama de % reflexión del sustrato de cobre

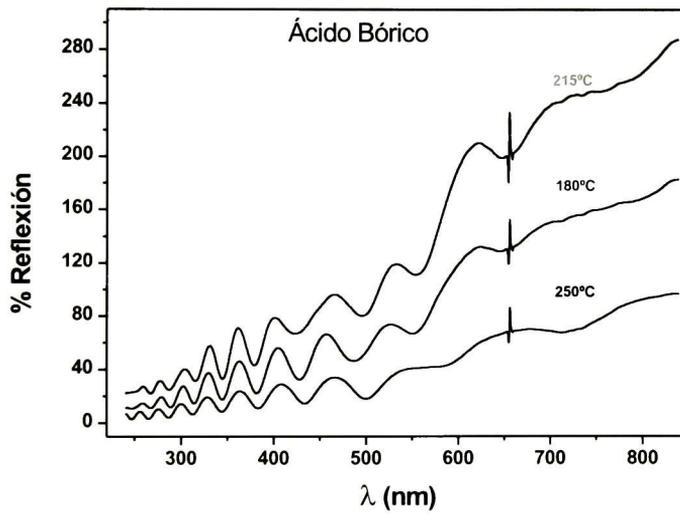


Fig. 58 Diagrama % reflexión del sustrato de cobre con recubrimiento de sílice con ácido bórico como aditivo.

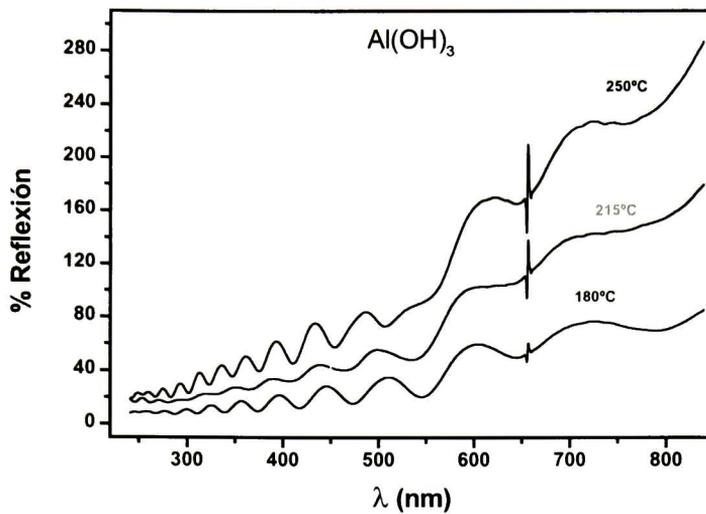


Fig. 59 Diagrama % reflexión del sustrato de cobre con recubrimiento de sílice con Hidróxido de aluminio como aditivo.

5.7 REFLECTANCIA.

En las pruebas realizadas utilizando un haz de láser durante tiempo prolongado permiten apreciar, de forma indirecta, la formación de óxidos metálicos sobre el cobre. Éste método se basa en el fenómeno físico de interferencia al igual que la técnica de reflexión-transmisión. El diagrama obtenido es resultado de procesos tanto de interferencia como absorción. Se observa absorción del láser debido a la formación de óxidos negros que no reflejan el haz, disminuye la potencia del láser reflejado. Debido a la reordenación de dicho óxido se observa el fenómeno de interferencia tanto constructiva como destructiva manifestada por la formación de máximos y mínimos de reflexión.

En la Fig. 60 se presenta el diagrama característico del cobre al ser inducido a la oxidación, se observa que la formación de máximos y mínimos varía de acuerdo a la temperatura de calentamiento y se puede observar con mayor detalle la formación de los mismos a bajas temperaturas de calentamiento.

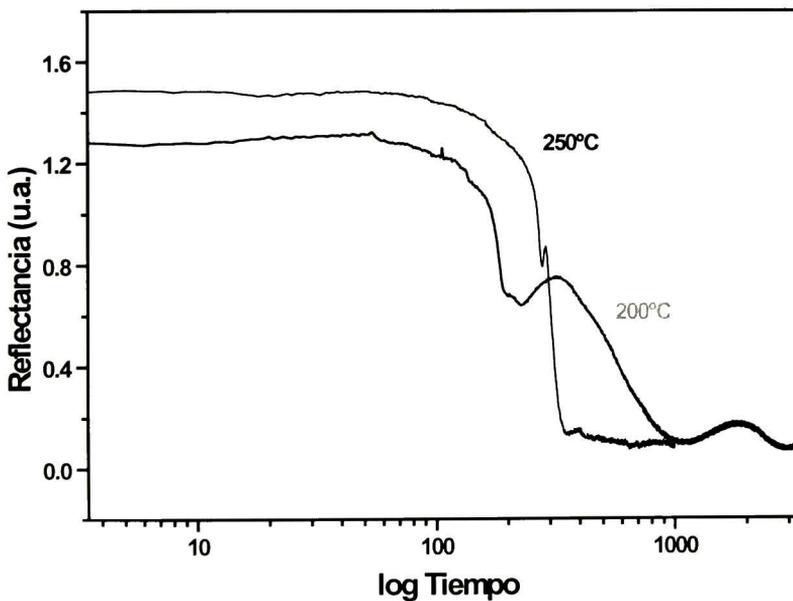


Fig. 60 Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre sin recubrimiento a temperatura constante.

En el caso de las placas de cobre recubiertas con la formulación de sílice se presentan dos tipos de comportamiento al variar las condiciones de corte de la placa para su recubrimiento. Por un lado se tienen placas con corte después de ser recubiertas, las que presentan un patrón de interferencia parecido al sustrato de cobre (Fig. 61); y por otra parte, aquellas que son cortadas antes de ser recubiertas y que no presentan dicho comportamiento (Fig. 62). Evaluando el estado de piezas factibles para ser recubiertas, se concluye que no se pueden cortar las piezas ya recubiertas debido a que se altera la adherencia del recubrimiento por efecto del corte y además la oxidación de comienza a dar por los bordes en la interfase metal-recubrimiento.

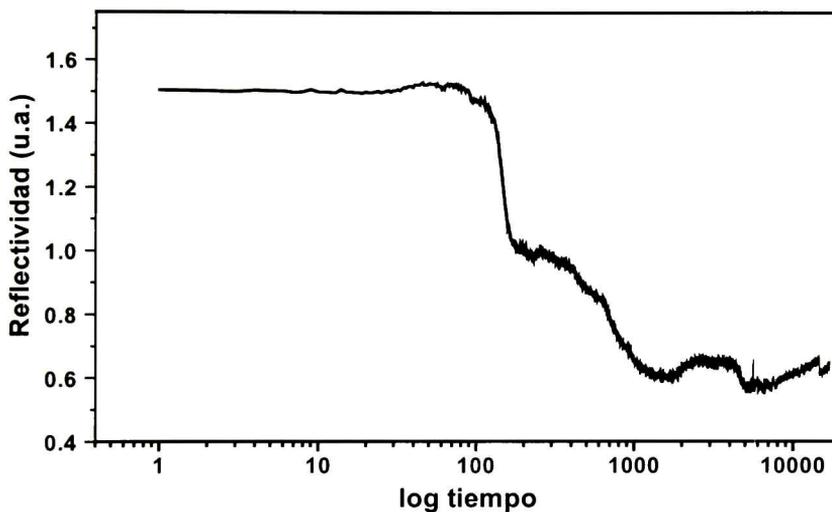


Fig. 61 Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice a temperatura constante.

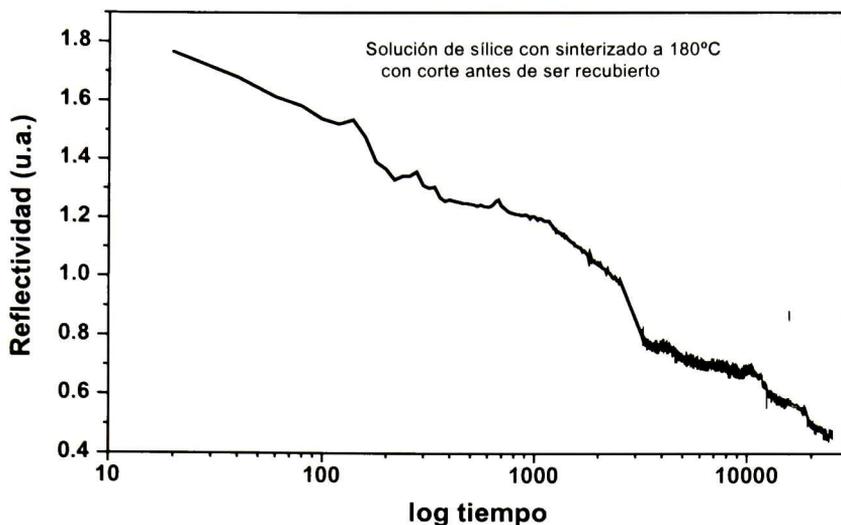


Fig. 62 Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice a temperatura constante.

Al mantener las placas recubiertas individualmente a un tratamiento térmico constante, no se observa cambio aparente pero al observar las fotografías de espectroscopia óptica se detectan múltiples fracturas tal y como se visualizan en la sección anterior; es por esto que no se obtienen los patrones de interferencia esperados. Mediante esta técnica se pudo determinar que a 270° C el recubrimiento de sílice con hidróxido de aluminio sufre dicha fractura (Fig.63) en tanto que en 180° C ocurre lo mismo para el recubrimiento base sílice con ácido bórico (Fig. 64). Debido a que no se obtuvieron los patrones de interferencia esperados, no es posible aplicar la segunda Ley de Fick para predecir el comportamiento a la oxidación del cobre recubierto con la formulación hecha a base de sílice coloidal. Sin embargo se puede ver que el recubrimiento con sílice y sílice con aditivos es bastante denso por lo que no permite que el cobre se oxide sin romper la capa de sílice.

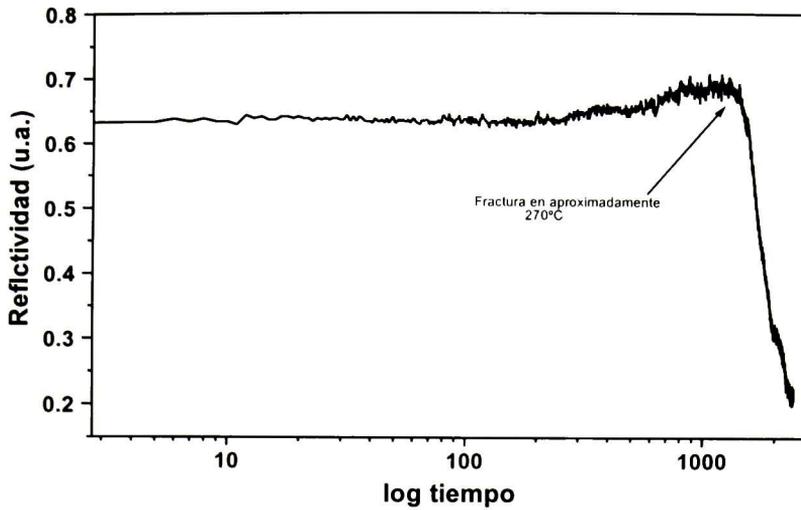


Fig. 63 Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice con hidróxido de aluminio como aditivo en rampa de temperatura así como la temperatura de fractura.

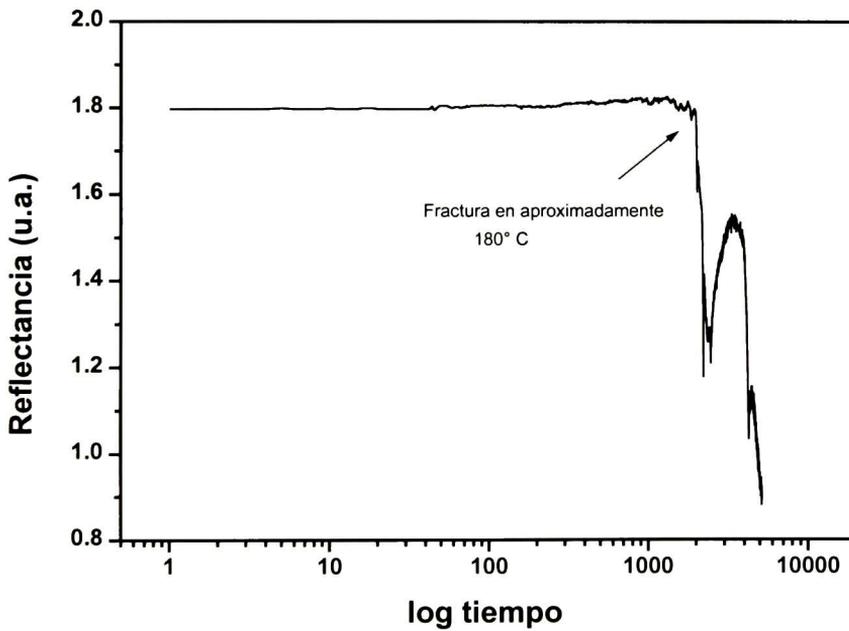


Fig. 64 Muestra el tipo de reflexión (interferencias constructivas y destructivas) de un sustrato de cobre recubierto de sílice con ácido bórico como aditivo en rampa de temperatura así como la temperatura de fractura.

CONCLUSIONES.

Se investigó una formulación a base de sílice coloidal para la obtención de recubrimientos cerámicos sobre sustratos de cobre y se encontró lo siguiente:

- ❖ El material del recubrimiento y por ende el recubrimiento mismo puede ser densificado realizando tratamientos térmicos a temperaturas entre 180° y 250° C.
- ❖ A bajas temperaturas se observó por Difracción de Rayos X un corrimiento de la banda de sílice probablemente debido a la disminución de la distancia interplanar de la misma.
- ❖ De acuerdo a los resultados de AFM y microscopia óptica, la red de sílice formada conserva una cierta porosidad debida a la salida de cationes no enlazados y que puede favorecer la entrada de oxígeno y de agua hacia el sustrato.
- ❖ El uso de aditivos promueve la formación de una estructura amorfa de SiO₂ con menos porosidad. En las pruebas de reflectividad se muestra que la difusión de oxígeno hacia el sustrato es muy baja.
- ❖ El uso de tratamientos térmicos con rampas de temperatura provoca fracturas en el recubrimiento.
- ❖ El tratamiento térmico a una temperatura sin rampa proporciona estructuras cerradas sin fracturas.
- ❖ Los recubrimientos obtenidos poseen una red más cerrada con respecto al proceso sol-gel convencional, lo cuál puede deberse al incremento en el espesor de los mismos al pasar de 0.5-0.8 μm a 1.2-1.7 μm en sol-gel inorgánico.

- ❖ En base a las pruebas realizadas en cuanto a aplicación, apariencia y rugosidad, se propone al $\text{Al}(\text{OH})_3$ como el aditivo factible para mejorar las características antes mencionadas.
- ❖ La incorporación de Ácido bórico produce estructuras densas y de baja porosidad además de una notable disminución en el tiempo de gelación (24 hrs.) por lo que se propone su aplicación para sinterizados rápidos y a baja temperatura.
- ❖ Las fracturas del Hidróxido de aluminio se observan a una temperatura de 270°C , esto probablemente se deba a que el aluminio pasa a formar parte de la red amorfa de SiO_2 acomodando cationes del ambiente para lograr la neutralidad eléctrica.
- ❖ La fractura del recubrimiento con Ácido bórico ocurre a 180°C . Esto posiblemente se deba a que el ácido, una vez fundido, pasa a formar parte de la red amorfa, acomodándose de tal manera que genera estructuras muy cerradas.
- ❖ No fue posible la aplicación del modelo de la Segunda Ley de Fick, debido a que el recubrimiento es realmente una barrera física y no permite el paso de especies oxidantes al sustrato.
- ❖ Los resultados han sido aplicados en recubrimiento de piezas artesanales de cobre y se ha observado que el recubrimiento resiste perfectamente al intemperismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) Milton Ohring; *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego California, 1991.
- 2) R. Glang, *Handbook of Thin Films Technology*, Ed. McGraw-Hill.
- 3) Sol-Gel composites. International Encyclopedia of Composites; Stuart M. Lee (Editor), VCH, New York No.5 1991, pp. 168-177.
- 4) Manual de Calidad de sílice coloidal, Opta-col; OPTA S.A.
- 5) R. Frickie and G.F. Hüttig; *Handbuch der Allgemeine Chemie*, Vol. 9, *Hydroxides and Oxyhydrate*, Akademische Verlag. Leipzign, 1937, pp. 146.
- 6) E. W. Washburn, *J. Am. Ceram. Soc.* **29**, 529 (1933) {discussion}
- 7) R. B. Sosman, *Ceram Bull.*, **43**, 213 (1964).
- 8) C. Frondel, *The system of Mineralogy of DANA*, 7th ed. Vol.# Silica Minerals, Wiley, New York, 1962.
- 9) R. B. Sosman, *The Phases of silica*, Rutgers University Press, New Brunswick, N. J. 1965.
- 10) O. W. Flörke, *Fortschr, Mineral.*, **35**, 35(1957).
- 11) C. Jeffrey-Brinker and Alan J. Hard; *Fundamental of Sol-Gel dip Coating*; *J. Phys. III France* **4**(1994)1231-1242, july 1994. Classification Physuc Abstracts 81.15
- 12) L. L. Hench and D. R. Ulrich, Eds. *Science of Ceramic Chemical Processing*; John Wiley and Sons, New York, 1986 pp. 237-246.
- 13) M. Buckley, and M. Greenblatt; *The Sol-Gel Preparation of Silica Gels*; *Journal of Chemical Education* Volume 71, Numbre 7, July 1994, pp.599-602.
- 14) Ralph K. Ileir; *The Chemestry of Silica*; A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York 1979.
- 15) V.K. LaMer and T. W. Healy *Rev. Pure Appl. Chem.* **13**, 112(1963)
- 16) S. Ray, S. Bandyopadhyay, D. Chalcravorty; *Sol-Gel Syntesis of Colloidal Silica using Coclohexane*; *Journal of Materials Science Letters* **15** (1996) pp. 1872-1874.
- 17) Lisa C. Klein; *Thin Film Process II*; Ed. John L. Vessen Card Warnerkern, Academic Press Inc. 1991.

- 18) Tadanori Hashimoto, Kanichi Komiya, and Hiroyuki Nasu; *Strengthening of Sol-gel derived SiO₂ Glass Fibers by Incorporating Colloidal Silica Particles*; Journal of Non-Crystalline Solids **143** (1992) 31-39.
- 19) Raymond Chang, *Química, Edición Breve*; McGraw-Hill, 1ª ed, en español, México 1991 pp. 362.
- 20) N. B. Pilling, and R. E. Bedworth, J. Inst. Metals **29**, 529 (1923).
- 21) F. W. Young Jr., J. V. Cathearth, and A. T. Gwathmey, Acta Metallogr. **4**, 145 (1956).
- 22) Jian Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan; *Oxidation and Protection in Copper and Copper Alloy Thin Films*; J. Appl. Phys. **70** (5), 1 September 1991.
- 23) M. Wautelet, and F. Hanus; *Thickness-depent Kinetics of Laser induced Oxidation of Thin Copper Films*; Appl. Phys. Lett **58** (13), 1 April 1991.
- 24) F. J. García-Rodríguez, F. Pérez-Robles, A. Manzano-Ramírez, Y. V. Vorobiev, and J. González-Hernández; *Oxigen Difusión in Silica Glass Prepared by the Sol-Gel Method*; Solid State Communications **111**(1999) 717-721.
- 25) J. J. Pérez-Bueno, R. Ramírez-B, Y. V. Vorobiev, F. Espinoza-Beltran, and J. González-Hernández, *Oxigen Difusión i silicon oxide films produced by different methods*, Aceptado para su publicación e Thin Solid Films.
- 26) F.A. Cotton, y G. Wilkinson *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, 2ª edición México, 1981, pp. 227, 279, 464
- 27) Ian S. Butler y John F. Harrod *Química Inorgánica, principios y aplicaciones*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana 1ª edición, Estado Unidos de Norteamérica, 1992 pp.300, 301
- 28) Gregory R. Choppin, *Química, ciencia de la material, la energía y el cambio*, Publicaciones Cultural, 6ª edición, México 1970, pp. 486-493
- 29) George S. Brady, *Manual de materials*, 1ª edición en español, Compañía Editorial Continental, S.A., México , 1965 pp.969-973
- 30) Salvador Guadalupe Castillón Sánchez, *Influência de Íons de Alumínio na Floculação do Sistema Hematita-Quartzo-Amido* Univerdades Federal de Minas Gerais, julho 1983,pp. 65, 66
- 31) Robert H. Perry y Cecil Chilton; *Manual del Ingeniero Químico*, 5ª edición, McGraw-Hill, México 1984.

- 32) Hobar H. Willard, Lynne L. Merritt Jr., John A. Dean y Frank A. Settle Jr.; *Métodos Instrumentales de Análisis*; Grupo Editorial Iberoamérica, México 1991, pp. 333, 749.
- 33) Gosse van der Plaats, *The practice of Thermal Analysis*, Mettler Toledo
- 34) Manual de Microscopio de Fuerza Atómica
- 35) Manual Microscopio Optico
- 36) John R. Reitz, Frederick J. Milford, y Robert W. Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Tercera edición, México 1986 pp. 438-442
- 37) H. Balmori, L. Carrasco, L. Leal, J. Reyes y G. Román, *Producción de alumina- α a partir de $AlCl_3$* , ARGOS Revista de Difusión Científica, Año I, No. 5, Enero-Febrero de 1994, Instituto Tecnológico de Saltillo, pp. 16-19.
- 38) M.G. Garnica-Romo y et al., J. Physics Chem. (Próximo por publicarse).
- 39) V. R. Main, J. Phys. Chem., **30**, 535 (1926).
- 40) John Dean, *Lange Manual de Química*, Tomo II, Sección 4; 13a. Edición; Ed. McGraw-Hill, México 1989, pp. 121
- 41) Antonio E. C. Peres, Elcío M. Coelho y Armando C. Araujo, *Flotação-Espessamento-Filtragem*, pp.
- 42) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surface*, New York, Interscience Publishers, 1967, 747 p.
- 43) Klassen, V.I.; Mokrossov, V.A. *An Introduction to the Theory of Flotation*, New York, Butterworths, 1963, 493 p.

ANEXO

TEORÍA DE LA DOBLE CAPA.

Uno de los modos de caracterizar una interfase es por la medida de adsorción. La adsorción se entiende como la concentración de una entidad química (iones o moléculas) en una interfase. Es una medida del exceso (positivo o negativo) de la entidad considerada en la región interfacial con relación a una de las fases. Usualmente se expresa en moles o moléculas adsorbidas por área de interfase. Es un fenómeno espontáneo y exotérmico.

Es común la clasificación de la adsorción, con base en la naturaleza de la interacción adsorbido/adsorbente, en adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción). De acuerdo con Adamson⁽³⁹⁾, Klasen y Mokrosov⁽⁴⁰⁾ esta clasificación es esencialmente relativa y no caracteriza la naturaleza real del fenómeno.

La adsorción física resulta de enlaces químicos secundarios o residuales (tipo enlace de van der Waals), se caracteriza por una baja energía de activación para la formación un enlaces y poca o ninguna acción de selección entre adsorbente y adsorbido y es posible también la formación de multicapas.

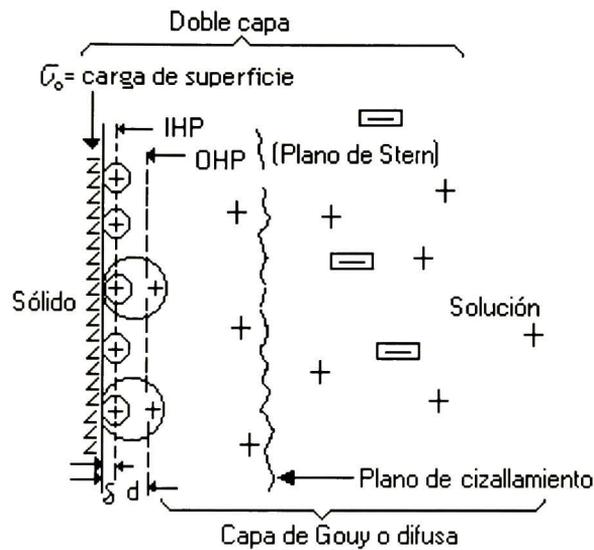
La adsorción química se debe a enlaces químicos primarios (por ejemplo, covalentes) entre adsorbente y adsorbido, existiendo selectividad y formándose compuestos de superficie. Una característica importante de los compuestos de superficie es que sus propiedades físicas y químicas muchas veces no coinciden con las propiedades de compuestos existentes en la química clásica. Cabe destacar también que apenas una capa puede ser quimisorbida.

La adsorción puede ser caracterizada con relación a la especificidad entre adsorbido y adsorbente. La adsorción no específica ocurre en repuesta a la atracción puramente electrostática (es rápida y rápidamente reversible y no puede invertir el signo de la carga original de adsorbente). En el caso de la adsorción específica, las contribuciones electrostáticas pueden ser irrelevantes y las especies adsorbidas específicamente pueden aumentar, reducir, anular o invertir la carga original del adsorbente. Es relativamente lenta e irreversible.

La carga eléctrica de los sólidos en una solución acuosa atrae una “atmósfera” de iones de carga contraria. Parte de la atmósfera es difusa y la carga de superficie junto con la carga difusa, constituyen la doble capa eléctrica.

En la doble capa eléctrica, ilustrada en la Fig. 66, se distinguen las siguientes zonas:

Una carga superficial (limitado o fijada a una superficie), una capa de Stern (constituida por los iones contrarios más próximos o en contacto con la superficie, responsables de la adsorción específica), la capa de Gouy o difusa (constituida de iones en fase acuosa próxima a la superficie, siguiendo la distribución de Boltzmann con relación a la distancia de superficie) y la fase líquida.



- co-ion
- ion contrario adsorbido esocíficamente
- ion contrario adsorbido no específicamente
- IHP Plano interno de Helmholtz
- OHP Plano externo de Helmholtz

Fig. 65 Estructura de la doble capa eléctrica.

La adsorción no específica en la capa de Gouy sigue, en una primera aproximación, la Teoría de Gouy – Chapman para una doble capa eléctrica. Así la concentración de iones contrario y co-iones cambian con la distancia al plano externo de Helmholtz siguiendo la ecuación:

$$C_{xi} = C_{bi} \exp (-Z_i F \Psi_x / RT) \quad (47)$$

Donde x = distancia a partir del plano externo de Helmholtz

C_{xi} = concentración de iones i , a una distancia x

C_{bi} = Concentración de iones i , en el interior de la solución (fase líquida)

Z_i = carga iónica de las especies i

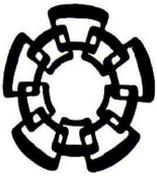
F = constante de Faraday (96500 coulombs/equivalente)

Ψ_x = potencial de una capa de Gouy a una distancia x

R = constante de los gases

T = temperatura absoluta.

La adsorción específica se debe a una variedad de energías de enlace y se describe mejor por una combinación de la isoterma de Lagmuir y la Teoría de la doble capa.



**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN
UNIDAD QUERETARO**

Santiago de Querétaro, Qro., 28 de septiembre del 2000.

*DR. FRANCISCO J. ESPINOZA BELTRÁN
COORDINADOR ACADÉMICO
CINVESTAV DEL IPN - UNIDAD QUERÉTARO
Presente,*

Los que suscriben integrantes de la Comisión nombrada para examinar el manuscrito de tesis titulado:

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS
COMPUESTOS ANTICORROSIVOS”**

Que presenta el candidato al Grado de Maestro en Ciencias Ing. María Luisa Mendoza López, reunidos para tal efecto, después de intercambiar opiniones manifestamos la aceptación a dicho trabajo, en virtud de que satisface los requerimientos señalados por las disposiciones reglamentarias. Señalamos también que se han hecho las correcciones que cada uno en particular consideramos pertinentes para su presentación.

**ATENTAMENTE
COMITÉ EXAMINADOR**

*DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES
ASESOR DE TESIS*

DR. JESÚS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

DR. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ

hm*

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO, DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APRUEBA LA TESIS QUE PRESENTA PARA SU EXAMEN FINAL DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE MATERIALES, LA INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL MARÍA LUISA MENDOZA LÓPEZ, EL DÍA 9 DE OCTUBRE DE DOS MIL.



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



DR. JESÚS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ



DR. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ.



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003788